

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Факультет естественных наук

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА**

**Часть 1
Химическая термодинамика**

Учебно-методическое пособие

Под общей редакцией
В. А. Рогова и В. Н. Пармона

Новосибирск
2013

ББК Г5я73-1
УДК 544(075)
П 691

Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: Учебно-методическое пособие / В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, С. С. Арзуманов и др.; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2013. Ч. 1. Химическая термодинамика. 237 с.

ISBN 978-5-4437-0163-9

Данная книга является первой из трёх частей расширенного учебно-методического пособия для проведения практических (лабораторных) работ по физической химии на третьих курсах классических университетов. Книга содержит описание типичных методов исследования, используемых в практикуме по физической химии и лабораторных работ, выполняемых в практикуме по курсу химической термодинамики.

Предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

Рецензент
канд. хим. наук А. Г. Окунев

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

© Новосибирский государственный
университет, 2013
© В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, С. С. Арзуманов,
А. Д. Грекова, Л. Н. Зеленина, М. В. Лузгин,
Т. П. Минюкова, Е. В. Пархомчук,
А. Г. Степанов, С. Н. Трухан, В. Е. Шаронов,
А. А. Шубин, 2013

ISBN 978-5-4437-0163-9

Предисловие

Настоящее пособие подготовлено на основе многолетнего опыта проведения практических работ по химической термодинамике и химической кинетике на кафедре физической химии факультета естественных наук Новосибирского национального исследовательского государственного университета. Основателем этого практикума был заведующий кафедрой физической химии НГУ профессор Елисей Сергеевич Рудаков, который руководил практикумом в течение 12 лет, начиная с 1961 года. Многие из поставленных тогда оригинальных лабораторных работ выполняются студентами и по настоящее время, хотя, безусловно, приборная база за прошедшее время кардинально изменилась, а число предлагаемых лабораторных работ многократно возросло.

Большой вклад в создание, поддержку и модификацию практикума внесли преподаватели и сотрудники кафедры: Антонов А. А., Арзуманов С. С., Афинеевская Т. В., Бутенко Ю. В., Волкова О. С., Воронцов А. В., Грекова А. Д., Грибов Е. Н., Дубовицкая В. П., Дребушак В. А., Зеленина Л. Н., Зудин В. Н., Иванченко В. А., Исмагилов З. Р., Калинкин П. Н., Кириллова Л. Н., Коваленко Г. А., Козлов Д. В., Козлова Е. А., Коновалов В. В., Кузнецова Л. Л., Кузнецов Ф. А. Ложкина Н. В., Лузгин М. В., Михайлов В. А., Максимчук Н. В., Минюкова Т. П., Музыкантов В. С., Лысова А. А., Пархомчук Е. В., Паукштис Е. А., Плюснин В. Ф., Савинов Е. Н., Райцимлинг А. М., Садыков В. А., Селицкая Н. Д., Селищев Д. С., Смирнов М. Ю., Сошников И. Е., Степанов А. Г., Талзи Е. П., Тормышев В. М., Трухан С. Н., Фilonенко Г. А., Халимская Л. М., Хасин А. А., Шаронов В. Е., Шубин А. А.

Наиболее заметные изменения в практикуме произошли в последние 10 лет. В эти годы осуществился переход от аналоговой регистрации данных к цифровой, все рабочие места были оснащены компьютерами и была проведена полная замена оборудования, на котором выполняются лабораторные работы.

В полном виде настоящее учебно-методическое пособие состоит из трёх частей и комплекта видеоматериалов.

В первой части пособия кратко описаны основные методы исследования, используемые в практикуме (кондуктометрия, потенциометрия, УФ- и ИК-спектроскопия, термический анализ, ЯМР и др.), а также приведены описания лабораторных работ по химиче-

ской термодинамике, которые сгруппированы по применяемым в них методам.

Во второй части пособия собраны описания лабораторных работ по химической кинетике. Работам предпосланы короткие выдержки из соответствующих разделов курса химической кинетики.

Лабораторные работы, описанные в третьей части пособия, ориентированы на оборудование и методики, отличные от применяемых в «рутинном» физико-химическом анализе (термопрограммируемое восстановление, дифференциальная сканирующая калориметрия, импульсная калориметрия, масс-спектрометрия, SSITKA, фотокаталитический, наносекундный флуориметрия, кинетические измерения с использованием микроканального реактора и др.). Эти работы выполняются обычно как курсовые проекты и лишь в некоторых случаях – в основной части практикума.

По материалам лабораторных работ сняты видеофильмы, над которыми работали Дубовицкая В. П., Кириллова Л. Н., Козлов Д. В., Ложкина Н. В., Лузгин М. В., Лысова А. А., Талзи Е. П., Рогов В. А., Пархомчук Е. В., Филоненко Г. А., а также студенты: Алексеева А., Апарцин А., Белая Е., Гудкова И., Дерипалова А., Ендуткин А., Еланчинцева А., Захаров Б., Колесова М., Крашенинникова О., Моисеенко Е., Лукина М., Масяго Н., Озерова А., Пискун А., Скобелев И., Самойлова Ю., Сапрыгина Н., Сапченко С., Сухих Т., Соломина С., Тиванова А., Токарева И., Харитонов М., Хохлова М., Чубаров А., Харламова В., Шаверина А., Шевелёв Г., Шлотгауэр А., Шумилова Т., Резепова Д., Усатенко Д., Столярова Е.

Видеофильмы наглядно демонстрируют порядок действий при подготовке рабочего места и ход выполнения лабораторных работ. Представлены приёмы работы с приборами и оборудованием, используемая посуда и реагенты. Показаны способы сохранения и преобразования данных, особенно в тех случаях, когда они сохраняются в нестандартных форматах. Порядок обработки полученных данных, как правило, отражён лишь частично.

Хотелось бы надеяться, что изданное пособие, дополненное подготовленными одновременно с ним видеоматериалами, доступными в виде приложения на компакт-диске или через Интернет, будет полезным для студентов как Новосибирского государственного университета, так и за его пределами.

В. А. Рогов, В. Н. Пармон

О создании Практикума и Лаборатории физической химии на факультете естественных наук НГУ

В 1961 г. заведующий только что созданной кафедры физической химии Владислав Владиславович Воеводский (тогда чл.-корр. АН, впоследствии академик) и первый декан ФЕН Д. Г. Кнорре (тогда канд. хим. наук, позднее академик) предложили мне организовать (по совместительству) Лабораторию и Практикум при кафедре. У меня уже был опыт организации лаборатории на «пустом месте». Первый раз – в Ленинграде, в Институте нефтехимических процессов, где я был аспирантом московских ученых – В. В. Воеводского и академика М. И. Кабачника, хотя моя работа по кинетике сольволиза трет-бутилхлорида была в стороне от тематики института. Второй раз – в Институте органической химии СО АН СССР (НИОХ), куда я был приглашен академиком Н. Н. Ворожцовым. Впоследствии мне еще дважды пришлось организовывать лаборатории, но уже со своими учениками – в Институте катализа СО АН, после защиты докторской диссертации, и в Институте физико-органической химии и углехимии (г. Донецк), где я работаю в настоящее время после избрания чл.-корр. НАН Украины.

Было решено создать Практикум нового типа, в котором лабораторные задачи и теория к ним были бы в значительной мере основаны на последних исследованиях. Мне была предоставлена полная свобода в подборе сотрудников, приобретении техники, постановке учебных задач и научной работы на кафедре. Термодинамика и кинетика реакций в жидкой фазе, широко используемых на практике и, в частности, в Институтах СО АН, были в то время изучены слабо, в отличие от газофазных реакций. К тому же последние требуют сложных вакуумных установок и большого времени выполнения. Поэтому мы сделали упор на задачи по реакциям в растворах, которые, охватывая основные области физической химии и имея разные варианты экспериментального решения, описываются достаточно простыми законами. Такой Практикум должен служить дополнением к лекционному курсу и давать студенту начальный опыт исследований.

Мною были написаны первые методические и теоретические руководства: «Кондуктометрия», «Спектрофотометрия и кислотно-

основные равновесия», «Кинетика реакций в растворах», «Хроматография» (совместно с Г. А. Березовским), а «Потенциометрия» была подготовлена канд. хим. наук Ф. А. Кузнецовым (позднее академик, директор Института неорганической химии СО АН). В этом Практикуме впервые была применена осциллографическая индикация в кондуктометрии и кинетике реакций и поставлены задачи по сольволизу трет-бутилхлорида (по моей кандидатской диссертации) и этанолизу пикрилхлорида (по разработкам проф. Г. Г. Якобсона в НИОХ); по-новому изложены основные понятия и проблемы хроматографии и кинетики реакций в растворах; спектрофотометрические задачи поставлены по работам проф. В. А. Пальма в Тартуском университете, где я некоторое время стажировался. В подготовке Практикума и его приборного обеспечения, наряду с совместителями из соседних химических институтов СО, большую роль сыграли постоянные сотрудники – зав. лабораторией Т. В. Вассерман, канд. хим. наук Н. Д. Селицкая и др. На кафедре была выполнена первая на факультете хоздоговорная работа с одним из заводов Новосибирска по функции кислотности кислотно-солевых систем. Там же мною выполнена значительная часть докторской диссертации «Исследования в области термодинамики межмолекулярного взаимодействия и эффектов среды», которая в 1966 г. была обсуждена на кафедре и рекомендована В. В. Воеводским к защите. Это была наша последняя встреча с ним, он неожиданно скончался. По его же рекомендации мне поручили возглавить кафедру.

Будучи учеником Нобелевского лауреата академика Н. Н. Семёнова и блестящим специалистом по кинетике цепных разветвлённых процессов в газовой фазе и химической физике вообще, Владислав Владиславович был не очень знаком с тонкостями реакций в растворах, связями кинетики и термодинамики – областью моих интересов, и у нас не было совместных публикаций, но он внимательно следил за исследованиями на кафедре. Время становления институтов СО АН СССР и НГУ были годами большого эмоционального подъёма, энтузиазма, напряжённой и увлекательной творческой работы при активном отдыхе (освоение просторов Обского моря, рыбалка, зимние и летние походы на Саяны и Алтай). Молодые сотрудники из Москвы, Ленинграда и других городов, переехавшие в Академгородок, учились сами и

учили других. По воспоминаниям академика Ю. Н. Молина, первый в СО АН импортный спектрометр ЯМР появился в Институте химической кинетики и горения. Для освоения его я читал сотрудникам курс лекций по теории ЯМР и примыкающим разделам физики, а канд. хим. наук В. А. Коптюг (позднее академик, ректор НГУ, Председатель СО АН, вице-президент АН СССР), в лаборатории которого я работал до 1967 г., – по применению ЯМР в химии. Тогда в стенгазете НИОХ писали: «...нынче каждый пионер знает метод ЯМР». Теперь спектрометр ЯМР и другие современные приборы вошли в Практикум кафедры физической химии вместе с сохранившимися до сих пор многими задачами 1963–1972 гг.

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. НАН Украины Е. С. Рудаков



Ученики академика В. В. Воеводского на одной из конференций: Е. С. Рудаков (в центре) с академиками РАН Ю. Н. Молиным (слева) и Ю. Д. Цветковым (справа)



Кафедра физической химии НГУ, 1971 г. Кафедра, созданная академиком В. В. Воеводским при участии Д. Г. Кнорре и Е. С. Рудакова, собрала лучших физхимиков Академгородка. Многие из них позже стали академиками и директорами институтов.

Верхний ряд, слева направо: В. К. Райт, П. В. Счастнев, В. Н. Панфилов, Ж. М. Беккер, В. М. Бердников, К. М. Салихов.

Средний ряд: В. Д. Соколовский, Л. М. Халимская, Г. П. Валуева, С. Д. Мызина, О. И. Лаврик, Т. М. Морозова, Л. Н. Сенченко, В. А. Иванченко, Б. Г. Эренбург.

Нижний ряд: В. В. Болдырев, Т. В. Афинеевская, Д. Г. Кнорре, Е. С. Рудаков, В. А. Михайлов, Н. Д. Селицкая, П. М. Кругляков, Ф. А. Кузнецов.

1. КОНДУКТОМЕТРИЯ

1.1. Основные понятия и законы

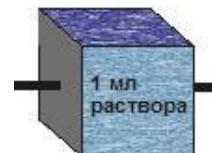
Электрическое сопротивление раствора (R) определяется законом Ома:

$$I = U/R,$$

где I – ток, протекающий через раствор, U – разность потенциалов между электродами. Корректное измерение величины R требует специальных приёмов, которые мы обсудим ниже. Единицей измерения электрического сопротивления является ом [Ом].

Электропроводность раствора – величина, обратная его сопротивлению. Её размерностью в системе СИ является сименс [См]. $1 \text{ См} = 1/\text{Ом} = 1 \text{ кг}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^2 \text{ А}^2$.

Удельная электропроводность УЭП (χ) – это электропроводность слоя раствора длиной 1 см, заключённого между электродами площадью 1 см^2 , измеренная в условиях, когда отсутствуют краевые эффекты (подробнее см. разд. 1.1.2). УЭП выражается в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Шкала используемого в работе кондуктометра градуирована в $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$. В системе СИ удельная электропроводность измеряется в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.



Эквивалентная электропроводность ЭЭП (λ) равна измеренной при отсутствии краевых эффектов электропроводности раствора, заключённого между двумя параллельными электродами, отстоящими друг от друга на 1 см и имеющими такую площадь, что в объёме раствора содержится 1 г-экв. растворённого вещества:

$$\lambda = \frac{\chi - \chi_0}{m},$$



где χ_0 – удельная электропроводность растворителя, а m – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора. В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв.}^{-1}$ или, для 1,1-валентного электролита, в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Следует аккуратно относиться к выбору размерностей. Как видно, в размерностях фигурируют Ом и См (система СИ), см (СГС) и моль/л (внесистемная единица). Использование формул, содержащих размерные численные коэффициенты без указания размерностей, может приводить к ошибкам. В справочниках нужно внимательно читать подписи к таблицам. (Два примера: в таблице величина ΔH_f^0 выражена в Дж, а теплоёмкость – в кал¹⁰; вместо ΔH_f^0 приведена величина «минус ΔH_f^0 »¹¹, в подписях к таблицами то и другое оговорено.) Целесообразно придерживаться системы СИ, при этом эквивалентная электропроводность имеет размерность Ом⁻¹·м²·г-экв.⁻¹, а концентрация – моль/м³. Тем не менее, в соответствии с традицией концентрацию выражают в моль/л или г-экв./л.

Эквивалентная электропроводность равна сумме ионных электропроводностей λ_i . Для 1,1-валентного электролита

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

где λ_+ и λ_- относятся к катиону и аниону.

Эквивалентная электропроводность возрастает с ростом разбавления раствора электролита и при бесконечном разбавлении (т. е. при бесконечно малой концентрации) достигает предельного значения λ_0 , которое называется эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении (см. табл. 1.3).

Для разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический закон Кольрауша (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{m},$$

где λ и λ_0 – эквивалентная электропроводность раствора с эквивалентной концентрацией m и при бесконечном разведении, A – константа, зависящая от заряда иона, но не от его природы.

Теория Дебая – Хюккеля – Онзагера, учитывающая межионные взаимодействия, даёт для 1,1-валентного сильного электролита следующее уравнение для связи λ и λ_0 :

$$\lambda = \lambda_0 - (b_1 + b_2 \lambda_0) \sqrt{C} \text{ или } \lambda_i = \lambda_i^0 - (b_1 + b_2 \lambda_i^0) \sqrt{C}, \quad (1.1)$$

¹⁰ Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974.

¹¹ Борисов М. В., Шваров Ю. В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992.

где λ_i^0 – предельное значение λ_i , C – концентрация. Коэффициенты b_1 и b_2 , зависящие от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры, рассчитываются по формулам

$$b_1 = \frac{F^2 \cdot B}{N_A \cdot 6\pi\eta} = 6,07 \cdot 10^{-3} (\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \sqrt{\text{л} / \text{моль}}); \quad (1.2)$$

$$b_2 = \frac{\omega \cdot F^2 B}{N_A \cdot RT \cdot 8\pi\varepsilon_0\varepsilon} = 2,3 \cdot 10^{-1} (\sqrt{\text{л} / \text{моль}}), \quad (1.3)$$

где

$$B = F\sqrt{2/RT\varepsilon_0\varepsilon} = 3,29 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1}\sqrt{\text{л} / \text{моль}}). \quad (1.4)$$

В формулах (1.1)–(1.4) ω – числовой коэффициент, который для симметричного электролита равен 0,1953; F – число Фарадея; B – параметр; η – вязкость. Остальные обозначения общепринятые. Численные значения b_1 , b_2 и B рассчитаны для воды при 25 °C, используется система СИ, но концентрация выражена в моль/л. Поэтому ниже во всех выражениях, где используются формулы (1.1)–(1.4), концентрация также должна быть взята в моль/л.

Для водных растворов сильных электролитов в области концентраций 0,001–0,1 моль/л зависимость λ от концентрации C имеет вид

$$\lambda = \lambda_* \cdot (1 - a\sqrt{C} + bC),$$

где λ_* , a и b – коэффициенты.

В растворах слабых электролитов, которые диссоциированы лишь отчасти, справедливо *уравнение Аррениуса*, которое связывает λ и λ_0 со степенью диссоциации α :

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0. \quad (1.5)$$

Для 1,1-валентного электролита с учётом межионных взаимодействий оно приобретает вид

$$\lambda = \alpha \left[\lambda_0 - (b_1 + b_2 \lambda_0) \sqrt{\alpha C} \right]. \quad (1.6)$$

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения V_i [м·с⁻¹] иона пропорциональна напряжённости приложенного электрического поля E [В·м⁻¹]:

$$V_i = W_i \cdot E.$$

Коэффициент пропорциональности W_i [$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$] называется *подвижностью* иона. Ионная электропроводность пропорциональна подвижности иона. При степени диссоциации $\alpha = 1$ коэффициентом пропорциональности является число Фарадея (96 500 Кл/г-экв.):

$$\lambda_+ = F \cdot W_+ \quad \text{и}$$

Доля тока t_i , переносимая данным ионом, называется *числом переноса* иона:

$$t_+ = \frac{W_+}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{W_-}{W_+ + W_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

По закону Стокса скорость движения V макроскопической шарообразной частицы радиусом r под действием силы F в жидкости с вязкостью η может быть вычислена как

$$V = \frac{F}{6\pi\eta r}.$$

Распространение закона Стокса на случай движения иона в растворе даёт уравнение, связывающее его подвижность, заряд и радиус (e – заряд электрона):

$$W_i = \frac{Z_i e}{6\pi\eta r_i},$$

Согласно *теории Дебая – Хюккеля* (см. разд. 2.1.8) каждый ион в растворе окружён симметричной ионной атмосферой, в которой преобладают ионы противоположного знака.

Наличие ионной атмосферы ведёт к снижению скорости движения иона. Действуя на ион, поле одновременно действует и на его атмосферу, заставляя её сдвигаться в противоположном направлении. В результате возникает тормозящий эффект, названный *электрофоретическим*. Кроме того, при движении иона нарушается сферическая симметрия его ионной атмосферы и появляется сила кулоновского взаимодействия, направленная противоположно внешнему полю. Этот эффект тем больше, чем больше скорость иона, и приводит к дополнительному торможению, пропорциональному скорости. Второй эффект назван *релаксационным*.

Важным параметром теории является *радиус ионной атмосферы* r_a , который рассчитывается по формуле

$$r_a^{-1} = \sqrt{\frac{2F^2}{RT\varepsilon_0\varepsilon}} \cdot \sqrt{I} = B \cdot \sqrt{I},$$

где для воды при 25 °C

$$B = F \sqrt{2/RT\varepsilon_0\varepsilon} = 0,103 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1} \sqrt{\text{м}^3 / \text{моль}}) = 3,29 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1} \sqrt{\text{л} / \text{моль}}).$$

При ионной силе раствора 10^{-2} М радиус ионной атмосферы ≈ 3 нм.

Применение теории Дебая – Хюккеля к задаче измерения электропроводности растворов электролитов приводит к формуле (1.6). Проверим размерность величины B , а также коэффициентов b_1 и b_2 :

$$[B] = \frac{\text{кулон}}{\text{моль}} \sqrt{\frac{\text{моль} \cdot \text{м}}{\text{Дж} \cdot \text{фарад}}} = \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \sqrt{\frac{\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \Phi}{\text{Кл}^2 \cdot \Phi}} = \sqrt{\frac{\text{м}}{\text{моль}}},$$

или, если ионная сила дана в моль/л, для размерности B имеем:

$$[B] = \text{м}^{-1} \sqrt{\frac{\text{л}}{\text{моль}}}.$$

Учтено, что

$$\Phi = \text{Кл} / \text{вольт}, \quad \text{Дж} = \frac{\text{Кл}^2 \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \Phi} = \frac{\text{Кл}^2}{\Phi}.$$

Размерность величины $(b_1 \cdot I^{1/2})$ совпадает с размерностью эквивалентной электропроводности λ :

$$\begin{aligned} b_1 \cdot \sqrt{I} &= \frac{F^2 \cdot B}{N_A \cdot 6\pi\eta} \cdot \sqrt{I} = \frac{(\text{Кл} / \text{моль})^2 \cdot \text{м}^{-1} (\text{л} / \text{моль})^{1/2} \cdot (\text{моль} / \text{л})^{1/2}}{\text{моль}^{-1} \cdot (\text{Па} \cdot \text{с})} = \\ &= \frac{\text{А}^2 \cdot \text{с}^2 \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{м} \cdot \text{Дж} \cdot \text{с}} = \left(\frac{\text{А}^2 \cdot \text{с}}{\text{Дж}} \right) \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Произведение $b_2 \cdot I^{1/2}$ является безразмерной величиной:

$$b_2 \cdot I^{1/2} = \frac{F^2 \cdot B \cdot I^{1/2}}{N_A \cdot RT \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} = \frac{\text{Кл}^2 \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{л}^{-1/2}}{\text{моль}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{Дж} \cdot \Phi} = 1.$$

Поэтому размерности b_1 и b_2 есть

$$\begin{aligned} b_1 &= \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot (\text{л} / \text{моль})^{1/2}, \\ b_2 &= (\text{л} / \text{моль})^{1/2}. \end{aligned}$$

1.2. Измерение электропроводности растворов электролитов

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического движения. При приложении внешнего постоянного электрического поля возникает электрический ток, т. е. появляется дрейф ионов в определённом направлении. Скорость дрейфа в поле с единичной напряжённостью – это подвижность иона, которая однозначно связана с его ионной электропроводностью. Поэтому для вычисления электропроводности, в принципе, достаточно знать протекающий ток и измерить напряжённость поля внутри раствора. Сложность состоит в том, что электрическое поле в измерительной ячейке неоднородно.

Электрический ток в ячейке течёт не только в промежутке между электродами, но растекается во всём доступном пространстве раствора. Поскольку напряжённость поля вдоль «линий тока» обратно пропорциональна их длине, то, как видно из рис. 1.1, поле в ячейке приблизительно однородно только в небольшой области напротив центров электродов, где «линии тока» параллельны и имеют одинаковую длину. Таким образом, сопротивление кондуктометрической ячейки зависит не только от расстояния между электродами и их площади, но и от формы сосуда, уровня залитого электролита, т. е. от «геометрии» ячейки.

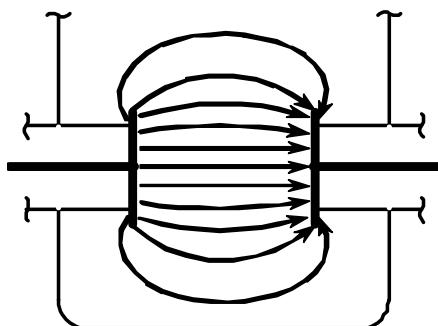


Рис. 1.1. Направление распространения тока в двухэлектродной кондуктометрической ячейке

Другой причиной неоднородности поля является поляризация электродов, или скачок потенциала вблизи электродов, связанный с изменением типа проводимости при переходе от жидкого раствора

(ионная проводимость) к металлическим электродам (электронная проводимость). Подходя к электроду, ион должен разрядиться, иначе цепь постоянного тока не будет замкнута. Разряд иона – медленный процесс, требующий энергии активации. В результате оказывается, что закон Ома при измерении сопротивления раствора электролита на постоянном токе не выполняется. Если ионы не успевают разряжаться, они накапливаются возле электродов, создавая двойной электрический слой (рис. 1.2), что приводит к снижению эффективного потенциала электрода и напряжённости поля в объёме электролита.

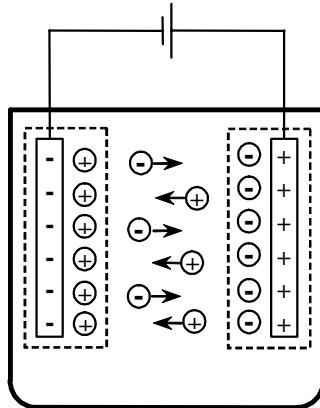


Рис. 1.2. Образование двойного электрического слоя около электродов

Применение переменного тока для измерения электропроводности растворов электролитов резко снижает эффекты, связанные с поляризацией электродов. Кроме того, существенно уменьшается или совсем прекращается электролиз исследуемого раствора. В ячейке постоянного тока происходит односторонний дрейф ионов к катоду или аноду. При переходе от постоянного тока к переменному направление дрейфа ионов меняется с частотой, равной частоте переменного тока. Двойной электрический слой вблизи электродов при достаточно большой частоте не успевает формироваться. В принципе, электроды могут даже располагаться вне измерительной ячейки и не иметь гальванического контакта с жидким раствором. Таким образом, использование переменного тока и некоторые другие приемы (увеличение площади электродов,

уменьшение силы тока и пр.) позволяют устраниТЬ нежелательные эффекты поляризации электрородов.

Сопротивление раствора зависит от его удельной электропроводности и геометрической формы сосуда, в котором проводятся измерения. Для сосуда любой произвольной формы имеем:

$$R = \frac{1}{\chi_0} \int_0^l \frac{dl}{S(l)} = \frac{\sigma}{\chi}.$$

Произведение $R \cdot \chi = \sigma$ не зависит от конкретного электролита и называется *постоянной ячейки*, определяемой только её геометрией. Для определения постоянной σ в выбранной ячейке предварительно измеряют сопротивление R_{cr} стандартных растворов с известной удельной электропроводностью χ_{cr} . В качестве таковых используют 0,1 N и 0,01 N водные растворы хлористого калия при 25 °C, для которых $\chi_{0,1} = 0,01289 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, $\chi_{0,01} = 0,001411 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Произведение $R_{cr} \cdot \chi_{cr}$ даёт значение σ . Постоянная ячейки является пересчётым коэффициентом для перевода измеренного значения сопротивления в удельную электропроводность электролита. Если она известна, то удельная электропроводность раствора электролита может быть определена по его сопротивлению как

$$\chi_x = \frac{\sigma}{R_x}.$$

Для кондуктометров, выпускаемых промышленностью, постоянная ячейки (или датчика) обычно измеряется в заводских условиях. Конструкции используемых в практикуме кондуктометров и кондуктометрических ячеек описаны ниже.

Приборы и оборудование для измерения электропроводности

Кондуктометр переменного тока

Основным прибором, используемым в нашем практикуме для измерения УЭП, является кондуктометр «Анион 4120», выпускаемый новосибирской фирмой «Инфраспак Аналит». При измерениях используется переменный ток частотой от 1–10 кГц. Прибор состоит из основного блока с жидкокристаллическим дисплеем и выносного датчика, который опускают в исследуемый раствор (рис. 1.3). Для проверки кондуктометра можно измерить удельную электропроводность стандартных растворов KCl (0,1 N и 0,01 N) при 25 °C,

сравнить показания прибора со справочными данными и при необходимости ввести поправочный коэффициент (см. табл. 1.4 в прил. 1.1).

В кондуктометре реализован метод расчёта электропроводности, основанный на измерении тока, протекающего через раствор и разности потенциалов между электродами. Используется четырёхэлектродная ячейка Кольрауша. Постоянная ячейки (датчика) заранее измерена и занесена в память микропроцессора. Предусмотрен автоматический выбор диапазона измерения, индикация значения удельной электропроводности или концентрации раствора, а также температуры раствора.



Рис. 1.3. Внешний вид кондуктометра «Анион 4120»

Прибор имеет «блокнот» для записи результатов измерений (встроенную память ёмкостью до 99 или 199 строк), запись результатов может производиться автоматически через заданное время. После окончания опыта содержимое «блокнота» может по кабелю передаваться в компьютер и в дальнейшем обрабатываться стандартными средствами *Windows*. Для передачи данных служит программа связи *Dcom.exe*, её иконка находится на рабочем столе компьютера.

Порядок работы

После включения прибора нужно погрузить датчик в исследуемый раствор, дождаться стабилизации температуры и установления показаний, прочесть их или записать в «блокнот». Внутренняя



Рис. 1.4. Датчик. В полости датчика видны четыре электрода

полость датчика, где закреплены электроды, должна быть полностью заполнена раствором и свободна от пузырей. Результат измерения индицируется на жидкокристаллическом экране, выводится одна из двух величин: удельная электропроводность раствора или его «минерализация», т. е. концентрация электролита. При выполнении измерений компьютер, связанный с прибором, может быть включён, но не следует открывать программу связи *Dcom.exe*, так как её запуск создаёт помехи работе кондуктометра.

Кондуктометр «Анион 4120» рассчитан на применение только с тем датчиком, который был поставлен в комплекте данного прибора. При замене датчика необходима калибровка прибора в заводских условиях. Датчик имеет цилиндрический пластиковый корпус, в полости которого размещены четыре электрода (рис. 1.4). Датчик полностью погружают в

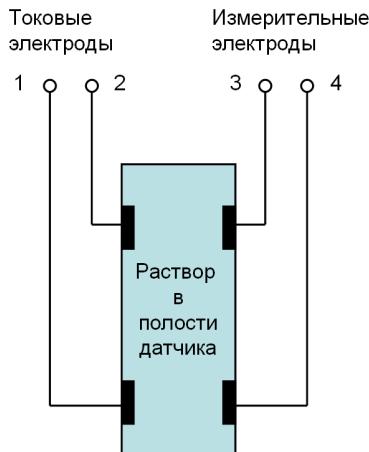


Рис. 1.5. Схема четырёхэлектродной ячейки Кольрауша. Ток, текущий между электродами 1 и 2, распространяется по всему объему полости датчика и создаёт разность потенциалов между электродами 3 и 4

исследуемый раствор, залитый в стеклянный стаканчик, или ввинчивают в корпус проточной ячейки. Материал датчика

устойчив к слабым растворам кислот и щелочей, которые используются в лабораторных работах.

Принцип измерения удельной электропроводности раствора

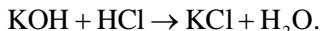
В кондуктометре «Анион 4120» используется четырёхэлектродная ячейка Кольрауша, её устройство показано на рис. 1.5. При работе прибора измеряется ток, протекающий между электродами 1 и 2, к которым приложено переменное напряжение, и разность потенциалов между «измерительными» электродами 3 и 4. Отношение этих величин однозначно связано с удельной электропроводностью раствора. Соответствующий коэффициент пересчёта определяется производителем прибора путём калибровки по стандартному раствору с известной электропроводностью и вводится в память кондуктометра. Преимущество четырёхэлектродной ячейки по сравнению с двухэлектродной состоит в том, что легко избежать поляризации измерительных электродов, используя вольтметр с большим входным сопротивлением или компенсационную схему.

1.3. Лабораторные работы

1.3.1. Работа Кн-1. Кондуктометрическое титрование

Титрование обычно проводят с цветными индикаторами, но иногда более удобными являются другие инструментальные методы. Конечную точку титрования можно определить, например, потенциометрически или кондуктометрически. Кондуктометрическое титрование может использоваться при определении концентрации электролита в случае окрашенных или мутных растворов и при титровании смесей кислот или оснований, когда подбор цветного индикатора затруднён.

Рассмотрим титрование сильной кислоты щёлочью:



Будем считать, что концентрация титрующего раствора достаточно велика, чтобы можно было пренебречь изменением объёма исследуемого раствора. Предполагая, что подвижность ионов не зависит от концентрации, выразим удельную электропроводность χ через концентрации ионов и их ионные электропроводности. Пусть a – исходная концентрация кислоты, y – число молей прилитой щёлочи, отнесённое к объёму исследуемого раствора.

Для кислой области ($y < a$) получаем уравнение

$$\begin{aligned}\chi &= \lambda_{K^+} C_{K^+} + \lambda_{H^+} C_{H^+} + \lambda_{Cl^-} C_{Cl^-} = \lambda_{K^+} y + \lambda_{H^+} (a - y) + \lambda_{Cl^-} a = \\ &= a(\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H^+}) - y(\lambda_{H^+} - \lambda_{K^+}).\end{aligned}\quad (1.7)$$

Для щелочной области ($y > a$) получаем другое уравнение:

$$\begin{aligned}\chi &= \lambda_{K^+} C_{K^+} + \lambda_{OH^-} C_{OH^-} + \lambda_{Cl^-} C_{Cl^-} = \lambda_{K^+} y + \lambda_{OH^-} (y - a) + \lambda_{Cl^-} a = \\ &= y(\lambda_{K^+} + \lambda_{OH^-}) - a(\lambda_{OH^-} - \lambda_{Cl^-}).\end{aligned}\quad (1.8)$$

В точке эквивалентности

$$\chi = a(\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}). \quad (1.9)$$

Поскольку $(\lambda_{H^+} - \lambda_{K^+}) > 0$ то, как видно из уравнений (1.7) и (1.8), в кислой области удельная электропроводность уменьшается при добавлении щёлочи, а в щелочной – увеличивается. Таким образом, зависимость χ от y представляет собой два отрезка прямых, пересекающихся в точке эквивалентности (рис. 1.6).

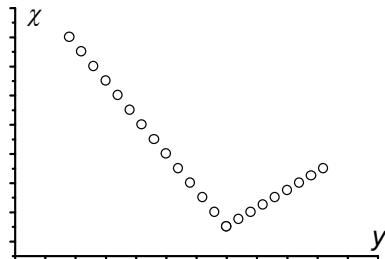


Рис. 1.6. Изменение удельной электропроводности раствора кислоты в зависимости от количества прилитой щёлочи

Цель работы состоит в том, чтобы определить концентрацию раствора HCl титрованием с KOH. Затем по полученным данным оценить:

- ионные электропроводности λ_{H^+} и λ_{OH^-} ;
- эквивалентные электропроводности λ_{HCl} и λ_{KOH} ;
- подвижности ионов W_{H^+} и W_{OH^-} ;

- числа переноса ионов OH^- и H^+ в растворах HCl и KOH ;
- радиусы ионов K^+ и OH^- .

Проведение измерений

При выполнении лабораторной работы используются:

- готовый контрольный раствор 0,01 N KCl , приготовленный из фиксанала;
- готовые растворы HCl и KOH ($\approx 0,01$ N HCl , точное значение определяется при выполнении работы, и $\approx 0,2$ N KOH , точное значение написано на ёмкости с раствором);
- стаканчик на 100–150 мл;
- термостатируемый стакан для титрования, соединённый с термостатом, поддерживающим температуру 25 °C;
- микробюretка для титрования;
- пипетка Мора на 50 мл с грушей;
- кондуктометр «Анион 4120» с выносным датчиком.

Порядок подготовки к выполнению работы

1. Включить термостат, установить температуру 25 °C.
2. Налить в стакан для титрования 50 мл раствора KCl , опустить в раствор датчик кондуктометра, термостатировать 15 мин. Измерить удельную электропроводность раствора. Сравнить со значением приведённым в справочнике (табл. 1.4).
3. Налить в стаканчик 60–70 мл раствора HCl , установить стаканчик для устойчивости в кольцо.
4. С помощью груши набрать из стаканчика в пипетку Мора 50 мл раствора HCl , вылить раствор в стакан для титрования, опустить в него датчик и термостатировать 15 мин. Этот объём кислоты выбирается таким образом, чтобы при проведении измерений удельной электропроводности внутренняя полость датчика кондуктометра была целиком заполнена раствором.
5. Промыть микробюretку раствором KOH . Для этого из бутыли с KOH налить через воронку небольшой объём щёлочи, заполнить этим раствором микробюretку, используя запорный шарик. Слить раствор щёлочи из измерительной части микробюretки, используя нижний запорный шарик. Ещё раз заполнить микробюretку таким же образом и слить из нее щёлочь. Вновь заполнить раствором KOH микробюretку, обращая внимание на отсутствие пузырей. Уровень раствора щёлочи довести до метки.

Порядок выполнения работы

1. Датчик кондуктометра уже опущен в исследуемый раствор, и на дисплее кондуктометра отображается его температура. После установления значения температуры 25 °С измерить УЭП раствора соляной кислоты. При этом датчик должен быть неподвижен.
2. Начать титрование. Не убирая датчик из термостатируемого стакана, добавить 3–4 капли раствора KOH и датчиком перемешать раствор в стакане. Записать израсходованный объём щёлочи. После установления показаний на кондуктометре записать значение УЭП.
3. Добавить ещё 3–4 капли раствора KOH. Продолжать титрование до достижения точки эквивалентности и начала роста УЭП.
4. На восходящей ветви кривой титрования использовать такой же объём раствора KOH и снять столько же точек. Результаты занести в таблицу.

Обработка результатов

Строят график зависимости удельной электропроводности титруемого раствора от объёма добавленной щёлочи. Находят точку излома и определяют начальную концентрацию кислоты по данным кондуктометрического титрования, считая, что концентрация щёлочи известна точно.

По графику определяют удельную электропроводность χ в точке излома и угловые коэффициенты прямолинейных участков зависимостей УЭП от количества прилитого титранта в кислой и щелочной областях.

В точке эквивалентности единственным электролитом в растворе является KCl, ожидаемое значение χ при концентрации KCl 0,01 М равно $0,001411 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 25 °C. При сопоставлении измеренного значения с ожидаемым следует учсть результат измерения УЭП контрольного раствора KCl.

По значениям угловых коэффициентов, используя уравнения (1.7)–(1.9), оценивают ионные электропроводности λ_{K^+} , λ_{Cl^-} , λ_{H^+} и λ_{OH^-} , принимая, что $\lambda_{K^+} = \lambda_{Cl^-}$.

Оценивают подвижности и числа переноса ионов H⁺ и OH⁻ в растворах HCl и KOH.

Оценивают по формуле Стокса радиусы сольватированных ионов K⁺ и Cl⁻.

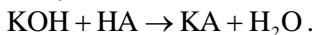
Отчёт о работе должен содержать график, показанный на рис. 1.6, и перечисленные выше величины.

Другие варианты выполнения работы Кн-1

Задача Кн-1 может выполняться в нескольких вариантах. Во всех случаях будем полагать, что: 1) для титрования используется раствор сильной щёлочи KOH; 2) концентрация титрующего раствора достаточно велика, чтобы можно было пренебречь изменением объёма исследуемого раствора или учесть это изменение как поправку; 3) подвижность ионов не зависит от концентрации. Будем использовать обозначения: $C_a^0 \equiv a$ – исходная концентрация кислоты, y – число молей прилитой щёлочи, отнесённое к объёму исследуемого раствора.

Вариант 1. Титрование сильной кислоты. Этот вариант рассмотрен в основной части описания работы Кн-1.

Вариант 2. Титрование слабой кислоты. Можно использовать, например, уксусную кислоту:



В этом случае кривая титрования имеет иной вид, нежели в предыдущем варианте. Для того, чтобы понять причины этого различия, введём упрощающие допущения.

Предположим, что соль KA полностью диссоциирована, а степень диссоциации кислоты α невелика, но всё же достаточна, чтобы пренебречь диссоциацией воды. При этом в «кислой» области ($y < a$) уже при небольших добавках KOH к титруемой кислоте оказывается, что концентрации ионов A^- и K^+ примерно одинаковы и равны величине y . Концентрация протонов может быть найдена из выражения для константы равновесия:

$$K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} \approx \frac{C_{\text{H}^+} \cdot y}{a - y}.$$

Для качественного анализа ситуации предположим, что $(a - y) \approx a$, т. е. рассмотрим вид кривой титрования в начальной области, где, как оказывается, концентрация H^+ изменяется приблизительно обратно пропорционально величине y :

$$C_{\text{H}^+} \approx K_a a/y \approx \text{const}/y.$$

В «кислой» области удельная электропроводность χ связана с

концентрациями ионов и их ионными электропроводностями как

$$\chi = \lambda_{H^+} C_{H^+} + \lambda_{K^+} C_{K^+} + \lambda_{A^-} C_{A^-} \approx \lambda_{H^+} (\text{const} / y) + (\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}) y.$$

При увеличении величины y первое слагаемое уменьшается, а второе линейно возрастает. Суммарный эффект может быть различным, в частности, удельная электропроводность раствора при увеличении y может проходить через минимум.

Для «щелочной» области ($y > a$) получаем другое уравнение:

$$\begin{aligned}\chi &= \lambda_{K^+} C_{K^+} + \lambda_{OH^-} C_{OH^-} + \lambda_{A^-} C_{A^-} = \lambda_{K^+} y + \lambda_{OH^-} (y - a) + \lambda_{A^-} a = \\ &= y(\lambda_{K^+} + \lambda_{OH^-}) - a(\lambda_{OH^-} - \lambda_{A^-}).\end{aligned}$$

В точке эквивалентности в растворе присутствует только ацетат калия:

$$\chi = a(\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}).$$

Видно, что в «щелочной» области удельная электропроводность увеличивается при увеличении y , т. е. при добавлении KOH.

Таким образом, зависимость χ от y в «кислой» и «щелочной» областях описывается разными выражениями. В точке эквивалентности на зависимости χ от y должен наблюдаться излом, а на зависимости $\frac{d\chi}{dy}$ от y — скачок.

Цель работы в варианте 2 состоит в том, чтобы определить концентрацию раствора слабой кислоты титрованием с KOH. Кроме этого по полученным результатам можно:

- оценить ионную электропроводность λ_{A^-} . Для этой оценки следует использовать значение λ_{K^+} , определённое при выполнении первого варианта работы, или значение, взятое из справочника;
- определить эквивалентную электропроводность 0,01 N растворов ацетата калия и уксусной кислоты, сопоставить их со справочными данными.

Если работа выполняется в качестве курсовой, можно изучить зависимость вида кривой титрования от исходной концентрации уксусной кислоты и объяснить полученные результаты, а также использовать другие слабые одноосновные кислоты. Рекомендуется получить более точное теоретическое выражение для зависимости

удельной электропроводности χ от y в «кислой» области и сопоставить его с экспериментальными данными. Порядок проведения измерений аналогичен варианту 1.

Вариант 3. Титрование смеси сильной и слабой кислот. Рекомендуется использовать эквимолекулярную смесь соляной кислоты и уксусной кислоты. Обозначим их начальные концентрации как a_w (weak) и a_s (strong).

При титровании щёлочью смеси соляной и уксусной кислот можно выделить три области.

«Кислая область 1» $\{y < a_s\}$. Будем считать в первом приближении, что в присутствии соляной кислоты диссоциация уксусной кислоты подавляется, и она ведет себя как неэлектролит. При титровании в растворе присутствуют ионы H^+ , K^+ , Cl^- и недиссоциированная уксусная кислота. При добавлении щёлочи удельная электропроводность раствора χ линейно уменьшается. Ожидается, что её зависимость от величины y примерно такая же, как в варианте 1.

«Кислая область 2» $\{a_s < y < (a_s + a_w)\}$. Можно считать, что в этой области происходит титрование слабой (уксусной) кислоты, а сильная кислота полностью оттитрована. Ожидается зависимость χ от y , подобная наблюдавшейся в варианте 2.

«Щелочная область» $\{y > (a_s + a_w)\}$. Обе кислоты оттитрованы, электропроводность раствора возрастает по мере добавления щёлочи. При переходе к «щелочной области», как и в вариантах 1 и 2, на кривой титрования наблюдается излом, что позволяет легко определить суммарную концентрацию кислоты.

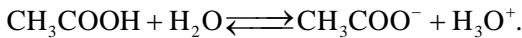
Переход от «кислой области 1» к «кислой области 2» выражен не так отчётливо, как переход к «щелочной области». Тем не менее, ориентировочно концентрация слабой кислоты также может быть определена.

Вариант 4. Титрование двухосновной (например, щавелевой) кислоты. Если при диссоциации по первой ступени кислота ведёт себя как сильная, а по второй ступени – как слабая, то наблюдаемая картина титрования аналогична варианту 3.

1.3.2. Работа Кн-2. Определение константы диссоциации уксусной кислоты

Цель лабораторной работы – определить константу диссоциации уксусной кислоты кондуктометрическим методом при температуре 25 °С.

В водных растворах уксусная кислота гидролизуется с образованием ионов ацетата и гидроксония:



Константа равновесия реакции гидролиза, выраженная через активности, определяется уравнением

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{f_+ \cdot f_-}{f_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1.10)$$

где C_A – исходная концентрация кислоты в моль/л; α – степень гидролиза; $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация воды; f_i – коэффициенты активности; $C_A \ll C_B$. Поскольку в разбавленном растворе концентрация воды постоянна, её можно включить в константу равновесия, которая в этом случае называется константой диссоциации $K_a = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$.

Если считать, что неидеальность раствора обусловлена только эффектами теории Дебая – Хюккеля, то коэффициенты активности незаряженных частиц: воды и недиссоциированной кислоты, можно положить равными единице, а произведение коэффициентов активности катиона и аниона найти, вводя среднеионный коэффициент активности f_\pm :

$$f_\pm = \sqrt{f_+ \cdot f_-}, \quad \lg f_\pm = -\frac{A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}},$$

где I – ионная сила раствора; A и B – константы; $\lg f_\pm$ – десятичный логарифм. При 25 °С для водного раствора 1,1-валентного электролита $A = 0,509$, $B \approx 1$.

Уравнение (10) можно переписать как

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)} - \frac{2 \cdot 0,509 \sqrt{\alpha C_A}}{1 + \sqrt{\alpha C_A}} \approx \lg \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)} - \frac{\sqrt{\alpha C_A}}{1 + \sqrt{\alpha C_A}}.$$

Учитено, что для 1,1-валентного электролита ионная сила равна произведению его концентрации на степень диссоциации.

Для нахождения степени диссоциации нужно использовать уравнение Дебая – Хюкеля – Онзагера (1.6), которое можно представить в виде

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0 - (b_1 + b_2 \lambda_0) \sqrt{\alpha C_A}}.$$

Для его решения можно воспользоваться методом итераций, в качестве первого приближения принять, что

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}.$$

Это приближение состоит в том, что единственной причиной отличия λ от λ_0 полагается неполнная диссоциация электролита.

Для последующих приближений следует пользоваться выражением

$$\alpha_{i+1} = \frac{\lambda}{\lambda_0 - (b_1 + b_2 \lambda_0) \sqrt{\alpha_i C_A}}.$$

Обычно достаточно вычислить α во втором приближении.

Проведение измерений и обработка результатов

При выполнении лабораторной работы используются:

- готовый контрольный раствор KCl 0,01 N, приготовленный из фиксанала;
- два исходных готовых раствора уксусной кислоты ($C_1 \approx 0,5$ N и $C_2 \approx 0,1$ N, точное значение концентрации указано на склянках с растворами);

- две бюретки;
- деионизованная или свежекипячёная дистиллированная вода;
- мерные колбы на 100 мл – 10 шт.;
- штативы;
- измерительная ячейка;
- термостат;
- кондуктометр «Анион 4120» с выносным датчиком.

Подготовка к проведению измерений

В мерных колбах на 100 мл готовят рабочие растворы уксусной кислоты аналитическим разбавлением исходных растворов CH₃COOH кипячёной дистиллированной или деионизированной водой. Всего готовят 10 растворов с концентрациями от 0,3 до

0,005 моль/л. Рекомендуемые концентрации: 0,3 N; 0,25 N; 0,2 N; 0,15 N; 0,1 N; 0,075 N; 0,05 N; 0,03 N; 0,01 N; 0,005 N. Растворы термостатируют при 25 °C. Концентрации этих растворов должны быть известны с точностью до третьего знака, однако не нужно стремиться к тому, чтобы они выражались круглыми числами.

Освобождают бюретку от находившегося в ней раствора и заполняют её до метки раствором ($\approx 0,5$ N) из бутыли. В мерные колбы на 100 мл наливают при помощи бюретки рассчитанные количества растворов CH₃COOH, доводят до метки водой.

Первые три подготовленных раствора ставят термостатироваться и готовят остальные растворы, повторяя те же самые операции. Для приготовления последних трёх растворов используют исходный раствор кислоты с концентрацией $\approx 0,1$ N.

Заливают в измерительную ячейку контрольный раствор KCl, измеряют УЭП. Результат используют для проверки калибровки кондуктометра и введения дополнительной поправки.

Проведение измерений

Через 10 минут извлекают из термостата колбу с раствором 1 и заливают его в измерительную ячейку над стаканом для слива излишка раствора. Погружают в ячейку датчик. Перед установкой ячейки в термостат следует осушить её снаружи фильтровальной бумагой. На освободившееся место устанавливают в термостат колбу с раствором 4. На дисплее кондуктометра отображается температура раствора в ячейке. После установления температуры 25 °C измеряют значения удельной электропроводности. Затем проводят измерение с раствором 2 и т. д. Данные заносят в таблицу, рассчитывают степень диссоциации кислоты (табл. 1.1).

Таблица 1.1
Расчёт степени диссоциации кислоты

Номер опыта	Конц. кислоты, C_A моль/л	Удельная электропроводность, χ См· см ⁻¹	Эквивалентная электропроводность, λ См· см ² · моль ⁻¹	Степень диссоциации, (первое приближение), $\alpha_1 = \lambda / \lambda_0$	Степень диссоциации, (второе приближение), α_2
1					
...					
10					

Для определения константы диссоциации заполняют табл. 1.2.

Таблица 1.2

Расчёт константы диссоциации кислоты

Номер опыта	C_A моль / л	α_2	$\sqrt{\alpha C_A}$	$\lg \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)}$	$\frac{\sqrt{\alpha C_A}}{1 + \sqrt{\alpha C_A}}$	$\lg K_a$	K_a
1							
...							
10							

Отчёт о работе должен содержать заполненные табл. 1.1 и 1.2, рассчитанное значение константы диссоциации уксусной кислоты и справочное значение константы диссоциации уксусной кислоты.

1.4. Контрольные вопросы к работам Кн-1 и Кн-2

1. Что такое удельная электропроводность раствора электролита? Эквивалентная электропроводность раствора электролита?
2. Назовите единицы измерения следующих величин: сопротивление, удельная электропроводность, эквивалентная электропроводность, подвижность иона, число переноса.
3. Почему для измерения электропроводности растворов электролитов используют переменный ток? Способы снижения поляризации электродов.
4. Как учитывается форма сосуда, в котором проводятся кондуктометрические измерения?
5. Устройство кондуктометра «Анион 4120».
6. Теория Дебая – Хюкеля. Какие величины она позволяет рассчитать? Какая модель используется при построении теории?
7. Объясните, почему эквивалентная электропроводность раствора слабой кислоты возрастает при уменьшении её концентрации.

Библиографический список к работам Кн-1 и Кн-2

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1969.

Грилихес М. С., Филановский Б. К. Контактная кондуктометрия. Л.: Химия, 1980.

Худякова Т. А., Крецков А. П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976.

Приложение 1.1

Справочные данные по электропроводности электролитов

Таблица 1.3

**Предельные ионные электропроводности λ_i^0 ионов
в водном растворе при 25 °C [См·см²·г-экв⁻¹]**

Катионы	λ_i^0	Анионы	λ_i^0
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
Li ⁺	36,68	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,10	Cl ⁻	76,35
K ⁺	73,50	Br ⁻	78,14
Rb ⁺	77,81	I ⁻	78,84
Ag ⁺	61,90	ClO ₄ ⁻	67,36
NH ₄ ⁺	73,55	BrO ₃ ⁻	55,74
1/2 Ca ²⁺	59,50	NO ₃ ⁻	71,46
1/2 Ba ²⁺	63,63	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
1/2 Mg ²⁺	56,6	H ₂ PO ₄ ⁻	36,0
1/2 Cd ²⁺	54,0	1/2 SO ₄ ²⁻	80,02
1/3 La ³⁺	69,7	1/2 S ₂ O ₆ ²⁻	93,0

Таблица 1.4

Удельная электропроводность растворов KCl См·м⁻¹

Концентрация KCl, моль/л	Temperatura, °C		
	0	20	25
0,01	0,0776	0,1278	0,1413
0,02	0,1521	0,2501	0,2765
0,1	0,715	1,167	1,288
1,0	6,541	10,207	11,180

2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

2.1. Введение

Потенциометрия – электрохимический метод изучения реакций в растворах с участием ионов, основанный на измерении равновесного электродного потенциала индикаторного электрода, погруженного в исследуемый раствор.

Потенциал индикаторного электрода, определяющийся активностью компонентов электрохимической реакции, измеряется по отношению к электроду сравнения. Потенциометрию широко применяют в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворах (потенциометрическое титрование), для измерения концентрации ионов водорода (рН-метрия), а также других ионов (ионометрия).

Ниже кратко изложены основные понятия, уравнения и дано описание устройств, используемых в потенциометрии в объёме, достаточном для выполнения предлагаемых лабораторных работ и для сознательного обращения с имеющимся оборудованием. Более расширенное и точное понимание предмета и метода потенциометрии и её приложений требует знакомства со специальной литературой, ссылки на которую даны в конце этой главы. Рекомендуется также прочесть нескольких полезных статей, написанных живым и понятным языком и опубликованных в Соросовском образовательном журнале (см. раздел: библиографический список к работам П-1–П-3, стр. 67–68).

2.1.1. Что такое электрод?

Первыми рукотворными устройствами, составленными из двух электродов, были гальванические элементы, т. е. химические источники тока, вырабатывающие электрическую энергию за счёт прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительных реакций. Их использование, возможно, началось гораздо раньше, чем принято считать. В раскопках шумерских поселений, относящихся к третьему тысячелетию до нашей эры, археологи нашли предметы, которые могли функционировать как электрохимические устройства. Это были глиняные и терракотовые горшки с асфальтовой пробкой, через которую пропущены железный и медный стержни. Когда в них залили морскую воду –

доступный в те времена электролит, оказалось, что они вполне сохранили способность вырабатывать электрический ток.

В 2000 г. было отмечено 200-летие «Вольтова столба», который, по мнению французского физика Д. Араго, представляет собой «снаряд, чуднее которого не изобретал человек, не исключая даже телескопа и паровой машины». В этом устройстве два металла (медь и цинк) разделялись картоном или кожей, смоченной солёной водой.

Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэльса – Якоби (1836 г.), где один электрод представляет собой медную пластинку, находящуюся в растворе сульфата меди, а другой электрод – цинковую пластинку в растворе сульфата цинка. Растворы имеют между собой жидкостное соединение через солевой мостик или электролитический ключ, представляющий собой стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором KCl (рис. 2.1).

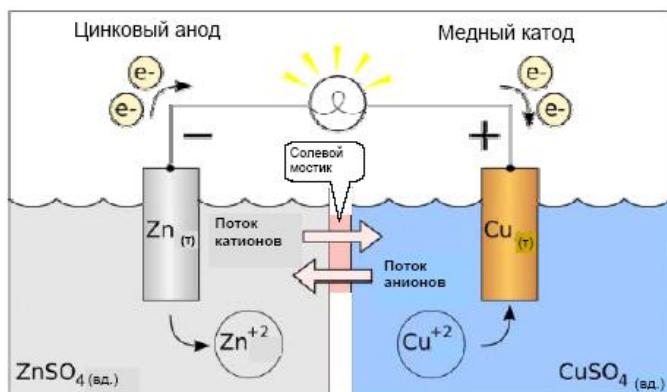


Рис. 2.1. Гальванический элемент Даниэльса – Якоби

Важно заметить, что электрод – это не одна только металлическая пластинка, а металлическая пластинка с окружающим её раствором электролита, содержащим ионы, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции. Металлические части электродов при работе элемента Даниэльса – Якоби выполняют двоякую функцию: они являются реагентами в электродных реакциях окисления и восстановления и одновременно играют роль своеобразной «банки с электронами», являющимися участниками

электрохимического процесса. Электродная реакция на катоде – это реакция восстановления ($M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$), в гальваническом элементе катод заряжен положительно. Для протекания этой реакции используются электроны из металлической пластиинки, которая является донором электронов. Электродная реакция на аноде – это реакция окисления ($M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$), в гальваническом элементе анод заряжен отрицательно. Для протекания реакции окисления нужен акцептор электронов, которым также служит металлическая пластиинка. В элементе Даниэльса – Якоби медный электрод является катодом, а цинковый электрод – анодом.

Роль металлической части электрода как «сосуда с электронами» ещё более отчётливо проявляется при рассмотрении электрода, состоящего из платиновой пластиинки и раствора, содержащего катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Для протекания реакции восстановления $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ необходим поставщик электронов. Им служит пластина из платины – металла химически инертного в данной электродной реакции. Окислительно-восстановительная реакция, в которой участвуют ионы железа, протекает на границе раздела фаз «Pt/электролит», и роль металлической пластины состоит в том, чтобы быть источником электронов. Впрочем, реакция в отдельно взятом электроде быстро прекращается, так как при восстановлении железа(III) платиновая пластиинка, теряя электроны, приобретает положительный заряд, а раствор заряжается отрицательно. Разумеется, электроны не существуют в растворе в свободном виде, а лишь в составе продукта электродной реакции, в данном случае – Fe^{2+} . В результате появляется разность потенциалов между металлом и раствором, которая препятствует дальнейшему протеканию процесса.

Задачей потенциометрии является измерение этой разности потенциалов, называемой в условиях равновесия *потенциалом электрода* (φ). Прямое определение потенциала электрода затруднительно, но для практических целей достаточно провести измерение потенциала рабочего (индикаторного) электрода относительно выбранного эталонного электрода. В качестве последнего используют нормальный водородный электрод (НВЭ), стандартный электродный потенциал которого принимают равным нулю.

Сложность прямого измерения потенциала отдельно взятого электрода средствами обычной электротехники состоит в том, что

любые вольтметры присоединяются к исследуемому источнику напряжения металлическими проводами и не рассчитаны на контакт с раствором электролита. В месте такого контакта появится разность потенциалов между проводом и раствором, которая исказит результаты измерения, поскольку потенциал возникшего «незапланированного» электрода плохо контролируется. Использование НВЭ или другого специально приготовленного электрода сравнения, вместо такого «незапланированного», обеспечивает воспроизводимость измерения разности электродных потенциалов. При проведении измерения относительно электрода сравнения растворы электролитов правого и левого электродов соединяют солевым мостиком, а вольтметр подсоединяют к металлическим частям электродов.

В некоторых случаях раствор электролита может быть общим для обоих электродов. Электрохимическая ячейка, в которой оба электрода помещены в один общий электролит, называется *ячейкой без переноса*.

2.1.2. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста

Основной характеристикой гальванического элемента является разность потенциалов между катодом и анодом, которая называется также *электродвижущей силой* (ЭДС). С точки зрения термодинамики химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, характеризуется стандартным изменением свободной энергии Гиббса. Рассмотрим связь этих величин на примере элемента Даниэльса – Якоби, имея в виду, что соотношения, которые будут получены, легко обобщить.

Как уже отмечалось, в условиях равновесия между металлической пластинкой (медной или цинковой) и раствором электролита имеется разность потенциалов, поэтому перемещение электрона от металла в раствор сопряжено с совершением работы. Известно, что при перемещении заряда q [кулон] между точками с разностью потенциалов E [вольт] совершается работа $W = q \cdot E$ Дж. Например, когда один электрон проходит разность потенциалов 1 В, совершается работа 1 электронвольт (эВ), или $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Если перемещается 1 моль частиц, каждая из которых имеет положительный или

отрицательный заряд, эквивалентный заряду Z электронов, то работа равна

$$W = Z \cdot F \cdot E, \quad (2.1)$$

где F [кулон/моль] – число Фарадея (заряд одного моля электронов), а Z – безразмерная величина.

Фундаментальное уравнение для изменения свободной энергии Гиббса в обратимом процессе, в котором совершается полезная работа W' , выглядит следующим образом:

$$dG = -SdT + VdP - \delta W'.$$

Если T и P постоянны, то изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакции равно полезной работе, или *максимальной полезной работе*, если процесс проводится обратимо:

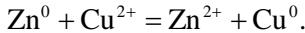
$$\Delta G = -W'. \quad (2.2)$$

Сопоставляя выражения (2.1) и (2.2), получаем очень важное соотношение между легко измеряемой величиной E и изменением энергии Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta G = -ZFE. \quad (2.3)$$

где E – разность электродных потенциалов.

Рассмотрим элемент Даниэльса – Якоби, в котором протекает реакция



Измеряя разность потенциалов E между цинковой и медной пластинками, мы получаем величину ΔG и затем многие другие термодинамические характеристики реакции. Так, дифференцируя соотношение (2.3) по температуре, получаем изменение энтропии в ходе реакции:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = ZF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P.$$

Следовательно, измерение температурного коэффициента разности электродных потенциалов гальванического элемента эквивалентно измерению изменения энтропии протекающей в нём химической реакции.

Уравнение изотермы химической реакции применительно к процессу в элементе Даниэльса – Якоби выглядит следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})},$$

где $a(\text{Zn}^{2+})$ и $a(\text{Cu}^{2+})$ – активности (концентрации) соответствующих ионов в растворах, а ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса. Если разделить обе части этого уравнения на $(-Z \cdot F)$ и учесть соотношение (2.3), получим *уравнение Нернста* для процесса в элементе Даниэльса – Якоби:

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})},$$

где Z – число электронов, переносимое при протекании одного акта реакции, а E^0 ($= 0,916$ В) – разность стандартных электродных потенциалов..

В общем случае уравнение Нернста может быть записано как

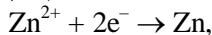
$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \prod a_i^{v_i}, \quad (2.4)$$

где E^0 – стандартная разность электродных потенциалов гальванического элемента, т. е. значение, которое принимает величина E , если активности ионов и летучести газов, входящие в уравнение Нернста, равны единице. Величина E^0 связана с константой равновесия K токообразующей реакции:

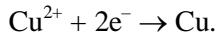
$$E^0 = \frac{RT}{ZF} \ln K.$$

Иногда при написании уравнения Нернста в произведение реакции включают активности конденсированных фаз, а затем полагают их равными единице. Если твёрдые фазы представляют собой чистые вещества, то такой приём полезен как мнемоническое правило. Если же эти фазы являются твёрдыми растворами нескольких веществ, то учёт активностей реагентов, входящих в состав этих твёрдых растворов, необходим.

Уравнение Нернста применимо не только к гальваническому элементу в целом, но и к составляющим его электродам. Следует учитывать, что электродные реакции принято записывать в справочниках как реакции восстановления. Поэтому цинковому электроду (электроду $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$) отвечает электродная реакция



а медному электроду (электроду $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$) – электродная реакция



Уравнение Нернста для этих электродов имеет вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+}),$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}).$$

Для электрода $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

В общем случае уравнение Нернста для полуэлемента (электрода) может быть записано как

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\Pi(\text{ox})}{\Pi(\text{red})}, \quad (2.5)$$

где $\Pi(\text{ox})$ и $\Pi(\text{red})$ – произведения активностей окисленных и восстановленных форм соответственно.

Как известно, для самопроизвольно протекающего процесса при $P, T = \text{const}$ выполняется условие $\Delta G < 0$. Поэтому в силу соотношения (2.3) реакция в гальваническом элементе будет самопроизвольно протекать слева направо, если $E > 0$. Чтобы это условие автоматически выполнялось, используют следующие правила записи гальванического элемента.

1. При символической записи гальванического элемента его изображают таким образом, чтобы левый электрод был анодом (на нём протекает окисление), а правый – катодом (на нём идёт восстановление). Например, в элементе Даниэльса – Якоби процесс на левом электроде $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (окисление), процесс на правом электроде $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (восстановление). Данный элемент изображается как $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$. При этом одинарная вертикальная черта означает границу раздела фаз, двойная черта – солевой мостик; вещества, находящиеся в одной фазе, пишутся через запятую.

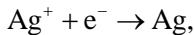
2. ЭДС элемента равна разности электродных потенциалов катода (справа) и анода (слева) $E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}}$.

3. Стандартные электродные потенциалы, приводимые в справочниках, даны для электродных реакций, записанных как реакции восстановления. Стандартный потенциал электрода равен разности электродных потенциалов элемента, в котором исследуемый электрод является правым, а нормальный водородный электрод – левым. Он определяется в условиях, когда активности ионов и летучести газов, участвующих в электродной реакции, равны единице.

2.1.3. Наиболее распространённые типы электродов

Электрод первого рода представляет собой металл, опущенный в раствор, содержащий ионы этого же металла. Если такой электрод в гальваническом элементе является анодом, то металл при протекании реакции окисляется и растворяется. Элемент Даниэльса – Якоби составлен из электродов первого рода.

Серебряный электрод $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, в котором протекает реакция



также является электродом первого рода. Его потенциал равен

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+). \quad (2.6)$$

Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла и опущенного в раствор соли, содержащей тот же анион, что и в используемом труднорастворимом соединении металла. Потенциал электрода второго рода зависит от концентрации аниона, не участвующего в окислительно-восстановительной реакции.

На первый взгляд это определение кажется странным, однако заметим, что в нём не утверждается, что потенциал электрода второго рода не зависит от концентрации катионов металла, принимающего участие в окислительно-восстановительной реакции.

Примерами электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$ – это то, во что превращается серебряный электрод $\text{Ag}^+|\text{Ag}$, если поверхность серебра покрыть слоем AgCl , а в раствор добавить электролит, содержащий

хлорид-ионы¹². Поскольку ионы Cl^- не участвуют в электродной реакции, то потенциал электрода в соответствии с уравнением Нернста не должен зависеть от их концентрации, а будет определяться концентрацией ионов серебра. Это верно, но с оговоркой: сама эта концентрация в данном случае задаётся концентрацией хлорид-ионов, поэтому изменение концентрации последних всё-таки влияет на электродный потенциал. Действительно, учитывая произведение растворимости

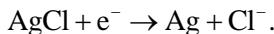
$$L(\text{AgCl}) = [a(\text{Ag}^+)] \cdot [a(\text{Cl}^-)],$$

можно переписать выражение (2.6) как

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{L(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)} = \\ &= \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \{L(\text{AgCl})\} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) = \varphi_2^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь φ^0 – стандартный электродный потенциал серебряного электрода первого рода, а φ_2^0 – стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода второго рода. Видно, что величина концентрации хлорид-ионов однозначно определяет потенциал хлорсеребряного электрода.

Полуреакция для хлорсеребряного электрода может быть записана как

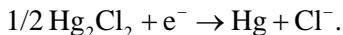


Хлорсеребряный электрод обладает постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. В электрохимических ячейках он широко используется в качестве электрода сравнения.

Каломельный электрод $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ представляет собой каплю ртути, поверхность которой полностью покрыта каломелью (закисной хлористой ртутью). Электролитом является насыщенный раствор KCl или раствор KCl с концентрацией от 1,0 до 3,8 М.

¹² Речь идёт о принципе работы электрода, а не о реальном способе его приготовления. Хлорсеребряные электроды изготавливают путём электролитического нанесения тонкого слоя хлористого серебра на серебряную проволоку или на электролитически покрытую серебром платиновую проволоку. В качестве электролита обычно используют раствор хлористого калия.

Электродная реакция для такого электрода записывается следующим образом:



Потенциал каломельного электрода, как и хлорсеребряного электрода, определяется активностью ионов Cl^- :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-).$$

Электроды на основе инертных благородных металлов (Pt, Au, Pd, Ir). Потенциал этих электролов определяется только окисительно-восстановительными свойствами реагентов и не зависит от материала металлической части электрода. Примером является водородный электрод Pt, $\text{H}_2|\text{H}^+$, изображённый на рис. 2.2, в котором протекает реакция $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$. Он представляет собой пластинку из платинированной платины, погружённую в электролит, через который пропускают водород со скоростью 2–3 пузырька в секунду. Потенциал водородного электрода равен

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{P_{\text{H}_2}^{0.5}}. \quad (2.8)$$

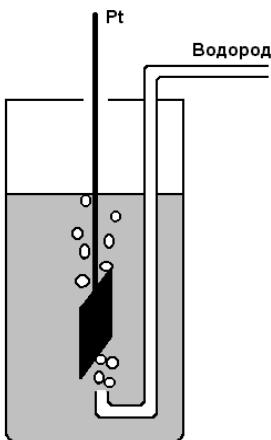


Рис. 2.2. Водородный электрод

Если давление водорода равно 1 атм и активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, то водородный электрод называется *нормальным водородным электродом* (НВЭ). Стандартный электродный потенциал НВЭ равен нулю при любой температуре. Водородный электрод можно использовать в широком диапазоне температур и pH. Он может работать в щелочных растворах до концентрации 4 М, в растворах серной кислоты – до 17 М. К недостаткам водородного электрода следует отнести высокие требования к чистоте водорода и электролита.

2.1.4. Объединение электродов в измерительную ячейку

Измерительная ячейка, как и гальванический элемент, состоит из двух электродов, соединённых друг с другом. Поскольку состав электролита в левом и правом полуэлементах различен, разработаны специальные способы их соединения. Существуют элементы с жидкостными соединениями и элементы без жидкостных соединений.

Один из возможных способов жидкостного соединения электродов уже упоминался выше: это использование солевого мостика. Солевой мостик представляет собой стеклянную трубочку, заполненную очень вязким гелеобразным раствором хлорида калия, например, насыщенным раствором KCl в агар-агаре. Выбор хлорида калия в качестве электролита для заполнения солевого мостика определяется тем, что подвижности ионов и числа переноса ионов K^+ и Cl^- примерно одинаковы ввиду близости их размеров и масс. Поэтому при протекании электрического тока через солевой мостик, заполненный раствором KCl, на его границах не возникает так называемый диффузионный потенциал.

Возникновение диффузионного потенциала при протекании электрического тока через электролит связано с тем, что перенос зарядов осуществляется катионами и анионами не в одинаковой степени. Поэтому при протекании тока через электролит, заполняющий солевой мостик, в котором анионы и катионы обладают разной подвижностью, на границах раздела с жидкими фазами, которые он соединяет, появляется дополнительная разность потенциалов. Если мостик заполнен раствором хлорида калия, этот эффект минимален, потому что подвижности обоих ионов близки и токи, определяемые диффузией анионов и катионов через жидкостное соединение, равны по величине. Такое соединение называют *равнопроводящим*. Кроме хлорида калия для заполнения солевого мостика можно использовать растворы KNO_3 , NH_4NO_3 , $RbCl$.

Иногда можно использовать один и тот же электролит в каждом из электродов. Электрохимические ячейки, в которых оба электрода погружаются в один общий электролит, называются ячейками без переноса. Например, в элементе, составленном из водородного электрода и хлорсеребряного электрода, в качестве электролита можно взять раствор HCl, общий для обоих электродов. При этом никакого дополнительного соединения не требуется.

2.1.5. Измерение ЭДС элемента

Для измерения ЭДС гальванического элемента, т. е. разности электродных потенциалов, взятой со знаком плюс, в принципе достаточно использовать обычный вольтметр. Однако, чтобы полученное значение соответствовало равновесным условиям, необходимо, чтобы значение тока в измерительной цепи было минимальным. Для этого можно применять компенсационные схемы или использовать вольтметр с большим входным сопротивлением (десятки или сотни Мом). Последнему условию удовлетворяют электрические схемы pH-метров и иономеров, и в этих приборах обычно предусмотрена функция измерения ЭДС.

2.1.6. Измерение pH

Важнейшей задачей потенциометрии является измерение pH водных растворов. Ясно, что для этой цели подходит любой электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода. Можно использовать, например, водородный электрод, описанный выше. В качестве электрода сравнения (левого электрода) можно использовать НВЭ. Если водород подаётся под давлением 1 атм, то потенциалы электрода сравнения и измерительного электрода равны соответственно

$$\varphi_{лев} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}} = \varphi^0,$$

$$\varphi_{прав} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a(H^+),$$

а разность электродных потенциалов гальванического элемента равна

$$E = \varphi_{прав} - \varphi_{лев} = \frac{RT}{F} \ln a(H^+) = -\frac{2,3RT}{F} pH.$$

Достоинством такого метода определения pH является отсутствие необходимости калибровки, так как измерение даёт абсолютный результат. Однако для рутинных измерений pH водородный электрод неудобен, поскольку требуется источник газообразного водорода (баллон или генератор).

В pH-метрах промышленного производства обычно используют так называемые стеклянные электроды. Стеклянный электрод не является гальваническим электродом, т. е. не относится к группе

электродов, которые мы описывали до этого. Механизм возникновения электродного потенциала у стеклянного электрода связан не с окислительно-восстановительной реакцией, а с мембранными процессами, напоминающими в известной степени осмотические явления¹³.

Принцип работы стеклянного электрода легко понять, если представить себе мембрану, обладающую селективной проводимостью (высоким значением коэффициента диффузии) для ионов водорода и разделяющую два раствора с различной концентрацией H^+ . Пусть активность ионов водорода в стандартном растворе слева от мембраны равна 0,1 M, а активность (концентрация) ионов водорода в исследуемом растворе справа от мембраны ниже, чем слева. В таком случае возникнет диффузионный поток ионов H^+ через мембрану слева направо, стремящийся выровнять концентрации. Однако через некоторое время процесс остановится, поскольку между растворами возникнет разность потенциалов, противодействующая дальнейшему переносу протонов.

Эта разность потенциалов в состоянии равновесия будет однозначно связана с активностью ионов H^+ в исследуемом растворе и может быть использована для определения pH. В простейшем случае такая связь передаётся уравнением Доннана, совпадающим по виду с уравнением Нернста:

$$\varphi_H = \varphi_H^0 + \frac{RT}{F} \ln a(H^+),$$

где величина φ_H^0 зависит только от материала мембраны, вида электрода и температуры. Данное соотношение выполняется в ограниченном диапазоне pH, впрочем, весьма широком. Для некоторых стеклянных электродов оно справедливо при изменении pH в пределах от 0 до 10, т. е. при изменении активности H^+ на 10 порядков.

¹³ Следует иметь в виду, что в аналитической химии термином *электрод* обозначают как гальванические электроды, так и мембранные или ионоселективные. Металлическую часть гальванического электрода также иногда называют электродом. Различают вспомогательные электроды и электроды сравнения, различие между которыми не в принципе работы, а в месте расположения в измерительной ячейке.

Однако прямое измерение разности потенциалов между растворами обычным вольтметром наталкивается на ту же сложность, что и попытка прямого измерения потенциала гальванического электрода. В месте контакта жидкых растворов с металлическими проводами, идущими от вольтметра, возникают скачки электрического потенциала, и результат измерения становится некорректным. Необходимо найти способ, как правильно соединить измерительный прибор с электролитом.

Решение состоит в том, что нужно присоединить к растворам слева и справа от мембраны по дополнительному электроду (можно использовать хлорсеребряные электроды) и подключить вольтметр к металлическим частям этих электродов. Один из этих электродов называется внутренним вспомогательным электродом, а другой – внешним электродом сравнения (рис. 2.3). На схеме показан электролитический ключ, обозначенный буквой «К». Это может быть капилляр, настолько тонкий, что перемешивания растворов не происходит, или небольшое отверстие, перекрытое пористой перегородкой.

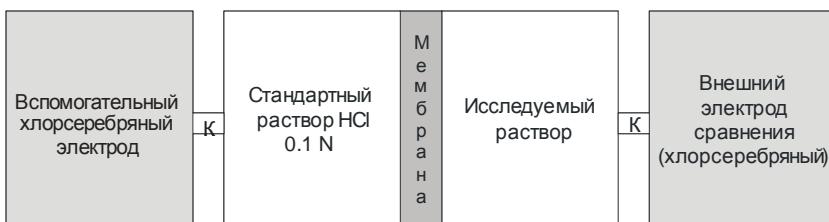


Рис. 2.3. Схема измерительной ячейки со стеклянным электродом для определения pH

На самом деле внутренний вспомогательный электрод погружен непосредственно в стандартный раствор 0,1 N HCl. Поэтому в ячейке присутствуют только три раствора: стандартный раствор HCl (он же является электролитом для внутреннего вспомогательного электрода), исследуемый раствор и раствор KCl во внешнем электроде сравнения.

Вспомогательный электрод, стандартный раствор HCl и мембрана образуют устройство, называемое стеклянным электродом, внешний вид которого показан на рис. 2.4. Для измерения pH с помощью такого электрода нужен ещё электрод сравнения.



Рис. 2.4. Устройство стеклянного электрода

В качестве внешнего электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод. Внутренним электролитом в нём является раствор хлорида калия, который соединяется с исследуемым раствором электролитическим ключом. Это может быть пористая керамика или тонкий капилляр (рис. 2.5).

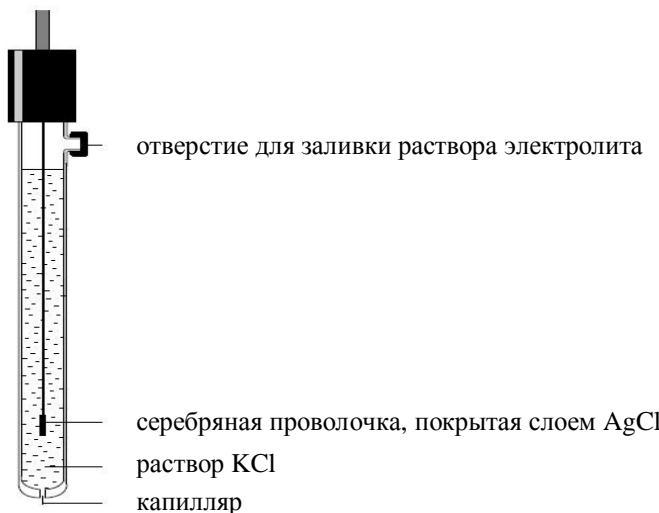


Рис. 2.5. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения

Всё было бы хорошо, если бы удалось найти соответствующую мембрану с протонной проводимостью. В действительности в конструкции стеклянного электрода применяют стеклянные катионаобменные мембранны, обладающие проводимостью не для

протонов, а для ионов щелочных металлов, например Na^+ . На стеклянной мембране, помещённой в водную среду, образуется тонкий ($\approx 10^{-4}$ мм) слой гидратированной кремниевой кислоты, именно в этом слое происходит обмен протонами между растворами (стандартным и исследуемым) и мембраной. В схеме реакций, описывающих работу электрода, появляются стадии ионного обмена на границе раствор – стекло. Это усложняет теоретическое описание процесса, но не меняет принцип возникновения электродного потенциала. С практической точки зрения особенностью pH-метрии с использованием стеклянного электрода является необходимость специфической подготовки в работе и калибровки по стандартным буферным растворам. Процедура подготовки к работе нового стеклянного электрода описана в прил. 2.1.

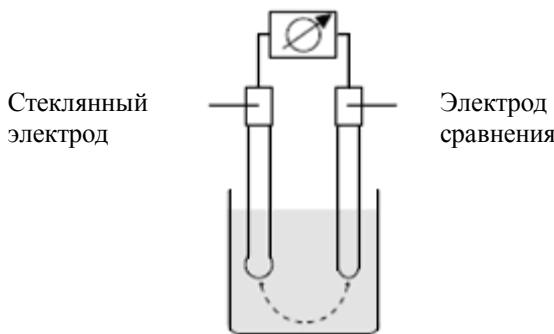


Рис. 2.6. Устройство ячейки для измерения pH, составленной из стеклянного электрода и электрода сравнения

На рис. 2.6 схематически изображена измерительная ячейка для измерения pH с помощью стеклянного электрода.

pH-метры промышленного производства часто комплектуются стеклянным электродом, объединённым в один блок с электродом сравнения. Такая конструкция называется комбинированным электродом. Кроме комбинированного электрода в стаканчик с исследуемым раствором обычно погружается штатный датчик температуры pH-метра, который не следует путать с электродом сравнения. Комбинированный электрод, включающий вспомога-

тельный внутренний электрод, стеклянную мембрану и встроенный электрод сравнения, может выглядеть так, как показано на рис. 2.7.

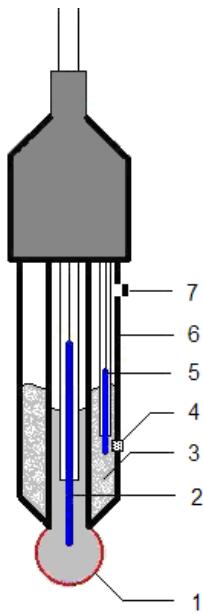


Рис. 2.7. Стеклянный электрод со встроенным электродом сравнения (комбинированный электрод): 1 – мембрана; 2 – внутренний вспомогательный хлорсеребряный электрод, в котором электролитом является раствор HCl; 3 – раствор KCl; 4 – электролитический ключ для гальванической связи раствора KCl с исследуемым раствором; 5 – электрод сравнения; 6 – стеклянный корпус; 7 – заливочное отверстие электрода сравнения

В заключение этого раздела приведём схему классификации электродов (рис. 2.8), включающую как гальванические электроды с электрохимической реакцией, так и электроды без неё.

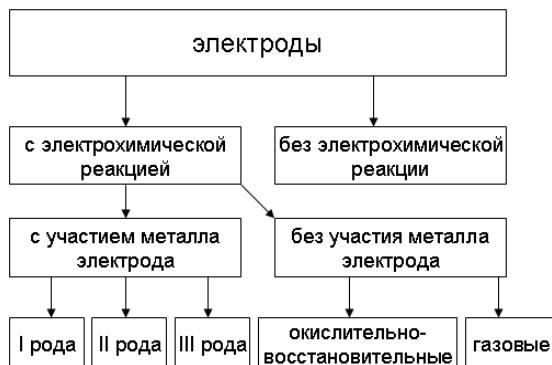


Рис. 2.8. Классификация электродов

2.1.7. Ионометрия

Ионометрия – это способ определения концентрации ионов в жидкких растворах, основанный на использовании ионоселективных электродов, основным элементом которых служат мембранны, избирательно пропускающие ионы только одного вида. Исторически первым ионоселективным электродом, получившим широкое распространение, был стеклянный электрод для измерения pH. Исследования явлений, сопровождающих работу стеклянного электрода, привели к созданию различных мембран, избирательно проницаемых только для определённых катионов или только для определённых анионов.

Схема измерительной ячейки с ионоселективным электродом аналогична схеме ячейки со стеклянным электродом, показанной на рис. 2.3. Основным элементом в том и другом случае является мембрана, разделяющая два раствора электролита. Именно на ней возникает разность потенциалов, позволяющая измерить концентрацию определяемого иона. Остальные элементы ячейки играют очень важную, но вспомогательную роль.

Рассмотрим для примера анионообменную или твёрдую кристаллическую мембрану, обладающую ионной электропроводностью для анионов Cl^- и не проницаемую для других анионов и катионов. Пусть по одну сторону мембранны находится стандартный раствор, содержащий хлорид-ионы, например раствор KCl, а по другую – исследуемый раствор, содержащий ионы Cl^- в неизвестной концентрации. Как и в рассмотренном случае стеклянного электрода, концентрация ионов Cl^- по обе стороны мембранны будет стремиться к выравниванию, однако этому будет препятствовать возникающая разность потенциалов между растворами, разделёнными мембраной. Эта разность потенциалов в состоянии равновесия может быть использована для определения концентрации определяемых ионов в исследуемом растворе (в данном случае – хлорид-ионов).

Как и при измерении pH, измерительная ячейка должна содержать два гальванических электрода. Вспомогательный электрод находится внутри мембранныго электрода и погружён во внутренний стандартный раствор. Внешний электрод сравнения заполняется раствором электролита, который контактирует с исследуемым

раствором через капилляр или электролитический ключ (рис. 2.9). Разность потенциалов между вспомогательным электродом и внешним электродом сравнения складывается из нескольких скачков потенциала на межфазных границах. В простом случае, когда мембрана проницаема лишь для одного типа ионов, величина электродного потенциала зависит от активности определяемого



Рис. 2.9. Схема измерительной ячейки с ионоселективным электродом для определения хлорид-ионов

иона, а также от конструкции электрода. ЭДС такой ячейки описывается уравнением, схожим с уравнением Нернста:

$$E = E_M + 0,058 \cdot \lg a(\text{Cl}^-), \quad (2.9)$$

где E_M – сумма ЭДС, возникающих на границах раздела фаз:

- 1) между внутренним вспомогательным электродом и внутренним стандартным раствором определяемого иона;
- 2) между внутренним стандартным раствором и мембраной;
- 3) между электродом сравнения и исследуемым раствором.

Если определяемый ион (A) имеет заряд Z_A и активность a_A , то уравнение (2.9) можно записать как

$$E = E_M + \frac{0,058}{Z_A} \cdot \lg a_A. \quad (2.10)$$

В более сложном случае, когда кроме определяемого иона в растворе имеются другие мешающие ионы, способные вступать в реакции ионного обмена с мембраной, в уравнение (2.10) вводят показатель, учитывающий их влияние:

$$E = E_M + \frac{0,058}{Z_A} \cdot \lg \left[a_A + \sum_{a_B} K_{A/B} (a_B)^{Z_A/Z_B} \right],$$

где a_A – активность определяемого иона; a_B – активность мешающих ионов; Z_A – заряд определяемого иона с учётом знака, Z_B – заряд мешающего постороннего иона с учётом знака; $K_{A/B}$ – потенциометрический коэффициент селективности. Хорошие ионоселективные электроды обладают коэффициентом селективности 10^{-3} – 10^{-5} , т. е. тысячекратные и даже большие избытки посторонних ионов не влияют на работу электрода. Потенциометрический коэффициент селективности стеклянного электрода – 10^{-10} – 10^{-14} . На сегодняшний день это лучший ионоселективный электрод.

Классификация ионоселективных электродов связана с материалом и особенностями строения мембранны. Различают твёрдые электроды на основе ионообменных смол, стёкол, моно- и поликристаллов, а также жидкостные и плёночные электроды. На рис. 2.10 показан внешний вид ионоселективного электрода серии ЭЛИТ и приведены основные технические характеристики электродов этой серии при определении различный ионов.



Ион	Линейный диапазон, pH	Диапазон значений pH анализируемого раствора	Мешающие ионы
NO_3^-	4,3 – 1,0	2,0 – 9,0	CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^-
K^+	5,0 – 1,0	2,0 – 9,0	NH_4^+ , Na^+
Ca^{2+}	5,0 – 1,0	2,0 – 9,0	Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}
NH_4^+	4,7 – 1,0	3,0 – 8,5	K^+ , Na^+
Ag^+	5,0 – 1,0	3,0 – 9,0	Hg_2^+
F^-	5,0 – 1,0	4,0 – 7,0	Fe^{3+} , Al^{3+}
S^{2-}	5,0 – 1,0	13,0 – 14,0	Hg_2^+
Cu^{2+}	5,0 – 1,0	3,0 – 7,0	Hg_2^+ , Ag^+ , Fe^{3+}
Cl^-	4,0 – 1,0	3,0 – 9,0	S^{2-} , Γ , Br^-
Br^-	5,0 – 1,0	3,0 – 9,0	S^{2-} , Γ , Cl^-
Γ	5,0 – 1,0	3,0 – 9,0	S^{2-} , Cl^- , Br^-
CN^-	5,0 – 2,0	11,0 – 13,0	S^{2-} , Γ , Ag^+

Рис. 2.10. Ионоселективный электрод серии ЭЛИТ

2.1.8. Теория Дебая – Хюккеля

Теория Дебая – Хюккеля позволяет рассчитывать коэффициенты активности ионов в растворах, содержащих другие ионы. Для наглядности представим себе большой многозарядный ион, например, положительно заряженную коллоидную частицу, которая помещается в раствор электролита. Вблизи этой частицы происходит перераспределение ионов, возникает избыток анионов и недостаток катионов в сравнении со средней по раствору концентрацией. Если зафиксировать это распределение, или *ионную атмосферу*, и убрать из раствора коллоидную частицу, то в месте, где она располагалась, обнаружится потенциал, создаваемый ионной атмосферой. Ясно, что если вернуть частицу обратно в раствор, то её энергия будет зависеть от электрического потенциала в точке, где она находится. Задача теории состоит в определении коэффициента активности (γ) заряженной частицы, зависящего от энергии её взаимодействия с ионной атмосферой. Выводы теории оказываются справедливыми не только для коллоидных частиц, но и для частиц небольшого размера, включая однозарядные ионы.

Энергия взаимодействия иона со своей ионной атмосферой E равна разности химических потенциалов иона в реальном растворе (растворе с ионной силой I) и растворе с нулевой ионной силой ($I = 0$), который мы будем считать идеальным:

$$E = \mu^I - \mu^0 = RT \ln \gamma.$$

Напомним, что ионной силой раствора называется величина

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2,$$

где m_i – молярная концентрация иона сорта i , Z_i – его заряд.

Важно заметить, что рассчитываемый таким образом коэффициент активности учитывает неидеальность раствора, связанную только с влиянием ионной силы.

Логика дальнейшего расчёта, который мы не будем приводить полностью, состоит в следующем.

Потенциал ψ на расстоянии r от иона (коллоидной частицы) с зарядом Z в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и нулевой ионной силой равен

$$\psi_0 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot r}.$$

Распределение других присутствующих в растворе катионов и анионов вокруг центрального иона в таком потенциале задаётся формулой Больцмана. Потенциал, создаваемый всеми зарядами на расстоянии r от иона, можно получить, решая уравнение Пуассона. Решение для раствора с ионной силой I (моль/м³) при некоторых упрощающих предположениях выглядит так:

$$\psi_I = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot r} \exp(-r/D).$$

Величина D называется радиусом ионной атмосферы и равна

$$D = \left(\frac{kT \cdot 4\pi\epsilon_0\epsilon}{8\pi e^2 N_A I} \right)^{1/2}.$$

Как и следовало ожидать, присутствие ионной атмосферы приводит к тому, что потенциал вокруг центрального иона падает более быстро, чем при нулевой ионной силе, поскольку заряд центрального иона частично экранируется. При $I \rightarrow 0$ радиус ионной атмосферы стремится к бесконечности, экспонента стремится к единице, а ψ_I стремится к ψ_0 .

Ясно, что потенциал ψ_a , создаваемый только ионной атмосферой без учёта вклада центрального иона, можно найти как разность величин ψ_I и ψ_0 :

$$\psi_a = \psi_I - \psi_0 = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot r} [\exp(-r/D) - 1].$$

Предполагая, что показатель экспоненты $\ll 1$, находим потенциал ионной атмосферы в месте расположения центрального иона при $r \rightarrow 0$:

$$\psi_a(0) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot r} \left(1 - \frac{r}{D} - 1 \right) = -\frac{Ze}{D \cdot 4\pi\epsilon_0\epsilon}.$$

Энергия взаимодействия центрального иона Ze со своей ионной атмосферой в расчёте на 1 моль равна

$$E = -\frac{Z^2 e^2 N_A}{2D \cdot 4\pi\epsilon_0\epsilon}.$$

Искомый коэффициент активности находится как

$$\ln \gamma = \frac{E}{RT} = -\frac{e^3}{(4\pi\epsilon_0\epsilon \cdot kT)^{3/2}} \sqrt{2\pi N_A 10^3} \cdot Z^2 \sqrt{I} = -A_0 Z^2 \sqrt{I},$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, e – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ кулон), численный коэффициент 10^3 вводится, чтобы ионную силу можно было подставлять в моль/л.

В системе CGSE эта формула выглядит так:

$$\ln \gamma = -\frac{e^3}{(\varepsilon \cdot kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{10^3}} \cdot Z^2 \sqrt{I} = -A_0 Z^2 \sqrt{I},$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К, $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ единиц заряда электрона в системе CGSE. В таком виде она часто фигурирует в литературе.

Если вместо натурального логарифма использовать десятичный, а ионную силу подставлять в моль/л, то для воды при 25°C величина A_0 равна 0,509:

$$\lg \gamma = -0,509 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I} \approx -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}.$$

Эта формула известна как первое приближение теории Дебая – Хюккеля для коэффициента активности иона в растворе электролита. Для водных растворов 1,1-электролитов она справедлива до концентраций электролита порядка 10^{-2} М. Второе приближение учитывает конечный размер центрального иона и приводит к следующей формуле:

$$\lg \gamma = \frac{-A_0 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \approx \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

В знаменателе перед корнем стоит размерный коэффициент (aB) , a – диаметр иона, B – константа, зависящая от произведения εT . Как видно из таблицы, для ионов диаметром 0,3 нм, находящихся в водном растворе, произведение (aB) примерно равно 1 моль $^{-1/2}$ л $^{1/2}$.

Таблица 2.1
Значения констант A и B для водных растворов

T, °C	A, [моль $^{-1/2}$ л $^{1/2}$]	B, [нм $^{-1}$ моль $^{-1/2}$ л $^{1/2}$]
25	0,509	3,29
30	0,514	3,30
35	0,519	3,31
40	0,524	3,32
50	0,535	3,34
60	0,547	3,37

Второе приближение справедливо до концентраций около 10^{-1} М. При больших концентрациях используют третье приближение:

$$\lg \gamma \approx \frac{-0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + CI.$$

Величина C – это эмпирическая константа.

Приведённые выше формулы дают возможность расчёта коэффициента активности отдельного иона, помещённого в раствор электролита с ионной силой I . При этом активность ионов данного сорта есть произведение коэффициента активности на их концентрацию. Поскольку при диссоциации электролита всегда образуются как катионы, так и анионы, то в большинстве случаев для характеристики свойств раствора достаточно знать комбинацию коэффициентов активности положительных и отрицательных ионов, называемую *среднеионным коэффициентом активности* γ_{\pm} . Для электролитов типа KCl или HCl, диссоциирующих на однозарядные катион и анион (1,1-валентные электролиты или 1,1-электролиты), среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} по определению равен

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}.$$

Для электролитов с другими типами валентности связь γ_{\pm} с коэффициентами γ_+ и γ_- приведена, например, в справочнике [9].

Зависимость среднеионного коэффициента активности от ионной силы раствора в первом, втором и третьем приближении теории Дебая – Хюккеля задается соотношениями, похожими на соответствующие формулы для отдельного иона:

$$\lg \gamma_{\pm} \approx -0,5 \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I},$$

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \frac{-0,5 \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \frac{-0,5 \cdot |Z_+ Z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + CI.$$

Ещё одной важной характеристикой растворов является *активность электролита*. Хотя этот термин является общепринятым, его нельзя признать удачным, так как он вызывает неверные ассоциации. В химической термодинамике активность вводится в теории реальных растворов как величина, аналогичная концентрации вещества в идеальном растворе и имеющая размерность концентра-

ции. В электрохимии и теории электролитической диссоциации термином «активность электролита» обозначается нечто иное. Для сильного 1,1-электролита его активность a по определению равна

$$a = m^2 \gamma_{\pm}^2,$$

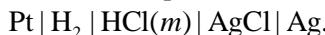
где m – моляльность раствора. Видно, что активность электролита соотносится с концентрацией электролита таким же образом, как произведение растворимости электролита соотносится с его растворимостью. Размерность величины a иная, чем размерность концентрации, и зависит от типа валентности электролита. Для электролитов с различными типами валентности формулы, связывающие a с величинами m и γ_{\pm} , приведены, например, в справочнике [9] и в учебниках.

2.2. Лабораторные работы

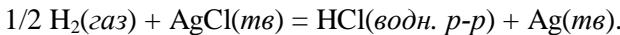
2.2.1. Работа П-1. Потенциометрическое определение коэффициентов активности соляной кислоты

Целью лабораторной работы является измерение стандартной ЭДС хлорсеребряного электрода и определение зависимости среднеионного коэффициента активности ионов H^+ и Cl^- от концентрации соляной кислоты.

Для определения коэффициентов активности соляной кислоты потенциометрическим методом удобно использовать гальванический элемент, составленный из водородного и хлорсеребряного электродов с HCl в качестве электролита:



В элементе протекает реакция



Потенциал левого (водородного) электрода равен

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi_{\text{лев}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0,5}}.$$

Если давление водорода равно 1 атм, то

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi_{\text{лев}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a(H^+).$$

Потенциал правого (хлорсеребряного) электрода

$$\varphi_{\text{прав}} = \varphi_{\text{прав}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-).$$

Разность электродных потенциалов элемента, составленного из этих электродов, равна

$$E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a(H^+)a(Cl^-) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a(HCl),$$

где E^0 – стандартная разность электродных потенциалов элемента. Поскольку концентрации H^+ и Cl^- равны, формула сводится к следующей:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\pm}^2 m^2) = 0,222 - 0,0591 \cdot \lg(\gamma_{\pm}^2 m^2).$$

Если измерена величина E в зависимости от m и известна φ_0 для хлорсеребряного электрода, то расчёт среднеионного коэффициента активности как функции m тривиален. Пример расчёта, приводящего к общепринятым значениям γ_{\pm} , показан в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Расчёт среднеионного коэффициента активности

m , моль/кг	E , В	$(0,222 - E)$, В	$(0,222 - E) / 0,0591$	$(m\gamma_{\pm})^2$	$m\gamma_{\pm}$	γ_{\pm}
0,001	0,5784	-0,3564	-6,0310	9,31E-07	0,000965	0,965
1	0,2329	-0,0109	-0,1841	0,654481	0,809	0,809

Можно не использовать справочное значение φ_0 , а извлечь его из полученных данных. Однако в таком случае уравнение Нернста содержит две неизвестных величины: константу φ_0 и переменную γ_{\pm} , которая является функцией концентрации. В качестве второго уравнения можно взять формулу Дебая – Хюккеля. Чтобы охватить весь массив полученных данных, следует применять третье приближение теории Дебая – Хюккеля. Нужно учесть, что для раствора HCl ионная сила I совпадает с концентрацией m , а $|Z_+| = |Z_-| = 1$:

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} [\ln(m) + \ln(\gamma_{\pm})] = E^0 - 0,1183 \cdot [\lg(m) + \lg(\gamma_{\pm})].$$

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \frac{-0,5 \cdot \sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} + C \cdot m.$$

Если исключить из этих уравнений γ_{\pm} , получаем:

$$E = E^0 - 0,1183 \cdot \lg(m) + \frac{0,059 \cdot \sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} - 0,1183 \cdot C \cdot m.$$

Полученное уравнение тоже содержит две неизвестные величины: стандартную разность электродных потенциалов элемента E^0 и коэффициент третьего приближения C . Поскольку обе они являются константами, удаётся построить линейную анаморфозу, из которой можно определить E^0 . Для этого перегруппируем слагаемые:

$$E + 0,1183 \cdot \lg(m) - \frac{0,059 \cdot \sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} = E^0 - 0,1183 \cdot C \cdot m.$$

Обозначая левую часть равенства символом E' , имеем:

$$E' = E^0 - 0,1183 \cdot C \cdot m.$$

Последнее выражение есть искомая линейная анаморфоза. Нужно построить график зависимости E' от m и определить E^0 из отрезка, отсекаемого на оси y . Величина E' комбинируется из экспериментально измеренных значений ЭДС элемента при разных m и двух слагаемых, зависящих только от m . После определения E^0 следует повторить описанную выше процедуру определения среднеионного коэффициента активности.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка состоит из гальванической ячейки, составленной из водородного и хлорсеребряного электродов, генератора водорода для питания водородного электрода, термостата и pH-метра, который работает в режиме измерения ЭДС (рис. 2.11). Водородный электрод имеет оливки для подключения к линии подачи водорода и соединяется с основной частью ячейки через шлиф.

Измерения проводятся при температуре 25 °C, термостат включается лаборантом. Студентам следует ознакомиться с инструкцией по работе с термостатом и периодически контролировать температуру. Генератор водорода заранее включается лаборантом, студентам следует ознакомиться с его устройством по описанию. При отсутствии генератора можно подавать чистый водород из баллона через редуктор и регулятор расхода.

Проведение измерений

В работе используются растворы HCl, приготовленные лаборантом, их концентрации 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 N.

Измеряют последовательно ЭДС элементов, заполненных растворами соляной кислоты, начиная с меньших концентраций. Заполняют

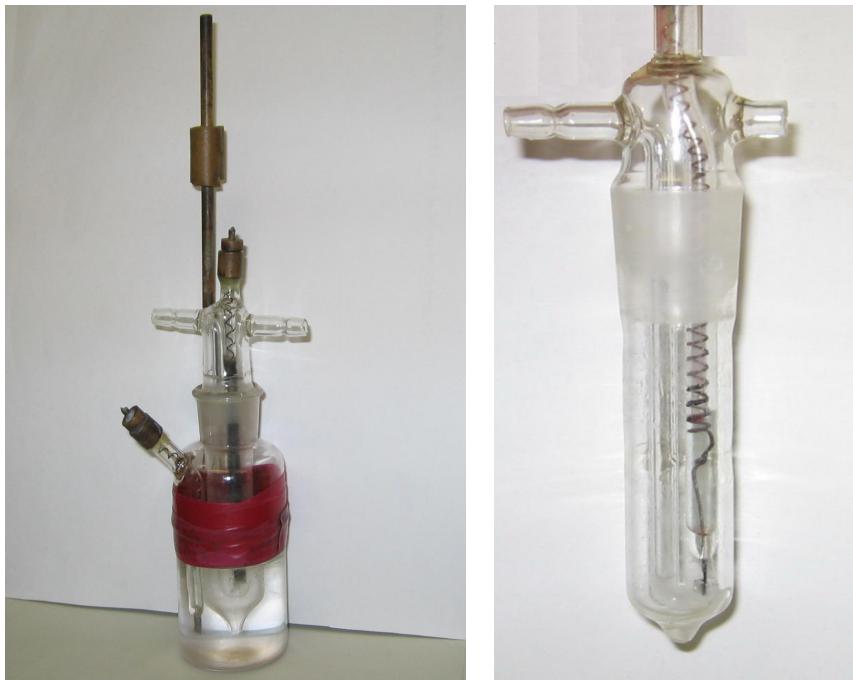


Рис. 2.11. Гальваническая ячейка, используемая в работе П-1 (слева), и водородный электрод, входящий в состав ячейки (справа). Водород поступает по трубке и пробулькивает около платиновой пластинки

ячейку исследуемым раствором, устанавливают её в термостат и пропускают ток водорода в водородный электрод. Измеряют и записывают значение ЭДС этого гальванического элемента.

Следует иметь в виду, что равновесная ЭДС устанавливается через некоторое время, необходимое для насыщения водородом платинированного платинового электрода и установления постоянной температуры. Измерение можно считать законченным, когда ЭДС ячейки меняется не более чем на 1–2 мВ в течение 5 мин.

После окончания измерений нужно вымыть ячейку и заполнить её дистиллированной водой.

Результаты экспериментов заносят в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Определение E^0

C_{HCl} , моль/л	m_{HCl} , моль/кг	E , В	E' , В

Далее следует построить зависимость E' от m и определить величину E^0 . Пользуясь найденной величиной E^0 , рассчитать коэффициенты активности растворов соляной кислоты. Данные представить в виде табл. 2.4.

Таблица 2.4

Определение γ_{\pm}

m , моль/кг	\sqrt{m}	E , В	$\lg m$	$\lg \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}	γ_{\pm} справочн.

Сравнить найденные значения γ_{\pm} со справочными данными.

Построить график зависимости γ_{\pm} от \sqrt{m} . Для проведения расчётов рекомендуется использовать программу Excel, для построения графиков – программы Origin или SciDaViz.

2.2.2. Работа П-2. Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом

При выполнении лабораторной работы предлагается решить две задачи:

- познакомиться с методом потенциометрического титрования и определить концентрацию неизвестного раствора кислоты;
- потенциометрическим методом определить константу диссоциации слабой кислоты.

Обе они могут быть решены с использованием одного и того же массива экспериментальных данных, а именно кривой титрования, т. е. зависимости pH раствора слабой кислоты от количества добавленной щёлочи.

Потенциометрическое титрование является стандартной несложной процедурой. При любом виде титрования измеряется некоторое свойство раствора, которое характерным образом изменяется вблизи точки эквивалентности (например, окраска раствора, в который

добавлен индикатор). При кислотно-основном потенциометрическом титровании измеряемой величиной является pH раствора. Кривая титрования имеет S-образный вид, в точке эквивалентности на зависимости pH от количества прилитого титранта наблюдается точка перегиба. Поскольку точке перегиба отвечает максимум первой производной, для более точного определения положения точки эквивалентности можно построить дифференциальную кривую.

Способ решения второй задачи тоже ясен. В разбавленном растворе слабой кислоты знание pH эквивалентно (почти) знанию концентрации протонов в растворе. Поскольку общая концентрация кислоты известна, то, поделив концентрацию H^+ на концентрацию кислоты, получаем степень диссоциации, а её легко пересчитать в константу равновесия. В принципе, для всего этого достаточно измерить pH раствора кислоты, но коль скоро в нашем распоряжении будут иметься данные, полученные при титровании, то можно использовать и их. При более строгом рассмотрении необходимо учесть, что pH определяется всё же не концентрацией, а активностью протонов, а K_a и K_C – разные константы.

Целью работы является определение концентрации слабой однозарядной кислоты (муравьиной, уксусной или иной – по указанию преподавателя) методом потенциометрического титрования и определение её константы диссоциации. Константа диссоциации кислоты выражается следующим образом:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = a_{H^+} \cdot \frac{m_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}}{m_{HA}}.$$

Здесь учтено, что для недиссоциированной кислоты $a_{HA} \approx m_{HA}$. Логарифмируя, получаем:

$$-pK_a = -pH + \lg \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} + \lg \gamma_{A^-} = -pH + \lg m_{A^-} - \lg m_{HA} + \lg \gamma_{A^-}.$$

Дальнейшие расчёты зависят от того, имеем ли мы дело с исходным водным раствором чистой кислоты или с серией растворов, которые образуются в процессе титрования исходного раствора щёлочью.

В первом случае концентрации ионов A^- и H^+ , образующихся при диссоциации кислоты, равны между собой:

$$m_{A^-} = m_{H^+}.$$

Если в качестве простого приближения принять, что коэффициенты активности всех частиц близки к единице, то получается

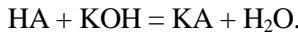
$$-pK_a = -pH - pH - \lg m_{HA},$$

т. е.

$$pK_a = 2pH + \lg m_{HA}. \quad (2.11)$$

Для разбавленных растворов слабо диссоциирующих кислот, например уксусной кислоты, это достаточно хорошее приближение. Подробнее о диссоциации слабой кислоты см. [3].

Во втором случае, когда анализируются данные, полученные для серии растворов в ходе потенциометрического титрования, следует учитывать коэффициенты активности. Рассмотрим процесс нейтрализации слабой одноосновной кислоты НА сильным основанием, например KOH:



Обозначим исходную концентрацию кислоты символом a , концентрацию добавленной щёлочи в титруемом растворе – символом b . Величина b увеличивается по мере добавления щёлочи, а величина a уменьшается вследствие увеличения общего объёма раствора.

Если соль KA является сильным электролитом, то количество катионов K^+ (m_{K^+}) в рабочем растворе равно количеству добавленной щёлочи. Поскольку общее количество анионов равно количеству катионов, то

$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-],$$

откуда следует

$$[\text{A}^-] = b - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+].$$

В ходе титрования слабой кислоты сильной щёлочью достаточно быстро начинает выполняться условие $b \gg |[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]|$. Поэтому при титровании $[\text{A}^-] \approx b$. Учитывая уравнение материального баланса

$$a = m_{HA} + m_{A^-},$$

получаем

$$m_{HA} = a - b,$$

и выражение для константы диссоциации сводится к следующему:

$$K_a = a_{H^+} \cdot \frac{b}{a-b} \cdot \gamma_{A^-}.$$

$$pK_a = pH - \lg \frac{b}{a-b} - \lg \gamma_{A^-}.$$

Величину коэффициента активности можно вычислить по теории Дебая – Хюккеля. Если ограничиться вторым приближением теории, получаем следующую формулу для расчёта pK_a :

$$pK_a = pH - \lg \frac{b}{a-b} + \frac{0,506\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}. \quad (2.12)$$

Следует построить зависимость значений pK_a , рассчитанных по формуле (2.12), от количества добавленной щёлочи и ограничиться областью на «кислой» ветви кривой титрования, удалённой как от её начала, так и от точки эквивалентности.

Экспериментальная часть



Рис. 2.12. Комбинированный электрод и датчик температуры

Измерительная ячейка представляет собой стаканчик на 100 мл, в который опущен комбинированный электрод ЭСК-10601/7, включающий в себя стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Кроме электродов, в стаканчик опущен также датчик температуры (на рис. 2.12 он чёрный, слева от электрода). Измерения проводятся при комнатной температуре. Перед началом измерений нужно ознакомиться с порядком работы на pH-метре по инструкции, находящейся на рабочем столе.

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- pH-метр «Анион 4101» и измерительный электрод;
- готовые растворы KOH и исследуемой кислоты;
- бюретка для титрования;
- магнитная мешалка и стаканчики на 100 мл;

– буферные растворы для калибровки pH-метра.

Исходные водные растворы приготовлены лаборантом и имеют следующие концентрации:

Растворённое вещество	Концентрация
Муравьиная кислота, или уксусная кислота	$\approx 0,1 \text{ М}$ (точное значение измеряется при выполнении работы)
KOH	$\approx 0,1 \text{ М}$ (точное значение написано на ёмкости с раствором)

Проведение измерений

Приподнять держатель, в котором закреплены комбинированный электрод и датчик температуры, убрать стаканчик с раствором, в котором они находились, обмыть дистиллированной водой и осушить фильтровальной бумагой. Пипеткой на 20 мл налить 40 мл раствора кислоты в стаканчик на 100 мл, поместить туда якорёк и поставить на магнитную мешалку. Опустить в стаканчик комбинированный электрод и датчик температуры, измерить pH раствора, результат записать.

Оттитровать этот раствор щёлочью для предварительного определения точки эквивалентности.

Провести повторное титрование, добавляя вначале по 1 мл щёлочи, а вблизи точки эквивалентности – по 0,1 мл. Построить график зависимости pH от V и дифференциальный график $\Delta pH / \Delta V$ от V (V – объём прилитой щёлочи), найти точку эквивалентности и рассчитать точную концентрацию кислоты.

Результаты экспериментов занести в таблицу.

Рассчитать pK_a кислоты по формуле (2.11), исходя из измеренного значения pH исходного раствора кислоты (первый способ).

Найти pK_a исследуемой кислоты вторым способом, пользуясь формулой (2.12) и не забывая учсть изменение объёма раствора при добавлении щёлочи. Построить график зависимости рассчитанного значения pK_a кислоты от количества добавленной щёлочи. Обратите внимание на то, что приближения, сделанные при выводе формулы (2.12), перестают выполняться как при небольших добавках щёлочи, так и при приближении к точке эквивалентности.

2.2.3. Работа П-3. Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента и расчёт термодинамических величин

Целью работы является измерение температурного коэффициента гальванического элемента и расчёт изменения энергии Гиббса и энтропии при протекании химической реакции в гальваническом элементе. Исследуется процесс в элементе, составленном из водородного и хлорсеребряного электродов с HCl в качестве электролита.

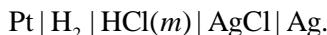
В разделе «Термодинамика гальванического элемента» показано, что существует простое соотношение (2.3), связывающее ЭДС гальванического элемента E и изменение энергии Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta G = -ZFE.$$

Дифференцируя это соотношение по температуре, получаем выражение для изменения энтропии в ходе реакции:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = ZF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P.$$

В работе используется гальванический элемент, составленный из водородного и хлорсеребряного электродов, электролитом является соляная кислота:



В элементе протекает реакция



Потенциал левого (водородного) электрода равен

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi_{\text{лев}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)}{P_{\text{H}_2}^{0.5}}.$$

Если давление водорода равно 1 атм, то

$$\varphi_{\text{лев}} = \varphi_{\text{лев}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+).$$

Потенциал правого (хлорсеребряного) электрода

$$\varphi_{\text{прав}} = \varphi_{\text{прав}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-).$$

Разность электродных потенциалов элемента, составленного из этих электродов,

$$E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln[a(H^+)a(Cl^-)] = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a(HCl),$$

где E^0 – стандартная разность электродных потенциалов элемента. Поскольку концентрации H^+ и Cl^- равны, формула сводится к следующей:

$$E_0 = E + \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\pm}^2 m^2).$$

Коэффициент активности γ_{\pm} , необходимый для расчёта E^0 , рекомендуется взять из справочника [9].

Экспериментальная часть

В данной работе используется оборудование, описанное в работе П-1. Порядок выполнения работы отличается только тем, что измерения проводятся при нескольких температурах.

Экспериментальная установка состоит из гальванической ячейки, составленной из водородного и хлорсеребряного электродов, генератора водорода для питания водородного электрода, термостата и pH-метра, который работает в режиме измерения ЭДС (рис. 2.11).

Измерения начинаются при температуре 25 °C, термостат включается лаборантом. Студентам следует ознакомиться с инструкцией по работе с термостатом, периодически контролировать температуру. Генератор водорода заранее включается лаборантом, студентам следует ознакомиться с его устройством по описанию.

В работе используется один готовый раствор с концентрацией HCl 0,5 или 1,0 N (по указанию преподавателя или лаборанта).

Проведение измерений

Электрохимическую ячейку, заполненную раствором HCl, поместить в термостат, установленный на температуру 25 °C, и выдержать 10–15 мин. Измерить ЭДС с точностью не менее 1 мВ несколько раз до тех пор, пока показания pH-метра не перестанут меняться. Аналогичные измерения провести при температурах 35, 45 и 55 °C. Результаты занести в таблицу.

Таблица 2.5

Результаты измерений

C_{HCl} моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ В}$	γ_\pm	$E^0, \text{ В}$

Далее следует построить график зависимости E^0 от температуры, определить значения производной $(\partial E^0 / \partial T)_P$ и вычислить $\Delta_r G^0$ и $\Delta_r S^0$.

Для химической реакции, протекающей в элементе, с помощью таблиц стандартных термодинамических величин рассчитать $\Delta_r G^0$ и $\Delta_r S^0$. Сравнить расчётные и экспериментальные величины.

2.3. Контрольные вопросы

- Что такое электрод для потенциометрических измерений? Приведите примеры электродов I и II рода.
- Уравнение Нернста.
- Что такое хлорсеребряный электрод?
- Как устроен водородный электрод?
- Стеклянный электрод для измерения pH. Какова роль вспомогательного электрода и электрода сравнения при измерении pH?
- Какие электроды для измерения pH водных растворов вы можете предложить?
- Ионоселективные электроды. Принцип работы. Природа возникновения равновесного потенциала на мембране. Потенциометрический коэффициент селективности.
- Придумайте гальванический элемент, в котором протекает суммарная реакция $\text{Ag}^+ + \Gamma = \text{AgI}$. Как из измерения разности потенциалом между электродами этой ячейки определить произведение растворимости труднорастворимой соли?
- Температурный коэффициент гальванического элемента. Каким термодинамическим параметром реакции определяется его значение?
- Теория Дебая – Хюккеля. С какой моделью работает?
- Первое и второе приближения теории Дебая – Хюккеля.

Вопросы к работе П-1

1. Оцените ошибку в измерении ЭДС, обусловленную столбом жидкости, находящимся над водородным электродом.
2. Воспользовавшись справочником, выясните, до каких концентраций выполняется предельный закон Дебая – Хюкеля.

Вопросы к работе П-2

1. При измерении pH прибором «Анион 4101» в измерительную ячейку (стаканчик) помещают электрод и датчик температуры (см. рис. 2.12). А где находится электрод сравнения?
2. Расскажите о порядке градуировки pH-метра-ионометра «Анион 4101».
3. Расскажите, как пользоваться блокнотом (устройством хранения результатов измерений) pH-метра «Анион 4101».
4. Поясните вид кривой титрования. Почему зависимость pH от количества добавленной щёлочи имеет точку перегиба?
5. Буферные растворы. Проявляет ли смесь уксусной кислоты и щёлочи свойства буферного раствора?

Вопросы к работе П-3

1. Можно ли, измеряя разность электродных потенциалов, определить константу равновесия химической реакции?
2. Может ли энтропия отдельного вещества быть отрицательной? Что означает отрицательное значение энтропии некоторых ионов, встречающиеся в справочнике?

Библиографический список к работам П-1–П-3

Байрамов В. М. Основы электрохимии. М.: Издат. центр «Академия», 2005.

Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяслев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003.

Васильев В. П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2002.

Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.

Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980.

Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. М.: Издат. дом «Интеллект», 2008.

Введенский А. В. Равновесные электродные потенциалы, потенциометрия // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6(10). С. 50–56.

Кузнецов В. В. Определение pH // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7(4). С. 44–51.

Шульц М. М. Стеклянный электрод. Теория и применение // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 33–39.

Шведене Н. В. Ионоселективные электроды // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 60–65.

Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.

Интернет-ресурсы

<http://anchem.ru/literature/books/01.asp> (Интернет-портал химиков-аналитиков. Потенциометрия. Рекомендации по выбору электродов.)

<http://www.neolab.ru/000004.php?qr=000009&division=5&article=51&sort=2>. (Несколько советов начинающему потенциометристу.)

<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3657.html> (Химическая энциклопедия. Статьи: Потенциометрия, Электрохимия и др.)

<http://multitest.semico.ru/pridor.htm> (Обзор: приборное обеспечение потенциометрических методов анализа в Российской Федерации.)

http://www.issep.rssi.ru/pdf/0010_050.pdf. (*Введенский А. В.* Равновесные электродные потенциалы, потенциометрия // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6(10). С. 50–56.)

Приложение 2.1

Порядок работы с иономерами и термостатом

Порядок работы с pH-метром-иономером «Анион 4101»

Режим измерения pH. Если прибор заранее подготовлен к работе лаборантом, то процедура обращения с ним очень проста. Достаточно извлечь электрод и датчик температуры (ДТ) из раствора, в котором он хранится (ослабить фиксирующий винт и приподнять), обмыть электрод и ДТ дистиллированной водой из промывалки, погрузить их в исследуемый раствор и прочесть значение pH на

дисплее. Тем не менее, при выполнении лабораторных работ следует познакомиться с процедурой градуировки pH-метра, а также с возможностями и режимами работы, которые предусмотрены его конструкцией. На рабочем месте имеется подробная инструкция, ниже приведён только необходимый минимум сведений.

Градуировка pH-метра выполняется по трем стандартным буферным растворам с pH 1,68; 6,86 и 9,18. При проведении градуировки прибор фиксирует температуру раствора, ЭДС в электрохимической ячейке и крутизну ионной характеристики электрода¹⁴. Для уяснения деталей процедуры градуировки можно пользоваться видеороликом, имеющимся в лаборатории.

Градуировка проводится в следующем порядке.

1. Подготовьте буферные растворы. Если есть необходимость, термостатируйте их и измерительную ячейку.

2. Поместите электрод и ДТ в буферный раствор.

3. Нажмите кнопку ГРАДУИРОВКА. Прибор предложит список из шести значений pH буферных растворов. Выберите в списке значение 1,68 и нажмите ВВОД.

4. Можно скорректировать значение pH на экране, установить его равным фактическому значению pH используемого буфера. После этого или, если коррекция не нужна, вместо этого нажмите ВВОД. Прибор выведет на экран выбранное значение pH.

5. Установите курсор на позицию «Град.» и нажмите ВВОД. Прибор перейдёт к градуировке и выведет на экран значения градуировочных параметров. Дождитесь установления показаний и, если их значения не вызывают сомнений, нажмите ВВОД. Значения будут занесены в память. Крутизна ионной характеристики S должна быть близка к -57.

6. Нажмите кнопку ГРАДУИРОВКА и повторите описанную процедуру для второго и третьего буферных растворов.

Проведение измерений. Обмойте электрод и ДТ дистиллированной водой из промывалки, погрузите их в исследуемый раствор, перемешайте раствор магнитной мешалкой, нажмите кнопку ИЗМЕРЕНИЕ и прочтите значение pH на дисплее.

¹⁴ Уравнение Нернста можно записать в виде $\varphi = \varphi_0 + S \cdot \lg(a)$, где S – крутизна ионной характеристики, a – активность ионов H⁺.

Использование автоматической температурной компенсации

ЭДС измерительной ячейки, в числе прочего, зависит от температуры раствора. Прибор позволяет автоматически вводить поправку в случае, если градуировка и измерение проходили при разных температурах с помощью режима автоматической температурной компенсации. Для включения режима установите курсор на позицию «---» и нажмите ВВОД. Значок «---» сменится на «АТК», и измеренные значения pH будут выводиться с учётом текущего значения температуры. Для отмены режима поставьте курсор на «АТК» и нажмите ВВОД.

Для корректной работы режима в память прибора должны быть введены координаты изопотенциальной точки и тип электрода. Эти настройки не разрешается делать без участия лаборанта.

Запись результатов измерений в блокнот (в память)

Для включения режима записи в блокнот нужно перевести курсор в правый верхний угол на значок «Р:00». Теперь при каждом нажатии на ВВОД в блокнот будет записываться значение измеряемых параметров, вид значка будет изменяться на «Р:01», «Р:02» и т. д. Для просмотра записанных данных нажмите кнопку БЛОКНОТ и пользуйтесь клавишами [↓] и [↑].

Работа со стеклянным электродом ЭСК-10601

Заполненный электролитом комбинированный стеклянный электрод должен храниться в растворе KCl. Если электрод новый или долго не использовался, необходимо:

1. Проверить уровень электролита встроенного электрода сравнения. Довести его до уровня заливочного отверстия. Для этого сдвинуть защитный поясок и при помощи медицинского шприца залить 3 М раствор KCl через заливочное отверстие (рис. 2.7).

2. Поместить рабочую мембрану (шарик) электрода в раствор HCl концентрацией 0,1 М и выдержать в нём не менее 8 ч. После вымачивания электрод готов к эксплуатации.

3. Подключить электрод к измерительному прибору.

4. Перед началом измерений открыть заливочное отверстие, сдвинув защитный поясок вниз по корпусу датчика.

Внимание! Для обеспечения точности результатов заливочное отверстие при проведении измерений должно быть открыто.

5. Глубина погружения электрода в анализируемый раствор должна быть такой, чтобы электролитический ключ находился в растворе. Минимальная глубина погружения составляет 16 мм.

6. В процессе измерений следует следить за уровнем электролита во встроенным электроде сравнения, он должен быть выше уровня анализируемого раствора.

7. После окончания измерений электрод обмыть дистиллированной водой из промывалки и поместить в раствор KCl, в котором он будет храниться. Заливочное отверстие на электроде нужно закрыть.

Порядок работы с иономером И-160. (Режим измерения ЭДС)

При измерении ЭДС калибровка прибора не производится. Подготовку к измерениям производят в следующей последовательности:

– заполнить ячейку исследуемым раствором, установить её в термостат, пропустить ток водорода в водородный электрод;

– клавишей РЕЖИМ перевести курсор в правый верхний угол дисплея и нажать клавишу ВВОД;

– перевести курсор на номер канала. Клавишами [\wedge] или [\vee] установить номер канала 6, нажать клавишу ВВОД;

– перевести курсор и выбрать в качестве единицы измерения «мВ», нажать ВВОД. Курсор должен переместиться на слово «канал», и на дисплее должен индицироваться результат измерения.

Изложенный порядок работы иллюстрируется видеороликом, который доступен на компьютере в помещении лаборатории.

Порядок работы с термостатом ТЖ-ТС-16

После включения термостата в течение двух секунд горит надпись [U – XX], а затем на дисплее высвечивается надпись [OFF]. Термостат находится в дежурном режиме. При этом можно вводить и просматривать заданную температуру.

Для просмотра заданной температуры необходимо нажать и удерживать клавишу [\downarrow]. Для ввода задания температуры необходимо нажать клавишу [\leftarrow]. После этого появляется заданная ранее температура и начинает мигать старший разряд числа. Нужный разряд выбирается клавишами [\leftarrow] и [\rightarrow], изменение значений в

разряде делается клавишами [↓] и [↑]. Ввод температуры завершается нажатием на клавишу [↔].

Если заданная температура равна 25 ° или превышает комнатную менее, чем на 10 градусов, следует подключать охлаждающую воду, иначе термостат будет работать нестабильно.

Приложение 2.2

Потенциалы некоторых электродов

Потенциалы хлорсеребрянных электродов (стандартные и при указанных концентрациях KCl) при различных температурах

Температура, °C	E^0 , мВ	Потенциалы при указанных концентрациях KCl, мВ	
		3,5 М	Насыщ.
20	225,6	208,2	204,0
25	222,3	204,6	198,9
30	219,0	200,9	193,9
35	215,7	197,1	188,7
40	212,1	193,3	183,5
45	208,4	—	—
50	204,5	—	—
55	200,6	—	—
60	196,5	—	—

Потенциалы каломельных электродов (стандартные и при указанных концентрациях KCl) при различных температурах

Темпера- тура, °C	E^0 , мВ	Потенциалы при указанных концен- трациях KCl, мВ		
		0,1 М	1,0 М	Насыщ.
20	269,5	336,8	284,0	247,1
25	268,1	336,5	282,8	243,8
30	266,1	336,2	281,6	240,5
35	264,7	335,9	280,4	237,3
40	262,9	335,6	279,2	234,0

3. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

3.1. Применение оптической спектроскопии для исследования химических равновесий в растворах

Спектроскопия (от лат. *spectrum* – «представление, образ», и греч. *skopéo* – «наблюдение») находит широчайшее применение в научной и практической деятельности. В аналитических целях она используется для идентификации химических соединений и определения концентрации веществ в растворах или смесях. Применение оптической спектроскопии к задачам физической химии позволяет изучать строение и энергетические свойства молекул, исследовать равновесия, в том числе кислотно-основные, кинетику химических реакций и т. д. Объектами спектроскопических исследований могут являться вещества в любых агрегатных состояниях.

Поглощение кванта электромагнитной энергии приводит к тому, что система (атом, молекула, ион, радикал и т. д.) переходит из основного состояния в возбуждённое. Величина кванта поглощённой энергии определяется разностью энергий конечного и начального состояний системы:

$$h\nu = hc/\lambda = E_f - E_i = \Delta E.$$

Излучение можно характеризовать как энергией (кДж/моль) и интенсивностью (Вт/м²), так и чисто волновыми параметрами: длиной волны λ (нм), частотой ν (Гц), волновым числом v (см⁻¹). Классификация областей электромагнитного излучения в зависимости от его спектральных характеристик приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1
Классификация областей электромагнитного спектра

Область спектра	Спектральные характеристики	
	λ , нм	v , см ⁻¹
Вакуумный ультрафиолет	10–200	$5 \cdot 10^4$ – 10^6
Ультрафиолет	200–400	$2,5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^4$
Видимая	400–750	$1,3 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^4$
Ближняя инфракрасная	750 – $2,5 \cdot 10^4$	400 – $1,3 \cdot 10^4$
Далекая инфракрасная	$2,5 \cdot 10^4$ – 10^6	10–400

Способность вещества поглощать свет от внешнего источника обычно характеризуется *оптической плотностью*. В англоязычной литературе оптическая плотность обозначается символом A , в русскоязычной – символом D . Оптическая плотность, по определению, есть мера непрозрачности вещества, равная десятичному логарифму отношения интенсивности излучения, падающего на слой вещества (I_0), к интенсивности излучения, прошедшего через вещество (I):

$$D = \lg(I_0/I).$$

Зависимость D от длины волны или волнового числа называется *спектром поглощения* данного вещества. После прохождения белого света через вещество его спектральный состав изменяется, что воспринимается глазом как окраска образца (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Соответствие λ поглощаемого света и окраски вещества

Интервал λ поглощаемого света, нм	Цвет поглощаемого света	Цвет прошедшего света
400–440	Фиолетовый	Жёлто-зелёный
440–480	Синий	Жёлтый
480–490	Зеленовато-голубой	Оранжевый
490–500	Голубовато-зелёный	Красный
500–560	Зелёный	Пурпурный
560–580	Жёлто-зелёный	Фиолетовый
580–595	Жёлтый	Синий
595–610	Оранжевый	Зеленовато-голубой
610–680	Красный	Голубовато-зелёный
680–750	Пурпурный	Зелёный

3.1.1. Основной закон спектроскопии

В основе всех количественных измерений в спектроскопии лежит *закон Бугера – Ламберта – Бэра* (сокращённо закон БЛБ), который связывает способность вещества поглощать свет с концентрацией данного вещества:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l = D_\lambda,$$

где I и I_0 – интенсивность прошедшего и падающего на образец света; \lg – десятичный логарифм; C – молярная концентрация;

l – длина оптического пути; ε_λ – коэффициент пропорциональности, называемый *молярным коэффициентом поглощения*, или *коэффициентом экстинкции* вещества. Таким образом, оптическая плотность линейно связана с концентрацией:

$$D_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l.$$

Поскольку по традиции в спектроскопии длина кюветы l измеряется в см, концентрация вещества – в моль/л, а оптическая плотность – безразмерная величина, то единицей измерения коэффициента экстинкции является $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Величина, обратная коэффициенту экстинкции, равна толщине слоя раствора с концентрацией 1,0 моль/л, в котором интенсивность света уменьшается в 10 раз.

Для процесса поглощения света веществом характерна аддитивность: если в образце присутствуют несколько поглощающих форм, то оптическая плотность на данной длине волн будет определяться суммой поглощения каждой из них:

$$D_\lambda = l \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot C_i.$$

Поэтому при исследовании растворов требуется учитывать, что световой поток может поглощаться и молекулами растворителя, концентрация которых обычно на несколько порядков превышает концентрацию растворённого вещества. В итоге необходимым условием для получения спектра поглощения какого-либо вещества в растворе является полная прозрачность в данной спектральной области используемого растворителя $\varepsilon_\lambda^s << \varepsilon_\lambda^i$. Как видно из табл. 3.3, наиболее часто используемые растворители не имеют поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра.

Таблица 3.3
Граница пропускания УФ-излучения растворителями

Растворитель	$\lambda_{\text{пред.}}$, нм	Растворитель	$\lambda_{\text{пред.}}$, нм
Ацетон	326	Толуол	280
Ацетонитрил	210	Уксусная кислота	270
Бензол	276	Четыреххlorистый углерод	265
Вода	200	Циклогексан	210
<i>n</i> -Гексан	210	Хлороформ	245
Метанол	215	Этанол	210
Серная кислота	210		

3.1.2. Устройство спектрофотометра

На рис. 3.1 показана принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.

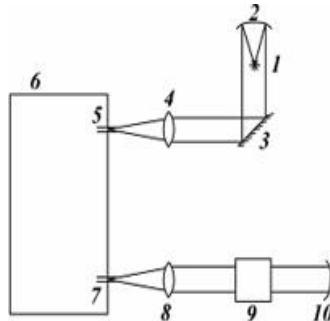


Рис. 3.1. Схема однолучевого спектрофотометра: 1 – источник излучения; 2, 3 – зеркала; 4, 8 – линзы; 6 – монохроматор; 5, 7 – входная и выходная щели; 9 – кювета; 10 – приёмник излучения

Источником излучения в области 360–1000 нм обычно служит лампа накаливания. В качестве источника УФ-излучения 200–360 нм используют водородные или дейтериевые лампы. В монохроматорах в качестве диспергирующего элемента применяют призму или дифракционную решётку.

В лабораторном практикуме имеются однолучевые спектрометры UV-mini-1240 Shimadzu, Thermo Spectronic, Cary-50 и Agilent HP 8354. Порядок работы с ними приведён разд. 3.4.

Диспергирующие элементы. Призмы. Дифракционные решётки

Угол δ отклонения пучка света при прохождении через стеклянную призму зависит от его длины волны (рис. 3.2). Поэтому в

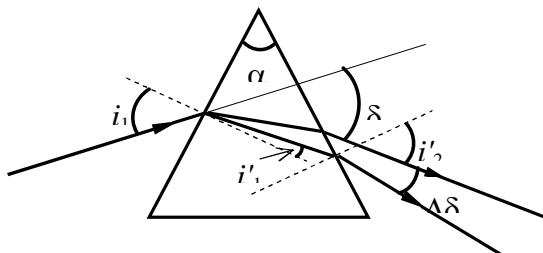


Рис. 3.2. Преломление света на трёхгранной призме

недалёком прошлом призмы широко использовались в конструкциях монохроматоров. В настоящее время большее распространение получили монохроматоры с дифракционной решёткой. Дифракционная решётка – это светоотражающая поверхность, на которой имеется множество параллельных равноотстоящих штрихов, расстояние между которыми около 1000 нм. Если на место дифракционной решётки поставить в монохроматор обычное зеркало, то плоский луч белого света просто отразится от него (угол падения равен углу отражения). Такой же луч появится и после отражения от дифракционной решётки, но он будет не единственным. Слева и справа от него появятся ещё несколько пучков света, причём белый свет в этих боковых пучках будет разложен в спектр.

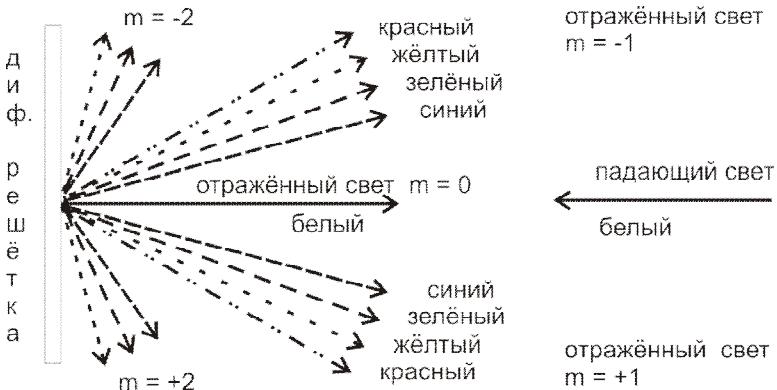


Рис. 3.3. Отражение луча белого света от дифракционной решётки

Основное уравнение дифракционной решётки для случая, когда луч света с длиной волны λ направлен перпендикулярно к ней,

$$\sin \beta = m\lambda / d,$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ – целое число, называемое порядком спектра, β – угол между нормалью к решётке и направлением распространения дифракционного пучка m -го порядка, d – период решётки. Попадая на экран, эти пучки дают яркие полосы, разделённые неосвещёнными зонами. Для $m = 0$ будет наблюдаться нулевой дифракционный максимум, положение которого не зависит от λ . Положение остальных главных максимумов зависит от длины волны, и в каждом максимуме наблюдается спектральное разложение света.

С обеих сторон от нулевого дифракционного максимума будут располагаться спектры первого ($m = \pm 1$), второго ($m = \pm 2$) и более высоких порядков. При проектировании монохроматоров обычно используют спектр второго порядка. Для подавления эффектов частичного перекрывания спектров второго и третьего порядка используют набор из нескольких светофильтров, которые переключаются автоматически.

Один из простейших и распространённых в быту примеров отражательных дифракционных решёток – компакт-диск. На поверхности компакт-диска имеется дорожка в виде спирали с шагом 1,6 мкм между витками. Примерно треть ширины этой дорожки занята углублением, рассеивающим падающий на него свет, примерно две трети – нетронутая подложка, отражающая свет. Таким образом, компакт-диск – отражательная дифракционная решётка с периодом 1600 нм. Посветите светодиодным фонариком в центр компакт-диска. Если фонарик держать около носа, а компакт-диск приближать и удалять, можно наблюдать спектры первого и второго порядка. Сравните спектры, создаваемые CD- и DVD-дисками.

3.1.3. Особенности спектрофотометрических экспериментов

Закон БЛБ предсказывает наличие линейной зависимости между оптической плотностью вещества и его молярной концентрацией. Значение коэффициента экстинкции ε предполагается постоянным, не зависящим от условий проведения эксперимента. Но на практике нередки случаи, когда регистрируются отклонения от линейной зависимости.

Поэтому в спектроскопии принято для каждого исследуемого вещества экспериментально проверять выполнимость закона Бугера – ЛамBERTA – БЭРА. С этой целью проводят измерения оптической плотности на фиксированной длине волны для ряда растворов с различной концентрацией. По полученным данным строится калибровочный график зависимости D_λ от C (при постоянной толщине оптического слоя), по которому судят о наличии пропорциональности. В идеальном случае точки на графике должны попадать на прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой и есть коэффициент экстинкции исследуемого вещества.

При проведении точных спектроскопических измерений необходимо грамотно выбирать *рабочую длину волны*. В большинстве случаев удобнее всего проводить измерения в области максимального поглощения. Не рекомендуется работать на крутом спаде спектральной кривой, поскольку в этом случае небольшие отклонения в значении λ могут привести к заметной ошибке в определении оптической плотности, а значит, к неправильному результату.

Кроме того, немаловажное значение для точности эксперимента имеет и используемый диапазон оптических плотностей. Многие современные спектрофотометры позволяют измерять оптическую плотность в пределах $0 < D < 4$, однако точность полученных значений будет существенно различаться в разных точках этого диапазона. Относительная ошибка определения оптической плотности описывается следующим выражением:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta I}{I_0} \cdot \frac{\lg e}{D \cdot 10^{-D}}.$$

Зависимость относительной ошибки ($\Delta D/D$) от D , вычисленная при условии, что величины ΔI и I_0 постоянны во всем исследуемом диапазоне оптических плотностей, приведена на рис. 3.4. Как видно из графика, минимальная ошибка наблюдается при $D = \lg(e) = 0,4343$, а при отклонениях от этого значения как в большую, так и в меньшую стороны она резко возрастает. На практике обычно подбирают такие условия, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора находилась в пределах $0,1 < D < 1,4$. Если же экспериментально измеренные значения оптической плотности оказываются за пределами рекомендуемого диапазона, то можно либо дополнительно разбавить исследуемый раствор, либо использовать для измерений кювету с иной длиной оптического пути.

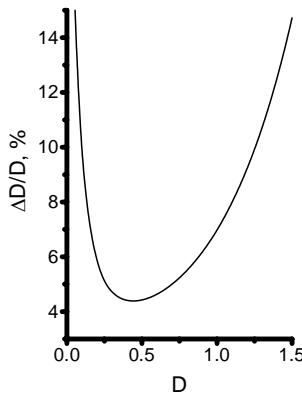


Рис. 3.4. Относительная погрешность при определении оптической плотности

3.1.4. Анализ спектров многокомпонентных систем

Рассмотрим ситуацию, когда в растворе содержатся два вещества А и В (рис. 3.5) или одно вещество в двух формах (например, протонированной НА и депротонированной A^-), а их концентрации связаны отношением $C_{\text{HA}} + C_{A^-} = C_0 = \text{const}$. В этом случае по спектру поглощения можно определить значения C_{HA} и C_{A^-} . Правда, для проведения анализа требуется, чтобы спектры этих веществ существенно отличались в некоторой области длин волн.

Предположим, что в выбранной спектральной области спектры определяемых форм вещества перекрываются незначительно. Тогда рабочую длину волны λ_2 следует выбрать так, чтобы одна форма вещества не имела на ней поглощения, а вторая поглощала возможно сильнее (правый пик на рис. 3.5). Зная C_0 и оптическую плотность D на выбранной длине волны λ_2 , концентрацию вещества В в растворе можно найти как

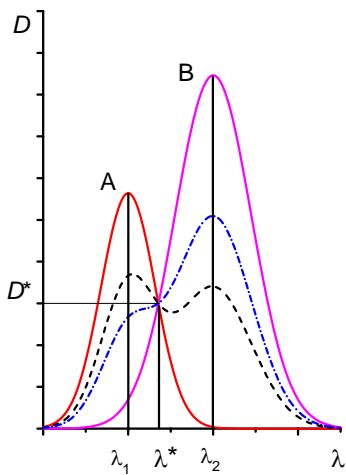


Рис. 3.5. Спектры поглощения веществ А и В (сплошные линии) и их смесей (пунктирные линии) при $C_A + C_B = C_0$

Если рабочая длина λ_1 выбрана таким образом, что на ней поглощают обе формы, но коэффициенты экстинкции $\varepsilon_{\text{HA}}(\lambda_1)$ и $\varepsilon_{A^-}(\lambda_1)$ различаются, то C_{HA} и C_{A^-} также могут быть определены (см. далее формулу (3.4)).

Оптическая плотность раствора, содержащего частично диссоциированную кислоту, равна

$$D = D_{\text{HA}} + D_{A^-} = l \cdot (\varepsilon_{\text{HA}} C_{\text{HA}} + \varepsilon_{A^-} C_{A^-}).$$

Если суммарная концентрация кислоты C_0 поддерживается постоянной, то это выражение можно переписать в виде

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})), \quad (3.1)$$

где $\alpha = (C_{\text{A}^-}/C_0)$ – степень диссоциации кислоты.

Как видно из формулы (3.1) и рис. 3.5, если при некоторой длине волны λ^* коэффициенты экстинкции обеих поглощающих форм равны между собой ($\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon^*$), то оптическая плотность на данной длине волны D_{λ^*} определяется только суммарной концентрацией C_0 и не зависит от соотношения равновесных форм. Поэтому спектральные кривые будут пересекаться в одной точке, которая называется *изобестической*.

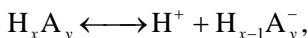
Наличие на спектрах поглощения одной или нескольких изобестических точек является хорошим критерием, позволяющим судить о наличии в растворе равновесия между двумя и только двумя веществами. Если же в серии растворов при наличии изобестической точки одна из спектральных кривых не проходит через эту точку, то данный раствор был приготовлен неправильно.

Точность анализа смеси растёт с увеличением разницы ($\varepsilon_A - \varepsilon_B$), достигая максимального значения в точках, где эта разница принимает наибольшее значение. Такие точки называют *характеристическими*.

3.1.5. Анализ кислотно-основных равновесий в растворах. Определение степени диссоциации слабой кислоты

Анализ кислотно-основных равновесий в растворах является одной из наиболее важных областей приложения спектроскопии в физической химии.

Кислотой называют частицу, способную отдавать протон, а *основанием* – частицу, способную принимать протон. Схематически кислотно-основное равновесие может быть записано в следующем виде:

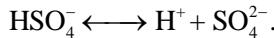
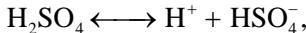


где H_xA_y – сопряжённая кислота, $\text{H}_{x-1}\text{A}_y^-$ – сопряжённое основание.

Данное равновесие характеризуется константой кислотности, которая определяется произведением активностей участвующих в равновесии частиц в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам:

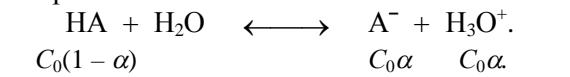
$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{H}_{x-1}\text{A}_y^-)}{a(\text{H}_x\text{A}_y)}. \quad (3.2)$$

В зависимости от рассматриваемого равновесия одна и та же частица может служить как кислотой, так и основанием. Покажем это на примере процесса диссоциации серной кислоты:



В первой реакции частица HSO_4^- выступает как сопряжённое основание, во второй – как сопряжённая кислота, а роль основания выполняет ион SO_4^{2-} . Следовательно, кислотность частицы (способность отдавать протон) зависит не только от её собственных свойств, но и от свойств частиц, которые принимают протон.

Рассмотрим процесс диссоциации слабой одноосновной кислоты в водном растворе:



Выражение для константы диссоциации записывается как

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{C_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{C_{\text{HA}}} \cdot \frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} = \frac{\alpha \cdot C_0 \cdot a_{\text{H}^+}}{(1-\alpha)C_0} \cdot f_{\text{A}^-}, \\ K_a &= \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{A}^-}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Учтено, что в случае достаточно разбавленных водных растворов коэффициент активности нейтральной молекулы f_{HA} можно положить равным 1. Коэффициент активности f_{A^-} можно рассчитать, используя формулу Дебая – Хюккеля. Степень диссоциации предстоит определить из спектроскопических данных.

В соответствии с формулой (3.1)

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})),$$

оптическая плотность раствора является функцией от степени диссоциации кислоты и существенно зависит от pH среды. При добавлении сильных кислот диссоциация слабой кислоты подавляется, а в растворе с достаточно большим pH она полностью ионизована. Поэтому в кислом растворе можно получить спектр и определить экстинкцию недиссоциированной кислоты ε_{HA} ,

а в щелочном растворе определить экстинкцию аниона ε_{A^-} .

Переходная область резкого изменения степени диссоциации от $\alpha = 0$ до $\alpha = 1$ занимает 2–3 единицы pH. При меньших или больших значениях pH оптическая плотность на рабочей длине волны будет меняться слабо, принимая значения, которые можно обозначить соответственно как $D^{\text{кисл}}$ и $D^{\text{щел}}$:

$$D^{\text{кисл}} = \varepsilon_{\text{HA}} l \cdot C_0, \quad D^{\text{щел}} = \varepsilon_{A^-} l \cdot C_0,$$

В переходной области при $0 < \alpha < 1$ получаем:

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{A^-} - \varepsilon_{\text{HA}})) = l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (l \cdot C_0 \varepsilon_{A^-} - l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}}),$$

$$D = D^{\text{кисл}} + \alpha \cdot (D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}}),$$

откуда следует

$$\alpha = \frac{C_{A^-}}{C_0} = \frac{D - D^{\text{кисл}}}{D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}}}. \quad (3.4)$$

Определение константы диссоциации слабой кислоты в воде по формулам (3.3) и (3.4) целесообразно проводить в буферных растворах с контролируемым значением pH. Степень диссоциации находят по спектроскопическим данным, активность ионов водорода определяется pH-метром, а коэффициент активности аниона кислотного остатка рассчитывают по формуле Дебая – Хюккеля:

$$\lg f_- = -\frac{0,509\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}, \quad (3.5)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2, \quad (3.6)$$

где I – ионная сила раствора, C_i и Z_i – молярная концентрация и заряд иона. При этом суммирование производится по всем присутствующим в растворе ионам. Обычно концентрации реагентов, образующих буферный раствор, значительно превышают концентрации исследуемых веществ. Поэтому ионная сила, например уксусно-ацетатного буферного раствора, будет определяться преимущественно концентрацией ацетата натрия.

Логарифмируя (3.3) и учитывая, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, получаем:

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \text{pH} + \lg f_-. \quad (3.7)$$

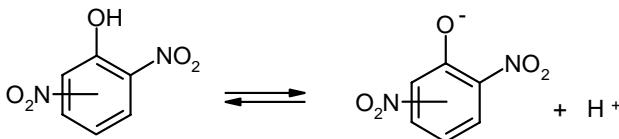
Эта формула позволяет рассчитывать константу диссоциации одноосновной кислоты в буферном растворе.

3.2. Лабораторные работы

3.2.1. Работа С-1. Определение константы диссоциации динитрофенола

В данной работе исследуется кислотно-основное равновесие, устанавливающееся в растворах 2,4-динитрофенола (α -ДНФ) или 2,6-динитрофенола (β -ДНФ). С каким из этих двух индикаторов проводится работа, определяет преподаватель.

Схематично процесс диссоциации, протекающий в растворе ДНФ, можно представить следующим уравнением:



В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора связана с его степенью диссоциации α и с pH раствора соотношением (3.7). Значение степени диссоциации находится из измерений оптической плотности растворов ДНФ в буфере с известным значением pH по формуле (3.4). Для этого же раствора по формуле Дебая – Хюккеля (3.6) определяется коэффициент активности f_- . Зная для одного и того же раствора значения α , f_- и pH, можно определить значение константы диссоциации K_a .

Однако для точного определения K_a необходимо выполнение следующих условий:

- концентрация ДНФ в кислых, щелочных и буферных растворах должна быть выбрана так, чтобы максимальные значения оптических плотностей всех растворов находились в пределах рабочей шкалы используемых приборов ($0,1 < D < 1,4$);

- поскольку значения коэффициентов экстинкции исследуемых частиц могут зависеть от ионной силы раствора, все используемые растворы должны иметь одинаковую ионную силу I . Кроме того, значения I не должны превышать 0,01 М, чтобы для расчёта коэффициентов активности ионов можно было использовать формулу Дебая – Хюккеля (3.6);

– все эксперименты должны выполняться при одинаковой температуре, поскольку коэффициент экстинкции зависит от температуры.

Целью лабораторной работы является:

– регистрация спектров поглощения растворов α - или β -ДНФ с различным значением pH в видимой и ультрафиолетовой областях спектра;

– определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобesticкой точки;

– проверка закона Бугера – Ламберта – Бэра. Определение коэффициентов экстинкции для кислой и основной форм ДНФ на выбранных длинах волн;

– определение константы диссоциации ДНФ.

Приготовление растворов

В работе используют следующие растворы:

- исходные готовые растворы (приготовлены лаборантом);
- буферные растворы (готоят студенты);
- рабочие растворы (готоят студенты).

Исходные растворы имеют следующие концентрации:

Растворённое вещество	Концентрация, М
α - или β -ДНФ	0,001
HCl	0,1
NaOH	0,1
CH ₃ COOH	0,3

Буферный раствор I (буфер I) готовят в мерной колбе на 200 мл из ацетата натрия¹⁵ и уксусной кислоты. Буфер I должен иметь pH = 4,3, если в работе используется α -ДНФ, или pH = 4,0, если используется β -ДНФ. Для этого рассчитывают навеску ацетата натрия, чтобы концентрация ацетата натрия в готовом буферном растворе составляла 0,02 М. Необходимое количество уксусной кислоты AcH рассчитывают по формуле Гендерсона:

$$pH = -\lg K_a(\text{AcH}) + \lg \frac{C(\text{AcNa})}{C(\text{AcH})},$$

¹⁵ Может использоваться безводный ацетат натрия, дигидрат или тригидрат.

где K_a (AcH) = $1,75 \cdot 10^{-5}$. Корректируют значение pH буфера I на откалиброванном иономере «Анион 4101», добавляя в него ацетат натрия или уксусную кислоту.

Буфер II (pH = 4,1 для α -ДНФ или pH = 3,8 для β -ДНФ) готовят из буфера I в стаканчике на 50 мл, добавляя по каплям уксусную кислоту. Значение pH контролируют по иономеру.

Буфер III (pH = 3,9 для α -ДНФ и pH = 3,6 для β -ДНФ) готовят из буфера I в стаканчике на 50 мл таким же образом.

Рабочие растворы готовят в мерных колбах на 50 мл.

При работе с α -ДНФ готовят следующие растворы:

Номер р-ра	Раствор α -ДНФ 0,001 М	Раствор кислоты или щёлочи 0,1 М	Вода
1	4,0 мл	5 мл HCl	Добавляют воду в каждый раствор, доводя его объём до 50 мл
2	2,0 мл	5 мл HCl	
3	1,0 мл	5 мл HCl	
4	4,0 мл	5 мл NaOH	
5	2,0 мл	5 мл NaOH	
6	1,0 мл	5 мл NaOH	
7	0,5 мл	5 мл NaOH	
8	4,0 мл	25 мл буфера I	
9	4,0 мл	25 мл буфера II	
10	4,0 мл	25 мл буфера III	

Если в работе используется β -ДНФ, готовят растворы:

Номер р-ра	Раствор β -ДНФ 0,001 М	Раствор кислоты или щёлочи 0,1 М	Вода
1	7,0 мл	5 мл HCl	Добавляют воду в каждый раствор, доводя его объём до 50 мл
2	3,0 мл	5 мл HCl	
3	1,5 мл	5 мл HCl	
4	7,0 мл	5 мл NaOH	
5	3,0 мл	5 мл NaOH	
6	1,5 мл	5 мл NaOH	
7	1,0 мл	5 мл NaOH	
8	7,0 мл	25 мл буфера I	
9	7,0 мл	25 мл буфера II	
10	7,0 мл	25 мл буфера III	

Регистрация спектров

Спектры поглощения приготовленных растворов индикатора снимают в области 220–500 нм для α -ДНФ или в области 300–550 нм для β -ДНФ. Используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см. В качестве раствора для корректировки базовой линии используют дистиллированную воду.

Целесообразно сразу записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при дальнейшей обработке на компьютере.

По спектрам поглощения растворов № 1, 4, 8–10 определяют рабочую длину волны λ_1 , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Находят изобстическую точку, определяют её характеристики (λ^* и ε^*).

По спектрам поглощения растворов № 1–3 и 4–7 определяют оптические плотности D_λ протонированной и депротонированной форм ДНФ на рабочей длине волны λ_1 . Данные заносят в табл. 3.4. Проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера. Для этого строят графики зависимости D_λ от концентрации ДНФ для кислых и щелочных растворов. Рассчитывают коэффициент экстинкции для каждой формы индикатора ε на рабочей длине волны λ_1 .

Таблица 3.4

Определение коэффициентов экстинкции двух форм ДНФ на рабочей длине волны $\lambda_1 = \text{_____ нм}$

Форма индикатора	Р-р №	Конц. ДНФ C_0 , М	Оптич. плотность D_λ	Коэффиц. экстинкции ε , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\varepsilon_{\text{средн. на } \lambda_1}$
Протонир. (HA)	1				
	2				
	3				
Депротонир. (A^-)	4				
	5				
	6				
	7				

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны λ_2 , вновь заполняют табл. 3.4.

Расчёт константы диссоциации ДНФ

По формуле (3.7), приведённой в теоретической части, рассчитывают значение константы диссоциации ДНФ. Делают два параллельных расчёта для λ_1 и λ_2 . Результаты экспериментов и расчётов сводят в табл. 3.5. Полученное значение K_a сравнивают со справочными данными.

Таблица 3.5

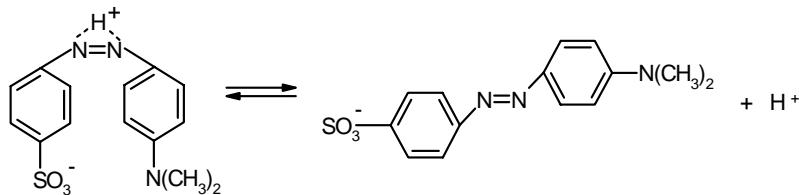
Расчёт константы диссоциации ДНФ

Но- мер р-ра	pH	I_c , M	$\lg f_-$	D_λ		α_λ		$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		$\lg K_a$		K_a	
				λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
1													
4													
8													
9													
10													
Среднее значение													
Погрешность определения													

3.2.2. Работа С-2. Определение константы диссоциации метилового оранжевого

В данной работе исследуется кислотно-основное равновесие, устанавливающееся в растворах метилового оранжевого (натриевой соли 4'-диметиламиноазобензол-4-сульфокислоты).

Схематично процесс диссоциации, протекающий в растворе данного индикатора, можно представить следующим уравнением:



Метиловый оранжевый относится к амфотерным индикаторам, так как его молекула содержит одновременно кислотную и основную группы. Кроме того, кислотно-основная диссоциация в этой молекуле сопровождается цис-транс-изомерным переходом.

В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора связана с его степенью диссоциации α и с pH раствора соотношением (3.7). Значение степени диссоциации находится из измерений оптической плотности растворов индикатора в буфере с известным значением pH по формуле (3.4). Для этого же раствора по формуле Дебая – Хюкеля (3.6) определяется коэффициент активности f_- . Зная значения α , f_- и pH, можно определить значение константы диссоциации K_a .

Для точного определения K_a необходимо, чтобы:

- концентрация индикатора в кислых, щелочных и буферных растворах должна быть выбрана так, чтобы максимальные значения оптических плотностей всех растворов находились в пределах рабочей шкалы используемых приборов ($0,1 < D < 1,4$);
- поскольку значения коэффициентов экстинкции исследуемых частиц могут зависеть от ионной силы раствора, все используемые растворы должны иметь одинаковую ионную силу I . Кроме того, значения I не должны превышать 0,01 М, чтобы для расчёта коэффициентов активности ионов можно было использовать формулу Дебая – Хюкеля;
- все эксперименты должны выполняться при одинаковой температуре.

Целью лабораторной работы является:

- регистрация спектров поглощения растворов метилового оранжевого с различными значениями pH в видимой и УФ-областях спектра;
- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобesticской точки;
- проверка закона Бугера – Ламберта – Бэра. Определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;
- определение константы диссоциации метилового оранжевого.

Приготовление растворов

В работе используют следующие растворы:

- исходные готовые растворы (приготовлены лаборантом);
- буферные растворы (готовят студенты);
- рабочие растворы (готовят студенты).

Исходные растворы имеют следующие концентрации:

Растворённое вещество	Концентрация
Метиловый оранжевый	1 г/л
HCl	0,1 М
NaOH	0,1 М
CH ₃ COOH	0,3 М

Буферный раствор I (буфер I), pH = 3,9, готовят в мерной колбе на 200 мл из ацетата натрия и уксусной кислоты. Может использоваться безводный ацетат натрия, дигидрат или тригидрат. Рассчитывают навеску ацетата натрия, чтобы его концентрация в готовом буферном растворе была равна 0,02 М. Необходимое количество уксусной кислоты рассчитывают по формуле Гендерсона:

$$pH = -\lg K_a(AcH) + \lg \frac{C(AcNa)}{C(AcH)},$$

где $K_a(AcH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

На откалиброванном иономере «Анион 4101» корректируют значение pH приготовленного буфера I, добавляя в него ацетат натрия или уксусную кислоту.

Буфер II (pH = 3,7) и *буфер III* (pH = 3,5) готовят из буфера I в стаканчиках на 50 мл, добавляя по каплям уксусную кислоту. Значение pH контролируют по иономеру.

Раствор метилового оранжевого с концентрацией 0,2 г/л готовят в мерной колбе объёмом 50 мл.

Из этих растворов готовят следующие рабочие растворы в мерных колбах на 50 мл (доводят до метки водой):

Номер р-па	Раствор метилового оранжевого 0,2 г/л	Раствор кислоты или щёлочи 0,1 М	Вода
1	2,0 мл	5 мл HCl	Добавляют воду в каждый раствор, доводя его объём до 50 мл
2	1,5 мл	5 мл HCl	
3	1,0 мл	5 мл HCl	
4	0,5 мл	5 мл HCl	
5	2,5 мл	5 мл NaOH	
6	2,0 мл	5 мл NaOH	
7	1,5 мл	5 мл NaOH	
8	1,0 мл	5 мл NaOH	
9	2,0 мл	25 мл буфера I	
10	2,0 мл	25 мл буфера II	
11	2,0 мл	25 мл буфера III	

Регистрация спектров

Спектры поглощения приготовленных растворов индикатора снимают в области 300–600 нм. Для этого используют кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см. Для корректировки базовой линии используют кювету с дистиллированной водой.

Целесообразно записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при обработке на компьютере. По спектрам поглощения растворов № 1, 6, 9–11 определяют рабочую длину волны λ_1 , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Находят изобестическую точку, определяют её характеристики (λ^* и ε^*).

По спектрам поглощения растворов № 1–4 и 5–8 определяют оптические плотности D_λ протонированной и депротонированной форм индикатора на рабочей длине волны. Данные заносят в табл. 3.6. Проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера. Для этого строят графики зависимости D_λ от концентрации индикатора для кислых и щелочных растворов. Рассчитывают коэффициент экстинкции для каждой формы индикатора на выбранной рабочей длине волны λ_1 .

Таблица 3.6

Определение коэффициентов экстинкции двух форм метилового оранжевого на рабочей длине волны $\lambda_1 = \text{_____ нм}$

Форма индикатора	P-р №	Конц. индикатора C_0, M	Оптич. плотность D_λ	Коэфф. экстинкции $\varepsilon, M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\varepsilon_{cp} \pm \sigma_n$
Протонир. НА	1				
	2				
	3				
	4				
Депротонир. A^-	5				
	6				
	7				
	8				

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны λ_2 , вновь заполняют табл. 3.6.

Расчёт константы диссоциации метилового оранжевого

По формуле (3.7), приведённой в теоретической части, рассчитывают значение константы диссоциации индикатора. Делают два параллельных расчёта для λ_1 и λ_2 . Результаты экспериментов и расчётов сводят в табл. 3.7.

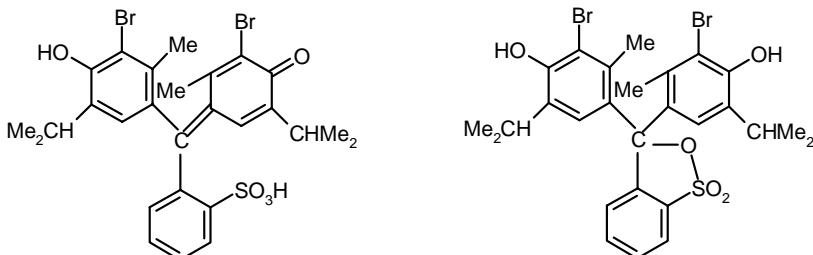
Таблица 3.7

Расчёт константы диссоциации метилового оранжевого

Но- мер р-ра	pH	I_c , M	$\lg f_-$	D_λ		α_λ		$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		$\lg K_a$		K_a	
				λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
1													
6													
9													
10													
11													
Среднее значение													
Погрешность определения													

3.2.3. Работа С-3. Определение константы диссоциации бромтимолового синего

В данной работе исследуется кислотно-основное равновесие, устанавливающееся в растворах 3,3'-дибромтимолсульфофталеина (бромтимолового синего, или БТС). В литературе приводятся два типа формул, описывающих строение этого индикатора:



В данной работе исследуется диссоциация индикатора по второй ступени. Схематично её можно представить уравнением



В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора по второй ступени связана со степенью диссоциации α и с pH раствора соотношением:

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \text{pH} + \lg \frac{f_{2-}}{f_-}. \quad (3.8)$$

Значение степени диссоциации находится из измерений оптической плотности растворов индикатора в буфере с известным значением pH по формуле (3.4). Для этого же раствора по формуле Дебая – Хюккеля определяются и коэффициенты активности каждого из анионов f_{i-} :

$$\lg f_{i-} = -\frac{0,509 \cdot Z_{i-}^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Зная для одного и того же раствора значения α , pH и f_{i-} , можно рассчитать значение константы диссоциации K_a по второй ступени.

Для точного определения константы диссоциации необходимо выполнение следующих условий:

- концентрация индикатора в кислых, щелочных и буферных растворах должна быть выбрана так, чтобы максимальные значения оптических плотностей всех растворов находились в пределах рабочей шкалы используемых приборов ($0,1 < D < 1,4$);

- поскольку значения коэффициентов экстинкции исследуемых частиц могут зависеть от ионной силы раствора, все используемые растворы должны иметь одинаковую ионную силу I . Кроме того, значения I не должны превышать 0,01 М, чтобы для расчёта коэффициентов активности ионов можно было использовать формулу Дебая – Хюккеля;

- все эксперименты должны выполняться при одинаковой температуре.

Целью лабораторной работы является:

- регистрация спектров поглощения растворов БТС с различными значениями pH;

- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобестической точки;

- проверка закона Бугера – Ламберта – Бэра. Определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;

- определение константы диссоциации БТС.

Приготовление растворов

В работе используют следующие растворы:

- исходные готовые растворы (приготовлены лаборантом);
- буферные растворы (готовят студенты);
- рабочие растворы (готовят студенты).

Исходные растворы имеют следующие концентрации:

Растворённое вещество	Концентрация
БТС	1,0 г/л
HCl	0,1 М
NaOH	0,1 М
Стандартный фосфатный буфер (<i>буфер I</i>)	pH = 6,86

Буферный раствор II (pH = 7,3) готовят в стаканчике на 50 мл из буфера I, добавляя по каплям раствор NaOH. Значение pH контролируют по иономеру «Анион 4101».

Раствор БТС с концентрацией 0,2 г/л готовят в мерной колбе объёмом 50 мл.

Из этих растворов готовят следующие рабочие растворы в мерных колбах на 50 мл (доводят до метки водой):

Номер р-ра	Раствор БТС 0,2 г/л	Раствор кислоты или щёлочи 0,1 М,	Вода
1	8,0 мл	5 мл HCl	Добавляют воду в каждый раствор, доводя его объём до 50 мл
2	6,0 мл	5 мл HCl	
3	4,0 мл	5 мл HCl	
4	2,0 мл	5 мл HCl	
5	4,0 мл	5 мл NaOH	
6	2,0 мл	5 мл NaOH	
7	1,0 мл	5 мл NaOH	
8	0,5 мл	5 мл NaOH	
9	4,0 мл	5 мл буфера I	
10	4,0 мл	5 мл буфера II	

Регистрация спектров

Спектры поглощения приготовленных растворов индикатора снимают в области 220–700 нм. Для этого используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см. В качестве раствора сравнения или раствора для коррекции базовой линии используется дистиллированная вода.

Целесообразно записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при обработке на компьютере. По спектрам поглощения растворов № 3, 5, 9–10 определяют рабочую длину волны λ_1 , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Находят изобesticеские точки и определяют их характеристики (λ^* и ε^*).

По спектрам поглощения растворов № 1–4 и 5–8 определяют значения поглощения D_λ на рабочей длине волны. Проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера. Для этого строят графики зависимости D_λ от концентрации индикатора для кислых и щелочных растворов. Рассчитывают коэффициенты экстинкции ε для каждой формы индикатора на рабочей длине волны λ_1 .

Результаты экспериментов заносят в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Определение коэффициентов экстинкции протонированной и депротонированной форм БТС на длине волны $\lambda_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ нм

Форма индикатора	Р-р №	Конц. индикатора C , М	Оптич. плотность D_λ	Коэф. экстинкции ε , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\varepsilon_{ср}$
Протонир. HA^-	1				
	2				
	3				
	4				
Депропротонир. A^{2-}	5				
	6				
	7				
	8				

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны λ_2 , вновь заполняют табл. 3.8, находят средние значения $\varepsilon_{средн.}$ на этих длинах волн для HA и A^- .

Расчёт константы диссоциации БТС

По формуле (3.8), приведённой в описании работы, рассчитывают значение константы диссоциации по второй ступени. Результаты экспериментов и расчётов сводят в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Расчёт константы диссоциации БТС

Но- мер р-па	pH	I_c , М	$\lg f_-$	D_λ		α_λ		$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		$\lg K_a$		K_a	
				λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
3													
5													
9													
10													
Среднее значение													
Погрешность определения													

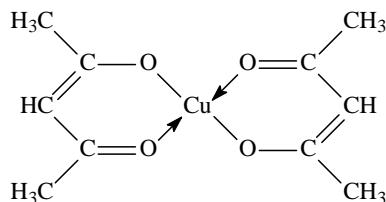
Полученное значение константы диссоциации K_a сравнивают со справочными данными.

3.2.4. Работа С-4. Определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином

Дикетонаты переходных металлов являются одним из важных классов координационных соединений. Они легко образуются, сравнительно устойчивы и нашли практическое применение в различных областях химии и химической технологии. Они применяются для очистки материалов от примесей методом зонной плавки, для получения металлических и оксидных пленок путём их термического разложения, а также для разделения и анализа смесей металлов методом газожидкостной хроматографии. Кроме того, дикетонаты металлов привлекают внимание исследователей своей способностью катализировать различные химические процессы.

Наиболее распространёнными лигандами являются ацетилацетон, бензоилацетон, ацетоуксусный эфир, салициловый альдегид и их производные. Наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные хелатные комплексы, в частности ацетилацетонаты металлов. Ацетилацетон образует устойчивые соединения со

многими металлами, такими как Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni и др. При этом возможна координация как одной молекулы ацетилацетона, так и двух:

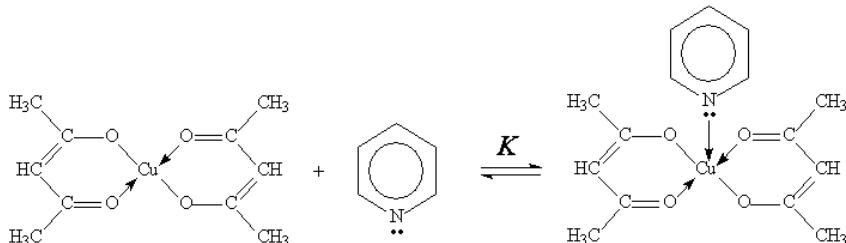


Дикетонаты переходных металлов характеризуются способностью образовывать различные комплексы, в частности, с гетероциклическими соединениями, аминами и другими сильными основаниями. Удобным способом анализа термодинамики процессов комплексообразования с участием дикетонатов является спектрофотометрический метод.

Большинство дикетонатов переходных металлов поглощают свет в видимой области спектра. При координации каких-либо молекул к дикетонату наблюдается изменение спектра поглощения, что может быть использовано для исследования процессов комплексообразования.

Целью данной работы является определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином.

Реакцию проводят в среде безводного хлороформа как растворителя. При добавлении пиридина в раствор бис-ацетилацетоната меди(II) происходит координация Cu(acac)₂ с одной молекулой пиридина и устанавливается следующее равновесие:



Исходное соединение Cu(acac)₂ имеет два максимума поглощения в видимой области спектра: $\lambda_1 = 546$ нм и $\lambda_2 = 660$ нм. При координации молекул пиридина с Cu(acac)₂ наблюдается изменение спектра поглощения раствора, связанное с образованием комплекса Cu(acac)₂Py, обладающего спектром, отличным от спектра исходного дикетоната.

Таким образом, в растворе присутствуют две поглощающие формы – исходный ацетилацетонат и образующийся комплекс с пиридином. Оптическая плотность раствора при любой длине волны складывается из оптических плотностей двух поглощающих форм:

$$D = D_{Cu(acac)_2} + D_{Cu(acac)_2 Py}.$$

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бэра оптическая плотность компонента раствора линейно связана с концентрацией: $D_i = \varepsilon_i \cdot C_i \cdot l$, где ε – коэффициент экстинкции [л·моль⁻¹см⁻¹]; C – концентрация [моль·л⁻¹]; l – длина кюветы [см]. Таким образом, для общей оптической плотности можно записать:

$$D = (\varepsilon_{Cu(acac)_2} \cdot C_{Cu(acac)_2} + \varepsilon_{Cu(acac)_2 Py} \cdot C_{Cu(acac)_2 Py}) \cdot l. \quad (3.9)$$

Константа равновесия реакции (I) равна:

$$K = \frac{C_{Cu(acac)_2 Py}}{C_{Cu(acac)_2} \cdot [Py]}.$$

При постоянной начальной концентрации (C_0) ацетилацетоната меди

$$C_0 = C_{Cu(acac)_2} + C_{Cu(acac)_2 Py}$$

равновесные концентрации ацетилацетоната и его пиридинового комплекса равны соответственно

$$C_{Cu(acac)_2} = \frac{C_0}{1 + K \cdot [Py]} \text{ и } C_{Cu(acac)_2 Py} = \frac{K \cdot [Py] \cdot C_0}{1 + K \cdot [Py]}. \quad (3.10)$$

Подставив полученные соотношения (3.10) в (3.9), получим для оптической плотности раствора

$$D = \frac{\varepsilon_{Cu(acac)_2} + \varepsilon_{Cu(acac)_2 Py} \cdot K \cdot [Py]}{1 + K \cdot [Py]} \cdot C_0 \cdot l.$$

Пусть D_0 – оптическая плотность раствора, не содержащего пиридин, тогда

$$D_0 = \varepsilon_{Cu(acac)_2} \cdot C_0 \cdot l.$$

Рассчитаем разницу оптических плотностей (ΔD) раствора до и после прибавления пиридина:

$$\Delta D = D - D_0 = \frac{(\varepsilon_{Cu(acac)_2 Py} - \varepsilon_{Cu(acac)_2}) \cdot K \cdot [Py]}{1 + K \cdot [Py]} \cdot C_0 \cdot l. \quad (3.11)$$

Обозначим $\varepsilon_{Cu(acac)_2 Py} - \varepsilon_{Cu(acac)_2} = \Delta\varepsilon$. При используемых в работе концентрациях реагентов начальная концентрация пиридина (C_{Py}) много больше, чем равновесная концентрация комплекса $Cu(acac)_2 Py$, поэтому $[Py] \approx C_{Py}$. С учётом этого и используя выражение (3.11), можно записать следующее выражение для $1/\Delta D$:

$$\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{\Delta\varepsilon \cdot l \cdot C_0} + \frac{1}{\Delta\varepsilon \cdot l \cdot C_0 \cdot K} \cdot \frac{1}{C_{Py}}. \quad (3.12)$$

Таким образом, меняя концентрацию пиридина в растворе при постоянной начальной концентрации ацетилацетоната меди, проверить выполнение линейной зависимости $1/\Delta D$ от $1/C_{Py}$:

$$\frac{1}{\Delta D} = A + B \cdot \frac{1}{C_{Py}}, \quad (3.13)$$

и определить константу равновесия:

$$K = \frac{A}{B}. \quad (3.14)$$

Экспериментальная часть

В работе используются следующие реактивы и оборудование:

- твердый ацетилацетонат меди(II) – $Cu(acac)_2 \cdot 2H_2O$;
- безводный хлороформ;
- пиридин;
- пипетка на 3–5 мл;
- автоматические пипетки на диапазон 10–200 мкл
- мерная колба на 25 мл;
- термостат с внешней циркуляцией;
- спектрофотометры Shimadzu UV-mini-1240 (или Cary-50);
- кюветы с длиной оптического пути 1 см;
- термостатируемый держатель кюветы.

Включают термостат и циркуляцию воды через держатель кюветы, включают водяное охлаждение термостата, устанавливают температуру 20 °С.

В мерной колбе на 25 мл готовят рабочий раствор ацетилацетоната в хлороформе с концентрацией 0,02 М.

Спектры поглощения записывают в области 440–820 нм. Используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см. В качестве раствора сравнения или раствора для корректировки базовой линии используют хлороформ. Опыты проводят в соответствии с табл. 3.10.

Опыт 1. В кювету помещают 3 мл рабочего раствора ацетилацетоната в хлороформе с концентрацией 0,02 М, термостатируют в течение 3–5 мин и регистрируют спектр поглощения.

Опыт 2. Не выливая раствор из кюветы, добавляют к нему автоматической пипеткой 10 мкл пиридина и регистрируют спектр поглощения.

Опыт 3. В кювету добавляют ещё 10 мкл пиридина (всего добавлено 20 мкл) и снова регистрируют спектр.

Опыты 4–12 выполняют аналогично.

Если работа выполняется на приборе UV-mini-1240 Shimadzu, то после записи первых шести спектров переносят данные из памяти спектрофотометра в компьютер, поскольку это максимальное количество спектров, которые можно сохранить в памяти спектрофотометра. Эта операция подробно описана в разделе 3.4.

Импортируют спектры в программу Origin, находят изобистическую точку и её характеристики (λ , ε). Определяют рабочую длину волны ($\lambda_{раб}$) и оптическую плотность растворов на выбранной рабочей длине волны D . Результаты заносят в табл. 3.10.

Расчёт константы равновесия

Согласно выражению (3.12) строят график в координатах $1/\Delta D$ (ось y) – $1/C_{Py}$ (ось x). По экспериментальным точкам проводят прямую линию методом наименьших квадратов, определяют значения параметров A и B (см. выражение (3.13)) и их погрешности. По формуле (3.14) находят значение константы равновесия K и погрешность её определения.

Таблица 3.10

Расчёт константы равновесия¹⁶

Номер опыта	V_{Py} , мкл*	C_{Py} , моль/л	$1/C_{Py}$, моль $^{-1}$.л	D	ΔD	$1/\Delta D$
1	0					
2	10					
3	20					
4	30					
5	40					
6	50					
7	60					
8	70					
9	80					
10	100					
11	120					
12	150					

При выполнении данной работы в качестве курсовой проводят аналогичные измерения при трёх-четырёх различных температурах (по выбору преподавателя, в интервале 20–45 °C). Используя полученные значения констант равновесия, строят график зависимости $\ln K$ от $1/T$. Проведя прямую по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов, определяют энталпию и энтропию реакции. Возможно также изучение данного равновесия с использованием другого растворителя (толуол, смесь толуол-хлороформ различного состава по выбору преподавателя).

3.3. Контрольные вопросы к работам С-1–С-4

- Основные понятия спектроскопии.
- Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.
- Диспергирующие элементы: призма, дифракционная решётка.

¹⁶ При добавлении пиридина происходит разбавление раствора, однако при этом начальная концентрация ацетилацетоната уменьшается незначительно (< 5 %) и её можно принять постоянной, что необходимо при выводе выражения (3.12).

4. Основной закон оптической спектроскопии.
5. Степень диссоциации, константа диссоциации, коэффициент активности.
6. Коэффициенты активности ионов в водных растворах. Ионная сила раствора.
7. Буферные растворы.
8. Теория Дебая – Хюкеля. Какую величину позволяет рассчитать эта теория? С какой моделью она работает?
9. Определение константы кислотности и степени диссоциации слабой кислоты по спектроскопическим данным.
10. Определение рабочей длины волны.
11. Выведите формулу (3.4). На какой длине волны (или длинах волн) определяются D , $D_{\text{кисл}}$ и $D_{\text{щел}}$?
12. Условия возникновения изобестической точки.
13. (К работе С-4). Проверить справедливость предположения, использованного при выводе выражения (3.12), о том, что концентрация пиридина во всех случаях остаётся много больше равновесной концентрации комплекса $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}$.

3.4. Работа со спектрофотометрами (регистрация спектров)

Спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu

Спектрофотометр UV-mini-1240 собран по однолучевой схеме, диспергирующий элемент – дифракционная решётка. Предусмотрено несколько режимов работы: спектральный, фотометрический, регистрация кинетики реакции. Фотометрический режим предусматривает однократное измерение оптической плотности образца на выбранной длине волны. Режим «кинетика» – это запись оптической плотности на одной длине волны в зависимости от времени. Спектральный режим – это запись спектра поглощения в заданном диапазоне длин волн.



При записи спектров прибор работает автономно, спектры пересылаются в компьютер после окончания регистрации.

После включения спектрофотометра и окончания инициализации на табло появляется окно Mode Menu (Выбор метода). Следует загрузить файл с набором параметров, соответствующих выполняемой работе. Нажать служебную клавишу F1 [Params], затем F2 [Set], номер файла, соответствующего вашей работе, и Enter. На экране появится список основных параметров, в том числе спектральный диапазон и скорость регистрации. При необходимости параметры на экране можно изменить, для этого набрать номер нужной строки, требуемое значение параметра и нажать Enter.

Перед началом записи спектров поглощения необходимо выполнить коррекцию нулевой линии (операцию выполняет лаборант или преподаватель). Для этого вставить кювету с дистиллированной водой в кюветодержатель и нажать служебную клавишу F1 [BaseCorr]. Эту операцию нужно делать только один раз после включения прибора.

Для запуска измерения вставить кювету с анализируемым раствором в кюветодержатель и нажать клавишу START / STOP.

Полученный спектр нужно сохранить в памяти спектрофотометра. Максимально допустимое количество сохранённых спектров не должно превышать 6. Для сохранения спектра нажмите служебную клавишу F4 [FileCurv], откроется окно Curve file list (Список файлов). После нажатия клавиши F2 [Save] наберите номер строки с нужным файлом и Enter. Откроется таблица с вопросом «*Переписать данные файла?*». Клавишой «◀» переведите курсор на ОК и нажмите Enter. Введите имя файла, причём после каждого символа нужно нажимать Enter. Для окончания ввода имени файла нажмите служебную клавишу F1 [End].

Чтобы скопировать спектральные данные в компьютер необходимо выполнить приведённую ниже последовательность действий.

1. Включить компьютер, запустить программу UV Data Manager, дважды щёлкнув по иконке на рабочем столе.

2. На спектрофотометре перейти в режим Mode Menu, для этого нужно несколько раз нажать клавишу Return. Чтобы включить режим переноса файлов, нужно нажать на служебную клавишу F3 [FileTrans]. На табло появится рамка с надписью File transfer. Для выхода из режима по окончании копирования нажать Return.

3. На компьютере в окне программы UV Data Manager нажать кнопку **Connect**. В окне **Port Select** выбрать **COM 1** и **OK**. В большом окне вверху появится список файлов, имеющихся в памяти спектрофотометра, надпись на кнопке **Connect** изменится на **Update**. Выделите файл, который будет копироваться.

4. На рабочем столе компьютера есть папка *data2013* (или подобная), далее папки с фамилиями преподавателей. Чтобы скопировать туда файл со спектром, откройте папку вашего преподавателя в левом нижнем окне программы UV Data Manager, затем щёлкните по кнопке **Save** и выберите из двух предложенных вариантов расширение *.csv. Файл с таким расширением – это таблица данных, которая может быть импортирована в графический редактор Origin. Если выбрать расширение *.ogs, то полученный файл можно скопировать назад в спектрофотометр. В качестве имени файла целесообразно использовать номер рабочего раствора и свою фамилию (Иванов_1.csv).

Редактор Origin подробно описан в отдельном пособии [10]. Начальные сведения об использовании версии 5.0 этой программы для обработки данных, полученных при работе со спектрофотометром UV-mini-1240 Shimadzu, приведены ниже.

Импорт данных в редактор Origin

Вызовите редактор Origin с помощью иконки на рабочем столе. На экране появится заготовка таблицы для записи данных (Worksheet).

Щёлкните по кнопке **File**, выберите последовательно **Import > ASCII**, найдите в появившемся меню один из спектров и откройте его. Данные будут занесены в таблицу (Worksheet). В созданной таким образом таблице первые две колонки – это длина волны и оптическая плотность. Чтобы разные графики в дальнейшем не путались, необходимо присвоить комментарий колонке «В» в таблице. Щёлкните правой кнопкой по заголовку таблицы, выберите **Properties**. В нижней части открывшегося окна, в поле под надписью **Column Label**, введите число, соответствующее номеру рабочего раствора, нажмите **OK**. На вопрос “*Do you wish to automatically display the column label?*” отвечайте “Yes”.

Чтобы добавить данные, соответствующие второму спектру, щёлкните по кнопке **File**, выберите **New** и **Worksheet**. Затем импортируйте второй спектр и т. д. Во всех таблицах присвойте

комментарий колонке «В», в тексте комментария укажите номер рабочего раствора.

Построение графика

Чтобы построить график, выберите таблицу Worksheet с данными, относящимися к одному из спектров. Щёлкните по кнопке **Plot** и выберите **Line**. В открывшемся окне сопоставьте колонке «А» символ *X*, для чего щёлкните один раз по имени колонки, затем по кнопке \leftrightarrow *X*. Аналогичным образом сопоставьте колонке «В» символ *Y* и нажмите **OK**. Появится новое окно, график в этом окне – это спектр, который требовалось построить. Чтобы изменить названия осей, сделайте двойной клик на **X(Y) axis title** и наберите в поле, выделенном синим цветом, новое название.

Чтобы добавить на график ещё один или несколько спектров, щёлкните по кнопке **Graph** (при этом на экране должен быть график, а не таблица Worksheet), затем **Add plot to layer > Line**. Развёрните окошко, которое находится слева вверху под словом Worksheet, и выберите следующий график. Сопоставьте колонке «А» символ *X*, колонке «В» – символ *Y* и нажмите кнопку **Add**. Затем выберите в окошке слева вверху под словом Worksheet следующий спектр и повторите действия. После того, как построены все желаемые спектры, нажмите **OK**. Если был выполнен совет: снабдить комментариями колонки «В» во всех таблицах, – то на графике появится текстовая информация, в которой указано соответствие спектров определённым рабочим растворам.

Чтобы сохранить созданный Project, щёлкните по кнопке **File**, выберите **Save as**, укажите имя файла. Сохраняйте данные и проекты в папку: *2013\фамилия преподавателя\ваша фамилия\имя файла* (или подобную). Она находится в правом нижнем углу на рабочем столе.

Спектрофотометр ThermoSpectronic

Спектрофотометр ThermoSpectronic также собран по однолучевой схеме и снабжён дифракционной решёткой.

После включения сетевого выключателя (на задней панели) в течение 5 мин идёт самотестирование прибора. По окончании на экране появляется меню Utility. Если появляется иное – нажмите зелёную кнопку Utility внизу на передней панели. Проверьте установки даты и времени. Скорее всего, менять ничего не нужно.

Спектрофотометр не имеет связи с компьютером. Полученные данные могут быть перенесены в компьютер на дискетке.

Создание «тестового» файла

Под словом «тест» здесь и в описании прибора понимается отнюдь не его проверка, а набор параметров для проведения измерений (диапазон длин волн, скорость сканирования и пр.), а также сама процедура проведения измерений.



Нажмите зелёную кнопку *test* внизу на панели. Выберите режим *scanning* или нажмите служебную кнопку *Stored Tests* вверху на панели. Выберите *Load internal Test*. Выберите файл, соответствующий номеру выполняемой лабораторной работы (например, C2).

Измените имя файла данных. Для этого выберите *Data File Name*, нажмите *Enter*. Цифры, точку и тире можно набирать на клавиатуре. Для набора букв используйте четыре служебные клавиши. В качестве имени файла можно использовать текущую дату или свою фамилию. После набора имени нажмите *Enter* или служебную клавишу *Accept name*.

Регистрация спектра

Нажмите служебную клавишу *Run test*. Поставьте кювету с растворителем или дистиллированной водой в ячейку «В» и нажмите служебную клавишу *Collect Baseline*. После окончания записи нулевой линии можно приступать к регистрации спектров.

Вставьте дискетку в дисковод спектрофотометра. Не удаляя кювету с водой из ячейки «В», запишите для контроля нулевой линии спектр воды. Для этого нажмите служебную кнопку *Measure Sample*. После записи спектра данные будут сохранены на дискетке.

Перед записью следующего спектра можно изменить имя файла данных. Впрочем, если этого не сделать, последующие спектры будут автоматически записываться на дискетку под новыми именами (добавляются цифры 1, 2, 3 и т. д.). Эти цифры могут

соответствовать номерам растворов. Поэтому удобно, не извлекая дискетку из дисковода, записать спектры всех растворов от 1 до 10.

Полученные данные следует перенести в компьютер для обработки. На рабочем столе есть папка *data2013* (или подобная), далее папки с фамилиями преподавателей. Рекомендуется в папке вашего преподавателя создать свою папку.

Спектрофотометр Agilent HP 8354

Включите компьютер и спектрофотометр. После окончания тестирования оранжевый цвет индикатора сменится на зелёный. Запустите программу работы спектрофотометра (*Instrument 1 online*). На запрос программы *Operator Name and Password* отвечайте – *Cancel*.

После выхода программы в рабочее состояние убедитесь, что лампы UV и Vis включены (красный цвет для лампы Vis и желтый – для UV на экране внизу слева). Если они не горят, указателем мышки щёлкните на изображение этих ламп и затем нажмите **Lamp On**. Для выключения ламп во время длительного перерыва следует щёлкнуть на их изображения и нажать **Lamp Off**.

Нажмите указателем мышки кнопку **blank** (внизу справа на экране). Прибор снимет базовую линию, относительно которой будут снимать спектры. В качестве базовой линии можно снять и кювету с растворителем, если её предварительно поставить в кюветное отделение. Базовую линию лучше снимать после 15–20-минутного прогрева спектрофотометра. Эта линия появится во всплывшем окне. Убедившись, что базовая линия записана без искажений и выглядит как прямая с усиливающимися шумами в инфракрасной части, можно это окно закрыть. Спектрофотометр готов к работе.

Поставьте кювету с исследуемым раствором в кюветное отделение. Нажмите указателем мышки кнопку **Sample**. Прибор произведёт съёмку спектра. Спектр появится в спектральном окне, которое находится в верхней правой половине экрана. Спектр всегда



снимается во всём диапазоне. Заменяя образец, можно снять второй спектр и т. д. Эти спектры будут представлены на экране различным цветом.

Спектры можно рассматривать в увеличенном масштабе, если, удерживая нажатой левую кнопку мыши, обвести прямоугольником желаемый участок спектра и отпустить левую кнопку. Этот участок сразу заполнит всё спектральное окно. Возврат к предыдущему масштабу осуществляется двойным щелчком левой кнопки мыши, когда указатель мыши находится в спектральном окне.

Подведя указатель мыши к какому-либо спектру, щелчком правой кнопки мыши можно вызвать появление стрелки на этом спектре. Внизу экрана будет показана длина волны, соответствующая положению стрелки, и оптическая плотность в данной точке. Стрелку можно двигать по спектру мышкой. Удаляется стрелка повторным щелчком правой кнопки.

Выделение какого-либо спектра производится подводом указателя мыши к этому спектру и однократным щелчком левой кнопки мыши. Снять выделение можно повторным щелчком левой кнопки. Выделенный спектр можно стереть кнопкой **Delete Selected Sample** (под спектральным окном справа).

В меню **Setup** в открывшемся окне можно указать длины волн, для которых в таблице будут представлены оптические плотности.

В меню **Math** (строка на самом верху, посередине) есть программы обработки спектров. Самые простые и удобные – это **Add** и **Subtract** (Сложение и Вычитание спектров). Следует предварительно выделить два спектра и нажать **Add** или **Subtract**. Спектр, который был выделен вторым, вычитается из того, который был выделен первым.

Сохранение спектров на жёсткий диск

Откройте (создайте) директорию, в которой будут сохранены спектры. Директорию открывать последовательно входя в: *Диск C > HpChem > [I] > Data > [Директория студента]*. В качестве названия директории рекомендуется использовать номер работы и фамилию студента. Например: *[C-2_Ivanov]*.

Для сохранения всех спектров, находящихся в данный момент в спектральном окне (в формате программы спектрофотометра), нужно войти в меню **File**, войти в меню **Save** и нажать кнопку

Sample As. В открывшемся окне найти свою директорию и сохранить спектр. В названии должно быть не более 6 символов, расширение -.cd.

Для сохранения одного спектра (в формате программы спектрофотометра) нужно выделить его, войти в **File > Save > Selected Sample As.** В открывшемся окне найти свою директорию и записать спектр.

При сохранения спектров в формате ASCII, который можно использовать для представления спектров в графическом редакторе Origin, следует учитывать, что в этот формат все спектры можно импортировать только по одному. Поэтому сначала нужно выделить спектр, войти в **File > Export Selected Spectrum As** и выбрать расширение -.csv (это расширение ASCII файлов, записываемых программой спектрофотометра). В открывшемся окне найти свою директорию, указать имя файла и сохранить его. Действуя таким образом, можно последовательно сохранить все спектры, находящиеся в спектральном окне.

Для загрузки в программу спектрофотометра спектров, которые были ранее записаны (в формате программы спектрофотометра), нужно войти в **File > Load** и нажать **Sample**. В открывшемся окне найти свою директорию, необходимый файл и открыть его. В спектральном окне появятся записанные в этом файле спектры. К ним могут быть добавлены новые спектры, если начать их регистрацию, как описано в разделе «работа».

Спектрофотометр Cary-50

Для выполнения лабораторной работы по химической термодинамике включите компьютер, связанный со спектрофотометром, запустите программу Scan (сканирование спектров) и дождитесь зелёного сигнала светофора. Чтобы задать условия эксперимента, нажмите кнопку **Setup** и в появившемся окне задайте значения диапазона длин волн. Выберите параметр по оси Y, например «поглощение», и введите минимальное и максимальное значения оптической



плотности. Убедитесь, что в поле **Scan Controls** выбран режим **Simple** и скорость снятия спектра – **Medium**. Выберите способ отображения спектров **Overlay data**, при котором все снятые спектры будут видны на одном графике.

На странице **Baseline** выберите **Baseline Correction**. Убедитесь, что на страницах **Accessories** не сделано никаких пометок. На странице **Reports** задайте способ отображения данных, введите имя экспериментатора и свои комментарии. Отметьте данные, которые вы хотите видеть в конечном отчёте, например: “User data form”, “Graph”, “All traces”, “All picks”. В поле **Autoconvert** необходимо выбрать **Select for ASCII(csv)**, чтобы полученные данные сохранялись в текстовом формате и их можно было переносить в Origin и другие программы. На странице **Auto store** выберите **Storage on (prompt at start)**. Нажмите кнопку **OK**, прибор готов к работе.

Приготовьте раствор сравнения и поставьте его в кюветное отделение. При горящем зелёном сигнале светофора нажмите кнопку **Baseline**, затем **OK**. Прибор проводит коррекцию базовой линии относительно раствора сравнения, это занимает 2–3 мин. Как только загорится зелёный сигнал светофора, прибор готов к проведению экспериментов.

Поменяйте в кюветном отделении раствор сравнения на исследуемый раствор и нажмите кнопку **Start**. Укажите путь сохранения данных и введите имя вашего файла с расширением -dsw. Нажмите кнопки **Save** и **OK**. Началась регистрация спектра. Одновременно в правом верхнем углу экрана отображается текущая длина волны, а в левом верхнем углу – значение оптической плотности.

После записи первого спектра поменяйте кювету с раствором в кюветном отделении и запишите следующий спектр, нажав на кнопку **OK**. По окончании записи всех спектров нажмите на кнопку **Finish** и удалите кювету из кюветного отделения. В нижней части экрана появится отчёт в заданном вами виде.

Можно рассмотреть более детально выделенную часть спектра и вернуться к прежнему масштабу, щёлкнув мышью по кнопке **Лупа** над графиком. Чтобы отобразить на графике координаты пиков, нужно выбрать спектр, и в поле **Pick labels** выбрать тип пометки. Чтобы распечатать график, нажмите **Print** и **OK**.

Работа со спектрофотометрами подробно показана в видео фильмах.

Библиографический список к работам С-1–С-4

Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию: Учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987.

Браун Д., Флой А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ / Пер. с англ. А. А. Кирюшкина. М.: Мир, 1992.

Миронов И. В. Основы оптических методов анализа: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 1991.

Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал и др; пер. с чеш. З. З. Высоцкого. М.: Мир, 1979.

Индикаторы: В 2 т. / Под ред. Э. Бишоп; пер. с англ. И. В. Матвеевой. М.: Мир, 1976. Т. 1.

Физика в анимациях. Дифракционная решётка.
URL: <http://physics.nad.ru/Physics/Cyrillic/DG10/DG.htm>

Приложение 3.1

Синтез бис(салицилальдегидата) меди(II)

Реактивы: ацетат меди(II) (х.ч.), салициловый альдегид, вода дистиллированная, этиловый спирт, диэтиловый эфир (х.ч.). При длительном хранении салицилового альдегида возможно образование в нём примесей. Перед началом синтеза такой реактив необходимо очистить перегонкой в вакууме.

Оборудование: коническая колба, магнитная мешалка с тефлоновым якорьком, колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтр «Синяя лента», водоструйный насос.

Приготовить раствор ацетата меди(II) в смеси вода/этанол (1:1 по объёму). К полученному раствору добавить стехиометрическое количество салицилового альдегида (из расчёта 2 моля салицилового альдегида на 1 моль меди). Реакционную смесь перемешивать на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 2 часов. Выпавший зелёный осадок отфильтровать (используя колбу Бунзена и воронку Бюхнера с фильтром «Синяя лента»), промыть на фильтре водой, этанолом и диэтиловым эфиром, высушить на воздухе. Проверить комплекс на чистоту, используя элементный анализ (54,99 % C; 3,30 % H; 20,78 % Cu; 20,93 % O).

4. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

В данном разделе описаны две лабораторные работы. Целью одной из них является расчёт константы равновесия реакции димеризации диоксида азота в газовой фазе. Целью другой – расчёт энтропии газа, состоящего из двухатомных или линейных молекул. Для выполнения этой работы требуются знания в области статистической термодинамики и умение анализировать ИК-спектры газов.

Применение методов статистической термодинамики позволяет в некоторых случаях рассчитывать энтропию, теплоёмкость и термодинамические потенциалы, пользуясь знанием только молекулярных и атомных постоянных: масс атомов и молекул, расстояний между атомами, углов между связями и частот колебаний. Для простых молекул необходимые сведения могут быть получены при анализе молекулярных спектров.

Для двухатомной молекулы положение центра полосы в колебательно-вращательном спектре (см. разд. 4.1.4) даёт частоту колебаний, а расстояния между линиями вращательной структуры связаны с моментом инерции молекулы. Эти сведения позволяют рассчитать *статистическую сумму* (статсумму) молекулы, энтропию и другие термодинамические характеристики¹⁷.

Для молекулы газа вклад в статсумму, связанный с поступательным движением, зависит от молекулярной массы M , температуры T и объёма V , в котором она находится:

$$q_{пост.} \sim M^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot V.$$

Поступательная статсумма выражается огромным числом. Легко запомнить, что поступательная статсумма атома водорода, находящегося в объёме 1 м³ при температуре 300 К, равна 10³⁰, статсумма безразмерна.

Вращательная статсумма двухатомной молекулы $q_{вращ}$ пропорциональна её моменту инерции и температуре и не зависит от объёма. Она гораздо меньше поступательной. Для двухатомных молекул при комнатной температуре вращательная статсумма может изменяться в пределах от нескольких единиц до нескольких тысяч.

¹⁷ О расчёте статсумм и термодинамических функций см. в разд. 4.3.

Колебательная статсумма двухатомной молекулы зависит от частоты колебаний и температуры. При комнатной температуре она близка к единице.

Зная статсуммы, можно найти вклады в энтропию двухатомной молекулы от поступательного и вращательного движения:

$$S_{\text{пост.}} = R \left(\ln \frac{q_{\text{пост.}}}{N_A} + \frac{5}{2} \right),$$
$$S_{\text{вращ.}} = R \left(\ln q_{\text{вращ.}} + 1 \right).$$

Вклад в энтропию от колебаний также можно рассчитать или определить по справочным данным [9]. Если колебательная статсумма близка к единице, то этот вклад мал.

В некоторых случаях, например для молекул с нечётным числом электронов, при расчёте энтропии следует учитывать вклад от электронной статсуммы.

Колебательно-вращательные переходы двухатомных молекул соответствуют поглощению инфракрасного излучения в диапазоне от 200 до 4500 см⁻¹. Вид спектра в газовой фазе зависит от разрешающей способности ИК-спектрометра. При низком разрешении наблюдается одна полоса поглощения, имеющая два или три близко расположенных максимума, что кажется странным, так как колебание у двухатомной молекулы только одно. При разрешении около 1 см⁻¹ полоса распадается на несколько десятков узких линий: становится видна так называемая вращательная структура полосы поглощения.

Раздел 4.1 даёт возможность познакомиться с элементами теории колебательно-вращательных спектров и научиться извлекать из них необходимую информацию о строении молекул исследуемого газа.

Раздел 4.2 посвящен устройству двух типов ИК-спектрометров: классического и ИК-Фурье-спектрометра. В настоящее время последний тип приборов уже является преобладающим. Очень важно уяснить принцип его работы.

Необходимые сведения из области статистической термодинамики даны в разд. 4.3.

Порядок выполнения лабораторных работ и рекомендации по обработке полученных данных содержатся в разд. 4.4.

4.1. ИК-спектры двухатомных молекул в газе

Спектроскопия изучает качественный и количественный состав электромагнитного излучения, поглощённого, излучённого, рассеянного или отражённого веществом. Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является длина волны λ . Диапазоны длин волн излучения используемого в различных видах спектроскопии показаны на рис. 4.1. В некоторых видах спектроскопии, в том числе в ИК-спектроскопии, для характеристики излучения используется волновое число, размерность которого см^{-1} .

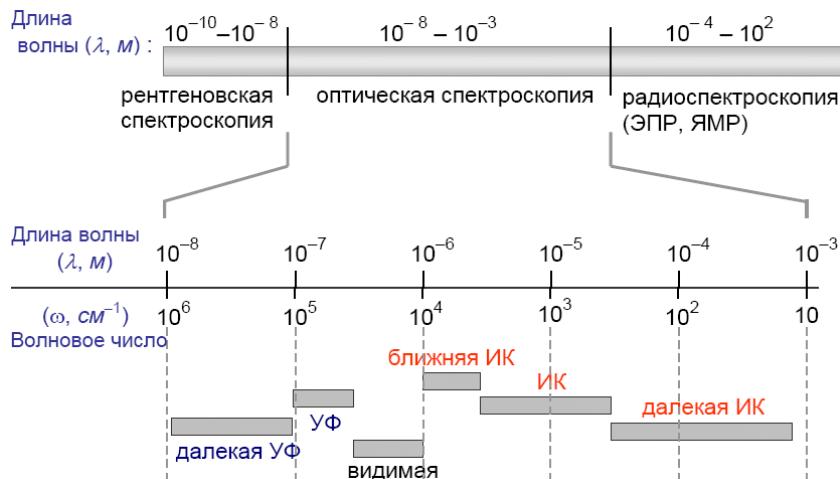


Рис. 4.1. Длины волн излучения, используемого в разных видах спектроскопии

4.1.1. Энергетические состояния молекул

Систему электронных, колебательных и вращательных уровней молекулы можно схематично изобразить так, как это показано на рис. 4.2. Положение энергетических уровней можно теоретически определить, решая стационарное уравнение Шрёдингера:

$$H\Psi = E\Psi.$$

Его точное аналитическое решение, однако, возможно только для простейшей двухатомной молекулы H_2^+ при фиксированных ядрах.

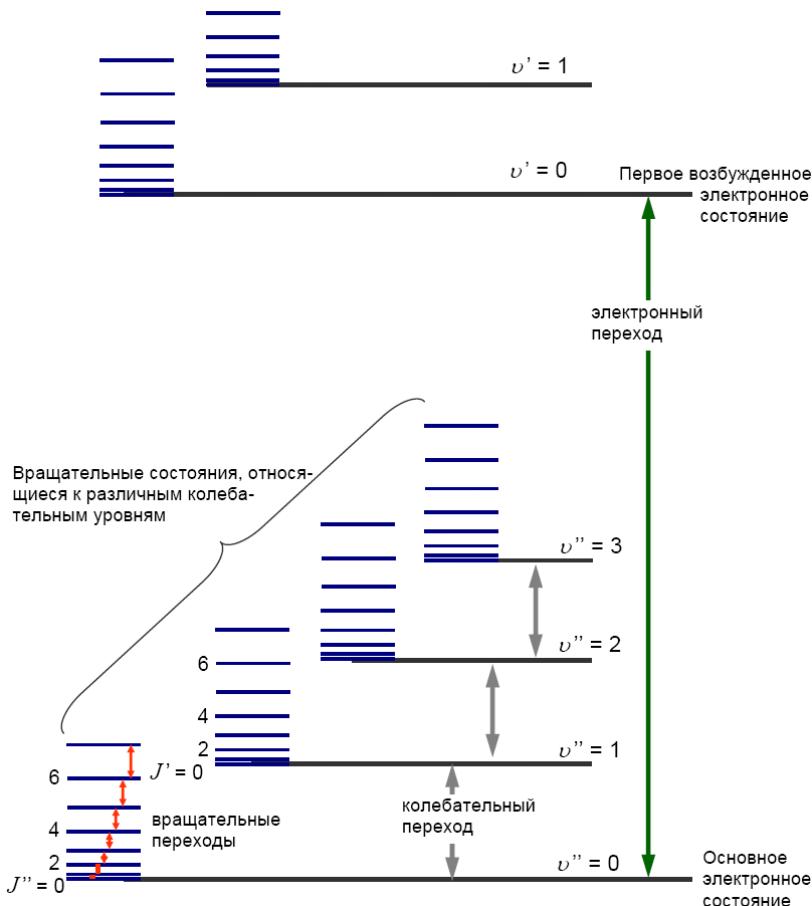


Рис. 4.2. Схематичное изображение энергетических уровней молекулы (электронные уровни отстоят друг от друга намного дальше, а вращательные уровни намного ближе, чем это показано на рисунке)

Для молекул с большим числом электронов приходится использовать ряд приближений. Если расстояния между электронными, колебательными и вращательными уровнями энергии существенно различаются:

$$E_{\text{эл.}} \gg E_{\text{кол.}} \gg E_{\text{вращ.}},$$

то полную волновую функцию молекулы можно рассматривать как произведение

$$\Psi = \Psi_{\text{эл}} \Psi_{\text{кол}} \Psi_{\text{вращ.}}$$

Это значительно упрощает задачу нахождения уровней, поскольку теперь можно отдельно решать три самостоятельных уравнения Шрёдингера соответственно для электронной, колебательной и вращательной составляющей.

Расстояние между электронными уровнями молекулы лежат в диапазоне приблизительно $10\ 000\text{--}100\ 000\ \text{см}^{-1}$. Расстояния между соседними колебательными уровнями обычно $50\text{--}4000\ \text{см}^{-1}$, т. е. намного меньше, чем для электронных уровней, а между вращательными уровнями – ещё меньше, порядка $0,1\text{--}200\ \text{см}^{-1}$. Понятно, что каждое электронное состояние молекулы должно иметь свой набор колебательных состояний, а каждому колебательному состоянию может соответствовать свой набор вращательных состояний.

Здесь и далее расстояния между энергетическими уровнями указываются в традиционно принятых величинах – *волновых числах* ($\omega, \text{см}^{-1}$), которые показывают, сколько длин волн укладывается в 1 см. Строго говоря, единицами энергии они не являются, хотя энергия фотона действительно пропорциональна волновому числу:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\omega,$$

где ν – частота (Гц), c – скорость света ($\text{см}/\text{с}$), h – постоянная Планка ($\text{Дж}\cdot\text{с}$).

В ИК-спектроскопии поглощение электромагнитного излучения обусловлено переходами между колебательными уровнями (см. рис. 4.2), поэтому её иногда называют колебательной спектроскопией. Структуру колебательных и вращательных уровней, которые могут участвовать в образовании ИК-спектра, мы рассмотрим подробнее на примере двухатомной молекулы.

4.1.2. Колебательные уровни двухатомной молекулы

Простейшей классической моделью двухатомной молекулы является модель гармонического осциллятора. В этом приближении молекула представляется как два шарика с массами m_1 и m_2 , колеблющиеся на пружинке.

Частота колебаний гармонического осциллятора ν (с^{-1}) зависит от силовой постоянной k_e и от приведённой массы $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}.$$

Квантово-механический аналог гармонического осциллятора даёт следующее выражение для энергии колебательных уровней:

$$E_{\text{кол}} = \hbar\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \hbar c\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad (4.1)$$

где $\nu = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число. Расстояние между соседними колебательными уровнями

$$\Delta E_{\text{кол}} = E_{\nu+1} - E_\nu = \hbar c\omega \left(\nu + 1 + \frac{1}{2} \right) - \hbar c\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = \hbar c\omega$$

не зависит от квантового числа ν . Таким образом, в приближении квантового гармонического осциллятора мы имеем систему эквидистантных (равноотстоящих) энергетических уровней.

4.1.3. Вращательные уровни двухатомной молекулы

Для определения энергии вращательных уровней используют ряд приближений, самое простое из них – модель жёсткого ротатора. В этом приближении молекула представляется как два шарика, связанных жёстким стержнем и вращающихся вокруг центра масс (рис. 4.3). Для такой системы положение центра масс (точка C) определяется соотношением

$$m_1 r_1 = m_2 r_2,$$

а момент инерции относительно центра масс равен

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2.$$

Удобнее, однако, преобразовать это выражение, чтобы момент инерции выражался через межатомное расстояние r_e :

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2 = \mu r_e^2,$$

где μ – приведённая масса.

В приближении жёсткого ротатора решение уравнения Шредингера даёт вращательные энергетические уровни в виде

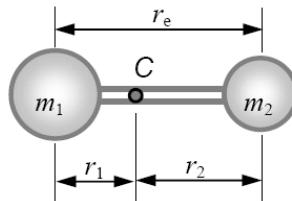


Рис. 4.3. Модель жёсткого ротатора

$$E_{\text{вращ}} = hc \left[B_e J(J+1) \right],$$

где $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ – вращательное квантовое число. Параметр B_e называют вращательной постоянной молекулы:

$$B(\text{M}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I_e} = \frac{2,798 \cdot 10^{-44}}{I_e (\text{кг} \cdot \text{м}^2)},$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Индекс e означает, что величина B_e относится к минимуму кривой потенциальной энергии. Однако среднее расстояние r_e зависит от колебательного квантового числа, с ростом v оно увеличивается. Следовательно, момент инерции $I_e = \mu r_e^2$ также должен увеличиваться, а постоянная B должна падать. Чтобы учесть это, используют модель колеблющегося ротатора (пружинка вместо жёсткого стержня на рис. 4.3), которая предполагает связь вращательной постоянной с колебательным квантовым числом:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

где α_e – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия, которая есть малая положительная величина. Таким образом, для каждого более высокого колебательного уровня вращательная постоянная B_v становится прогрессивно меньше. Выражения для вращательной энергии и вращательной постоянной в рамках данной модели перепишутся следующим образом:

$$E_{\text{вращ}} = hc \left[B_v J(J+1) \right], \quad (4.2)$$

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c \mu \langle r_v \rangle^2},$$

куда входит $\langle r_v \rangle$ – среднее межъядерное расстояние для состояния v , поскольку предполагается, что молекула за один оборот вращения может совершить множество (сотни) колебаний.

Состоянию с $J = 0$ отвечает нулевая $E_{\text{вращ}}$. В этом случае молекула не вращается. Рассчитаем расстояние между соседними вращательными уровнями:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{вращ}} &= E_{J+1} - E_J = \\ &= hc B_v (J+1)(J+2) - hc B_v J(J+1) = hc 2B_v (J+1). \end{aligned}$$

Как видим, это расстояние зависит от квантового числа J , с ростом J оно увеличивается ($2B, 4B, 6B, \dots$), т. е. вращательные уровни расходятся (рис. 4.4).

Лучшее совпадение с экспериментальными данными даёт модель нежёсткого ротатора, в которой дополнительно учитывается растяжение связи при вращении за счёт центробежной силы. Уровни вращательной энергии для нежёсткого ротатора:

$$E_{\text{вращ}} = hc \left[B_v J (J+1) - DJ^2 (J+1)^2 \right],$$

где D – постоянная центробежного растяжения. Обычно величина D намного меньше B , например, для молекулы O_2 вращательная постоянная $B = 1,445 \text{ см}^{-1}$, а постоянная центробежного растяжения $D = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, поэтому поправка на центробежное растяжение будет сказываться только при больших J . Но для молекул с меньшим моментом инерции D может быть значительно больше, поэтому центробежное растяжение надо учитывать уже при малых J . Например, для молекулы хлористого водорода $B = 10,59 \text{ см}^{-1}$, $D = 532 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Формальных ограничений на максимальное значение квантового числа J не существует, однако вращательная энергия с ростом J всё время возрастает. Наступит момент, когда центробежная сила в быстро вращающейся молекуле превысит силу связи в молекуле и молекула разрушится (вращательная предиссоциация), чего не происходит при обычных температурах.

Вращательные уровни молекул, в отличие от колебательных уровней, имеют вырождение, величина которого составляет $g = (2J + 1)$.

Вращательные спектры двухатомных молекул, обусловленные чисто вращательными переходами, которые осуществляются при фиксированных колебательном и электронном состояниях молекулы, наблюдаются в микроволновой области $\omega = 1 - 100 \text{ см}^{-1}$.

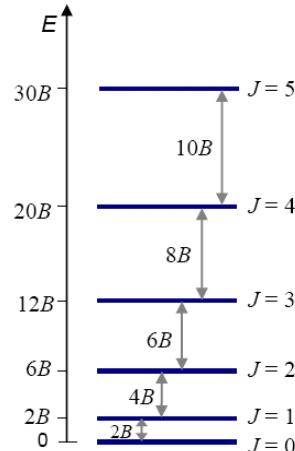


Рис. 4.4. Вращательные уровни двухатомной молекулы

4.1.4. Колебательные спектры двухатомных молекул

Инфракрасные спектры обычно изображаются в виде зависимости оптической плотности D (в англоязычной литературе принято обозначение A – absorbance) от волновых чисел ω :

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

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера оптическая плотность пропорциональна концентрации поглощающего вещества:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где ε – коэффициент экстинкции ($\text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), C – концентрация (моль/л), l (см) – толщина поглощающего слоя.

ИК спектр двухатомной молекулы в области основных тонов содержит одну широкую полосу, состоящую из двух ветвей (Р- и R-ветви), обусловленную колебательным переходом с уровня $v = 0$ на уровень $v = 1$ (рис. 4.5). Каждая ветвь состоит из большого числа узких линий, образующих вращательную структуру. Каждая линия в пределах этой полосы соответствует переходу из исходного колебательно-вращательного состояния в конечное колебательно-вращательного состояния. При этом в соответствии с правилами отбора вращательное квантовое число J при переходе изменяется на единицу (увеличивается или уменьшается) $\Delta J = \pm 1$.

Последнее кажется удивительным, поскольку закон сохранения момента импульса является столь же строгим, как и законы сохранения энергии и импульса. Между тем при переходе $\Delta J = \pm 1$ состояние вращения молекулы изменяется. Правда, в исходном состоянии в системе был ещё фотон, а в конечном состоянии его не стало. Остаётся предположить, что избыточный момент импульса «прилетел» с фотоном, т. е. фотон обладает собственным моментом импульса, и это предположение оказывается справедливым. Фотон действительно может находиться в двух спиновых состояниях с проекцией спина на направление движения ± 1 . (Этому свойству в классической электродинамике соответствует круговая правая и левая поляризация электромагнитной волны.) После поглощения фотона двухатомной молекулой момент количества движения передаётся ей. Поэтому если она покоялась, то после поглощения фотона – должна начать вращаться. Таким образом, предстоящий опыт докажет наличие спина у фотона.

Если молекула имеет нечётное число электронов (NO), правила отбора изменяются. В этом случае возможны переходы, для которых $\Delta J = -1, 0, +1$. Это согласуется с тем, что спин электрона равен $\frac{1}{2}$. В колебательно-вращательном спектре NO между P- и R-ветвями имеется интенсивная линия, называемая Q-ветвью.

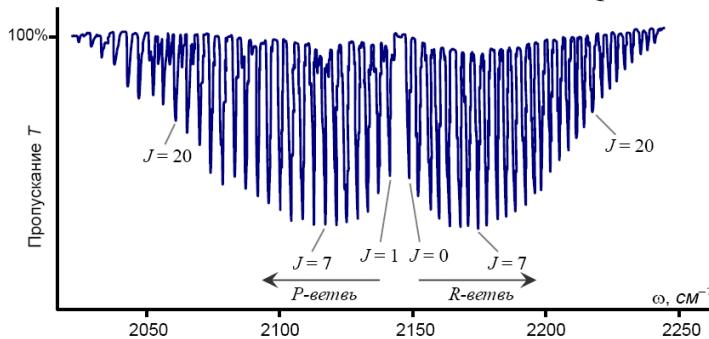


Рис. 4.5. Колебательно-вращательный спектр молекулы CO

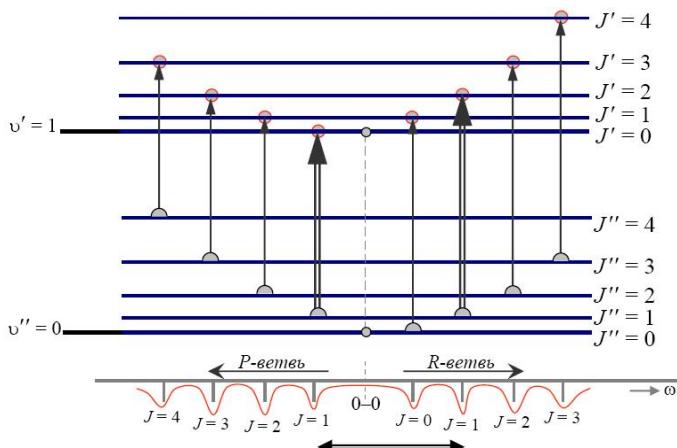


Рис. 4.6. Система уровней и колебательно-вращательные переходы. Стрелки, выделенные двойными линиями, иллюстрируют расчёт комбинационных разностей

В соответствии с правилом отбора ($\Delta J = \pm 1$) между вращательными состояниями разных колебательных уровней осуществляются две серии переходов, одну из них обозначают R-ветвью ($\Delta J = +1$),

другую – Р-ветвью ($\Delta J = -1$). R-ветвь ($\Delta J = +1$) всегда расположена со стороны больших частот, первая наблюдаемая линия соответствует исходному состоянию $J = 0$. Р-ветвь ($\Delta J = -1$) расположена со стороны меньших частот, первая наблюдаемая линия соответствует исходному состоянию $J = 1$. Классификация идёт по квантовому числу исходного состояния.

Между R- и P-ветвями находится промежуток (Q-ветвь), который соответствует чисто колебательному переходу $\Delta J = 0$, запрещённому правилами отбора для двухатомных молекул, имеющих чётное число электронов. На рис. 4.6 показано, какие колебательно-вращательные переходы приводят к появлению пиков в R- и P-ветвях.

Поскольку нас интересует область, соответствующая переходу с нулевого колебательного уровня ($v = 0$) на первый ($v = 1$), для расчёта колебательно-вращательной энергии молекулы целесообразно использовать приближение гармонического осциллятора (4.1) и колеблющегося ротора (4.2):

$$\varepsilon_{v,J} (cm^{-1}) = \frac{E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}}{hc} = [\omega_0(v + 1/2)] + [B_v J(J + 1)],$$

где ω_0 – частота колебательного перехода с уровня $v = 0$ на уровень $v = 1$.

В этом приближении колебательно-вращательная энергия молекулы при разных значениях J для первого ($v = 1$) и нулевого ($v = 0$) колебательных уровней равна соответственно:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v=1,J} (cm^{-1}) &= \frac{E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}}{hc} = [\omega_0(1 + 1/2)] + [B_1 J(J + 1)], \\ \varepsilon_{v=0,J} (cm^{-1}) &= [\omega_0(1/2)] + [B_0 J(J + 1)]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Отсюда можно вычислить положение линий в R- и P-ветвях. Учтём, что вращательные квантовые числа, относящиеся к исходному уровню, принято обозначать символом J'' , к конечному – J' .

Положение линий в R-ветви, для которой $J' = J'' + 1$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_R (cm^{-1}) &= \omega_0 + B_1 J'(J' + 1) - B_0 J''(J'' + 1) = \\ &= \omega_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J'' + (B_1 - B_0)J''^2. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Положение линий в P-ветви, для которой $J' = J'' - 1$, вычисляется аналогично:

$$\begin{aligned}\varepsilon_p(\text{см}^{-1}) &= \omega_0 + B_1 J' (J' + 1) - B_0 J'' (J'' + 1) = \\ &= \omega_0 - (B_1 + B_0) J'' + (B_1 - B_0) J''^2.\end{aligned}\quad (4.5)$$

Вследствие колебательно-вращательного взаимодействия (см. разд. 4.1.3.) всегда выполняется соотношение $B_1 < B_0$ и разность этих величин имеет отрицательное значение $(B_1 - B_0) = -\alpha_e$. Следовательно, с ростом J линии вращательной структуры в R-ветви постепенно сходятся, а в P-ветви расходятся (см. рис. 4.5). Для первых нескольких значений J можно пренебречь взаимодействием колебаний с вращением и принять $B_1 \approx B_0 = B$, тогда имеем:

$$\begin{aligned}\varepsilon_R &= \omega_0 + 2B + 2BJ'', \\ \varepsilon_p &= \omega_0 - 2BJ''.\end{aligned}$$

В этом приближении расстояние между соседними линиями вращательной структуры равно $2B$, как и в чисто вращательных спектрах.

Для определения вращательных постоянных $B_{v=1}$ и $B_{v=0}$ из колебательно-вращательных спектров пользуются методом комбинационных разностей $\Delta_2 F(J)$, которые рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned}\Delta_2 F'(J) &= \varepsilon_R(J) - \varepsilon_p(J), \\ \Delta_2 F''(J) &= \varepsilon_R(J-1) - \varepsilon_p(J+1),\end{aligned}$$

где $\varepsilon_R(J)$ обозначает положение линий (в см^{-1}) с вращательным числом J в R-ветви, а $\varepsilon_p(J)$ – положение линий в P-ветви. Как можно видеть из рис. 4.6, комбинационные разности $\Delta_2 F'$ и $\Delta_2 F''$ – это расстояние между линиями в P- и R-ветвях, которые относятся к одному и тому же конечному ($\Delta_2 F'$) или начальному ($\Delta_2 F''$) состоянию. На рис. 4.6 это расстояние, измеряемое в см^{-1} , показано горизонтальной стрелкой. Выделены два перехода, относящихся к P- и R-ветвям, для которых начальным состоянием является $J = 1$. Из формул (4.4) и (4.5) можно получить следующие выражения, связывающие $\Delta_2 F$ и вращательную постоянную в приближении колеблющегося ротора:

$$\Delta_2 F'(J) = 4B_1 \left(J + \frac{1}{2} \right), \quad \Delta_2 F''(J) = 4B_0 \left(J + \frac{1}{2} \right). \quad (4.6)$$

Таким образом, $\Delta_2 F(J)$ линейно зависит от $(J + 1/2)$. Рассчитав из колебательно-вращательного спектра несколько значений $\Delta_2 F'$ или $\Delta_2 F''$, легко определить вращательную постоянную $B_{v=1}$ или $B_{v=0}$.

Дополнительное уточнение можно получить, привлекая модель нежёсткого ротора. В этом случае вместо (4.6) имеем:

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{(J + 1/2)} = 4B_v - 8D_v (J + 1/2)^2, \quad (4.7)$$

что эквивалентно линейному уравнению $y = a + bx$, в котором $a = 4B_v$, $b = -8D_v$, $x = (J + 1/2)^2$. Таким образом, из отсекаемого отрезка a определяется вращательная постоянная B_v , а из наклона аппроксимирующей прямой b – постоянная центробежного растяжения D_v . Соотношение (4.7) следует использовать при обработке спектров HCl. В случае CO оно не даёт заметной разницы с результатом, полученным по соотношению (4.6). В случае NO обработка данных по уравнению (4.6) даёт правильное значение B , а уравнение (4.7) неприменимо. Причина поясняется в описании лабораторной работы ИК-1.

4.2. Методики регистрации ИК-спектров

В настоящее время для регистрации ИК-спектров используются преимущественно спектрометры с Фурье-преобразованием. Тем не менее, можно встретить и спектрометры с непрерывной развёрткой.

4.2.1. ИК-спектрометры с непрерывной развёрткой

Понятие «непрерывная развёртка» в данном случае означает, что при записи спектра непрерывно сканируется требуемый диапазон длин волн. В исследуемом веществе по очереди возбуждаются различные молекулярные колебания. Связанное с этим поглощение ИК-излучения регистрируется самописцем на диаграммной ленте.

«Классические» спектрометры для ИК-, видимой и УФ-областей спектра строятся по сходным схемам. Одной из главных частей спектрометра с непрерывной развёрткой является монохроматор – устройство, способное выделить свет с желаемой длиной волны от источника с широким спектром излучения. Монохроматоры могут быть призменными (рис. 4.7, *а*) или дифракционными (рис. 4.7, *б*) в зависимости от того, используется ли в качестве диспергирующего элемента призма или дифракционная решётка. Свет от источника

излучения проходит через образец, затем фокусируется на входную щель монохроматора. Выходная щель выделяет монохроматический пучок с определённой длиной волны, который далее направляется на детектор. В ходе регистрации спектра призма или дифракционная решётка поворачиваются и происходит сканирование выбранного спектрального диапазона.

Линзы и призмы из стекла непригодны для ИК-спектрометров. Подходящим материалом для оптических элементов служат галогениды щелочных и щелочноземельных металлов (LiF , CaF_2 , NaCl , KBr , CsI). Их высокая гигроскопичность представляет серьёзную проблему. Необходимо строго следить за влажностью воздуха внутри ИК-спектрометра, в противном случае дорогостоящая оптика может быстро испортиться. По этой причине более удобны монохроматоры на основе дифракционных решёток.

Время регистрации одного спектра составляет от нескольких минут до десятков минут и определяется скоростью поворота призмы или дифракционной решётки в монохроматоре, которая не может быть слишком большой, в противном случае невозможно получить достаточно высокое спектральное разрешение.

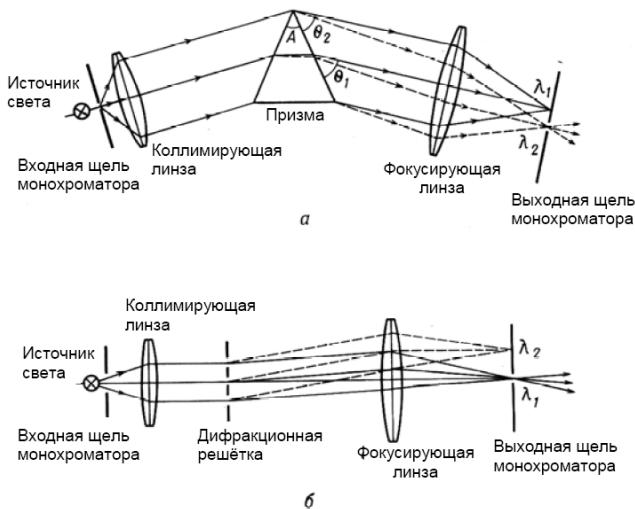


Рис. 4.7. Устройство монохроматора: призменного (а) и дифракционного (б)

4.2.2. ИК-Фурье-спектрометры

Одним из главных недостатков классических ИК-спектрометров с непрерывной развёрткой является значительное время, затрачиваемое на регистрацию одного спектра. Малая эффективность такого метода становится ясной, если мы представим себе спектр, состоящий из нескольких узких линий. Чтобы найти эти линии, необходимо последовательно пройти весь диапазон длин волн, причём большую часть времени прибор не записывает ничего, кроме шума. ИК-Фурье-спектрометр способен за доли секунды зарегистрировать всю интересующую информацию в виде некоторого осциллирующего во времени сигнала. Далее при помощи математической процедуры, называемой *Фурье-преобразованием*, вычисляется ИК-спектр. В состав ИК-Фурье-спектрометра не входит монохроматор, но обязательно входит интерферометр.

4.2.3. Принцип работы ИК-Фурье-спектрометра

Бросая в воду камешки, смотри на круги, ими образуемые: иначе такое бросание будет пустою забавой.

Козьма Прутков

Столь же полезно, проходя мимо лужи, внимательно смотреть на радужные пятна от бензина на её поверхности. Пятна возникают из-за сложения двух лучей света: луча, отражённого от поверхности плёнки бензина, и луча, отражённого от границы раздела бензин/вода. Когда мы проходим мимо, радужные полоски перемещаются по поверхности лужи. Если при этом смотреть на небольшой её участок, то можно заметить, что периодически меняется его цвет и (очень важно!) интенсивность отражённого света. Лужа, покрытая тонкой плёнкой бензина, это простейший интерферометр.

Теперь обратимся к вопросу, как же работает Фурье-спектрометр. Оказывается, что интерферометр, который является непременным элементом его конструкции, действительно необходим для создания реально работающего прибора, но теоретически можно было бы обойтись и без него. Схема такого умозрительного спектрометра очень проста и состоит всего из трёх элементов: источника излучения, кюветы с анализируемым веществом и приёмника излучения, а также нескольких линз или зеркал и компьютера.

Рассмотрим простейший случай, когда на детектор падает когерентное монохроматическое излучение. Из опыта известно, что в такой ситуации детектор будет регистрировать постоянный сигнал. Между тем напряжённость поля в точке, где находится детектор, изменяется во времени по синусоиде. Представим себе гипотетический детектор, который успевает зарегистрировать этот синусоидальный сигнал, оцифровать его и передать на компьютер или запомнить. Поскольку период синусоиды, соответствующий ИК-излучению, лежит в фемтосекундной области (около 10^{-14} с), то реально это вряд ли получится. Но, во-первых, сейчас нам важен принцип. Во-вторых, всё получится, если частота синусоиды не будет так велика. Например, в импульсной ЯМР-Фурье-спектроскопии характерная частота сигнала спада свободной индукции, которую нужно зарегистрировать, не превышает одного мегагерца и быстродействия детекторов хватает для записи.

Если детектор всё-таки сумел записать зависимость интенсивности излучения от времени (синусоиду), то, выполняя преобразование Фурье, мы получим зависимость интенсивности излучения от частоты (рис. 4.8). В данном случае Фурье-образом будет дельта-функция, а для синусоиды конечной длины – узкая линия. Это и есть спектр, который мы хотели зарегистрировать. Заметьте, что монохроматор не понадобился.

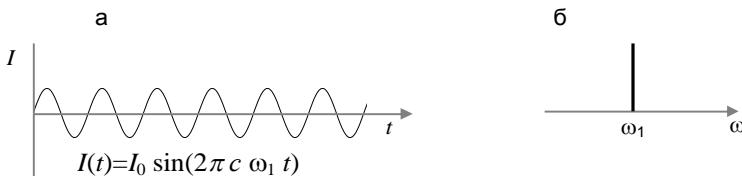


Рис. 4.8. Синусоидальная волна с частотой ω_1 (a) и соответствующий Фурье-образ (дельта-функция) (б)

Пусть теперь на детектор падает излучение, содержащее набор частот, например двух или трёх. Зависимость интенсивности от времени легко получить, если сложить в графическом редакторе несколько синусоид с различной частотой. Получившаяся картинка (рис. 4.9, б) – это сигнал, регистрируемый детектором и передаваемый в компьютер для выполнения преобразования Фурье. Результатом последнего будет спектр, показанный на рис. 4.9, в.

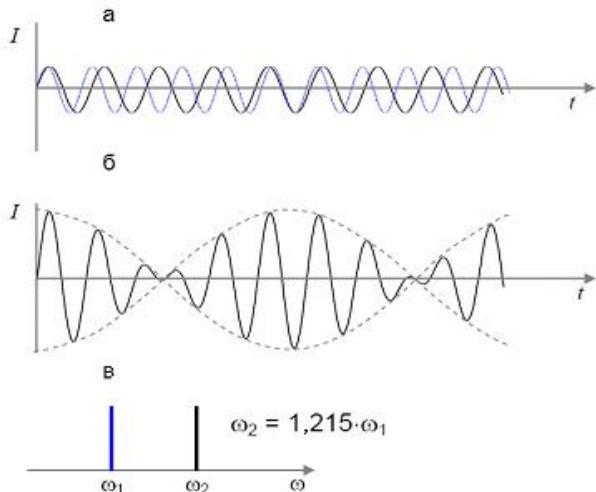


Рис. 4.9. Две синусоидальные волны с разными частотами (а), сигнал на детекторе (сумма этих синусоид) (б) и спектр излучения (Фурье-образ) (в)

Увеличивая набор частот, можно описать с заданной точностью любой ИК-спектр, поэтому в принципе задача построения спектрофотометра без монохроматора может быть решена, только нужно разобраться с проблемой быстродействия детектора.

Блестящая идея, позволившая построить ИК-Фурье-спектрометр, состояла в том, чтобы искусственно создать зависящий от времени сигнал, повторяющий временной ход интенсивности ИК-излучения, но лежащий совершенно в иной области времён: не в фемтосекундной, а в микро- или миллисекундной. Устройством, выполняющим эту операцию, как раз и служит интерферометр Майкельсона. Для того, чтобы понять суть дела, достаточно опять рассмотреть два примера: монохроматическое излучение (спектр содержит одну частоту) и излучение, спектр которого содержит две частоты.

Пусть в таком воображаемом спектрометре, в котором по-прежнему нет монохроматора, между источником излучения и кюветой с образцом установлен интерферометр (рис. 4.10). Лужа с пятном бензина подошла бы тоже, но интерферометр Майкельсона гораздо лучше. Исходный монохроматический поток излучения делится пополам на полупрозрачном зеркале 3 на два перпендикулярных друг другу луча, которые отражаются от зеркал 1 и 2.

Зеркало 1 закреплено жёстко, зеркало 2 может перемещаться. Отражённые лучи снова попадают на полупрозрачное зеркало, затем часть света возвращается назад к источнику, а часть направляется к кюветному отделению 5 и далее к детектору 6. Для наглядности представим себе, что спектрофотометр работает в видимой области, кювета с образцом отсутствует, а детектор – это белый экран, на который мы смотрим.

Если оба зеркала неподвижны, то установка интерферометра ничего не даёт. Единственное отличие будет в том, что только при определённом положении подвижного зеркала весь свет будет проходить через интерферометр к детектору, и мы будем видеть на экране светлое пятно. При других положениях подвижного зеркала мы будем видеть на экране серое или тёмное поле. В последнем случае свет не проходит через интерферометр, а полностью возвращается к источнику. Изменение засветки экрана: светлое–серое–тёмное–серое–светлое – происходит при перемещении подвижного зеркала на расстояние половины длины волны монохроматического излучения, когда разность хода между лучами меняется на одну длину волны.

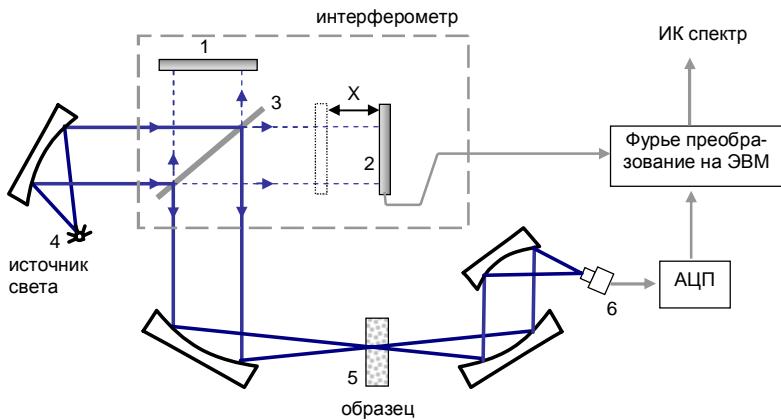


Рис. 4.10. Принципиальная схема ИК-Фурье-спектрометра

При перемещении подвижного зеркала с постоянной скоростью будут наблюдаться две замечательные вещи.

Во-первых, легко вычислить, что частота, с которой меняется засветка экрана, равна отношению скорости движения зеркала

к длине волны λ монохроматического излучения. Если скорость движения зеркала равна 0,1 см/с, а $\lambda = 10^{-5}$ см, то частота изменения освещённости экрана будет всего 10^4 Гц. Зарегистрировать и оцифровать такой или даже более быстрый сигнал вполне возможно.

Во-вторых, частота изменения освещённости экрана, а в реальности – детектора, прямо пропорциональна частоте падающего ИК-излучения. Поэтому после Фурье-преобразования получится спектр в виде привычной зависимости интенсивность–частота. Если излучение на входе в интерферометр содержит две частоты или несколько частот, то на выходе из интерферометра при движении подвижного зеркала с постоянной скоростью возникнет сигнал интенсивность–время, являющийся суммой двух или нескольких периодических синусоидальных сигналов. После Фурье-преобразования получится спектр, состоящий из двух или нескольких узких линий. Если падающий свет содержит набор большего

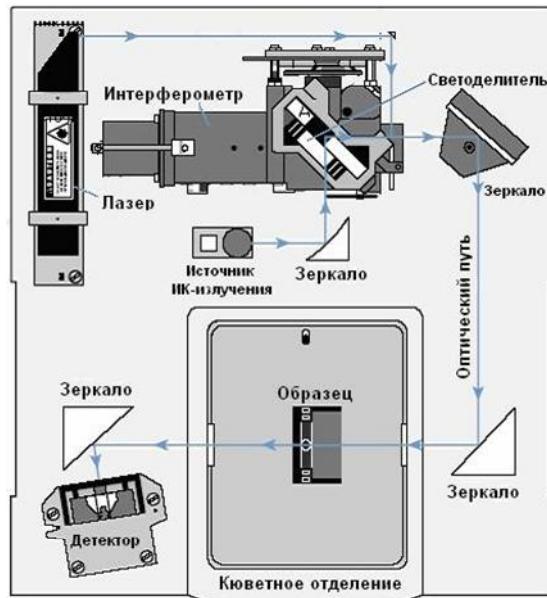


Рис. 4.11. Реальная схема ИК-Фурье-спектрометра

количества частот или если его спектр является непрерывным – принципиально ничего не меняется.

При проведении измерений спектр записывают два раза: сначала записывают базовую линию с пустым кюветным отделением, затем помещают исследуемый образец в кюветное отделение и вновь записывают спектр. Спектр поглощения образца получается вычитанием первой записи из второй.

Принципиальная схема ИК-спектрометра показана на рис. 4.10, а стандартная компоновка основных элементов – на рис. 4.11.

4.3. Элементы статистической термодинамики

Статистическая сумма – это одно из важных понятий статистической физики. Она равна общему числу состояний, в которых может находиться система при данной температуре:

$$Q = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right], \quad (4.8)$$

где g_i – кратность вырождения i -го состояния.

Вычисление статсуммы существенно облегчается тем обстоятельством, что суммарную энергию, которой обладают молекулы газообразного вещества, можно разделить на поступательную и внутримолекулярную составляющие. Последняя, в свою очередь, может быть представлена как сумма энергии трёх видов движений – вращательного, колебательного и электронного:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}.$$

Такое разделение энергии молекулы является хотя и приближённым, но достаточно точным. Разбиение полной энергии молекулы на сумму поступательной, вращательной, колебательной и электронной означает, что статсумма молекулы, рассчитываемая по формуле (4.8), может быть представлена произведением статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$q = q_{\text{пост}} \cdot q_{\text{вращ}} \cdot q_{\text{кол}} \cdot q_{\text{эл}}.$$

Если система состоит из N неразличимых невзаимодействующих частиц, полная статистическая сумма Q определяется соотношением

$$Q = \frac{q^N}{N!},$$

где q – статсумма одной частицы.

4.3.1. Расчёт статсумм

Поступательная статсумма молекулы. Для поступательного движения число доступных состояний очень велико и сумма по состояниям может быть заменена интегралом по фазовому объёму. Для одной молекулы фазовый объём является шестимерным:

$$q_{noscm} = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) d\Gamma = \\ = \frac{1}{h^3} \int_0^x dx \int_0^y dy \int_0^z dz \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mkT}\right) dp_y \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right) dp_z.$$

После интегрирования получаем окончательную формулу для расчёта поступательной статсуммы:

$$q_{noscm} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = \left(\frac{2\pi M}{N_A \cdot h} \cdot \frac{kT}{h} \right)^{3/2} \cdot V,$$

где V – объём, в котором находится молекула (м^3); m – масса молекулы (кг); M – молекулярная масса (кг/моль); N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Пример 1. Поступательная статсумма атома водорода (при расчёте принято, что объём V равен объёму одного моля идеального газа при соответствующей температуре):

$T, \text{ К}$	298,15	500	1000	1500
$q_{noscm} \cdot 10^{-30}$	0,024	0,087	0,494	1,361

Вращательная статсумма. Молекула называется жёсткой, если её моменты инерции не зависят от энергетического состояния. Во многих случаях предположение о жёсткости молекул оказывается достаточно хорошим приближением.

Для жёстких линейных молекул при достаточно высоких температурах, когда сумму по состояниям можно заменить интегралом по состояниям, выражение для $q_{вращ}$ имеет вид

$$q_{вращ} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma \cdot h^2},$$

где I – момент инерции молекулы ($\text{кг}\cdot\text{м}^2$), σ – число симметрии. Число симметрии равно числу поворотов, которые совмещают молекулу саму с собой. При этом отражения, зеркальные повороты

и инверсия не рассматриваются, поворот на 360° учитывается один раз. Для симметричных линейных молекул число $\sigma = 2$ (например, для H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , $\text{HC}\equiv\text{CH}$), для линейных несимметричных молекул число $\sigma = 1$ (например, для HCl , HD , CO).

Используя вращательную постоянную $B = h/(8\pi^2 \cdot c \cdot I)$ (см. разд. 4.1.3), формулу для вращательной статсуммы линейной молекулы можно переписать следующим образом:

$$q_{\text{вращ}} = \frac{kT}{\sigma \cdot c \cdot B \cdot h}.$$

Пример 2. Вращательная статсумма молекулы кислорода (принято, что $r = 0,1207$ нм, $I = 19,35 \cdot 10^{-47}$ кг·м²):

$T, \text{ К}$	298,15	1000	2000
$q_{\text{вращ.}}$	71,6	240,2	480,4

Для нелинейной молекулы необходимо учесть наличие трёх главных моментов инерции I_1, I_2, I_3 :

$$q_{\text{вращ}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3)^{1/2}.$$

Колебательная статсумма. В случае квантового гармонического осциллятора колебательная статсумма определяется как

$$q_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu n}{kT}\right),$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число, за начало отсчёта принимается нулевой колебательный уровень.

Видно, что выражение для $q_{\text{кол}}$ является убывающей геометрической прогрессией, сумма которой равна

$$1 + X + X^2 + X^3 + \dots = \frac{1}{1 - X}.$$

Поэтому выражение для $q_{\text{кол}}$ в приближении гармонического осциллятора имеет вид

$$q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)},$$

где ν – частота колебаний, которая определяется из вращательно-колебательных спектров.

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм с учётом вырождения:

$$q_{\text{кол}} = \prod_i q_{\text{кол},i}^{n_i},$$

где n_i – вырождение i -го колебания.

Пример 3. Колебательная статсумма молекулы азота (принято, что $V = 2358,0 \text{ см}^{-1}$):

$T, \text{ К}$	298,15	1000	2000
$q_{\text{кол.}}$	1,0000	1,0348	1,2245

4.3.2. Расчёт термодинамических характеристик

Свободная энергия Гельмгольца. Знание полной статсуммы Q даёт возможность рассчитать термодинамические характеристики системы. Из всех термодинамических потенциалов наиболее просто через статсумму выражается свободная энергия Гельмгольца:

$$A = -kT \ln Q.$$

В случае N независимых, невзаимодействующих и одинаковых частиц

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}.$$

Или с учётом формулы Стирлинга $N! \approx N^N \exp[-N]$:

$$A = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT.$$

Мультипликативность статистической суммы приводит к аддитивности свободной энергии Гельмгольца, которая является суммой вкладов, соответствующих разным видам движения. Член NkT удобно включить в $A_{\text{носм.}}$:

$$A_{\text{носм.}} = -NkT \ln \frac{q_{\text{носм}}}{N} - NkT,$$

$$A_{\text{вращ.}} = -NkT \ln q_{\text{вращ.}},$$

$$A_{\text{кол.}} = -NkT \ln q_{\text{кол.}}$$

Для одного моля вещества $Nk = N_A k = R$.

Энтропия. Зная энергию Гельмгольца, можно легко рассчитать энтропию, которая также будет аддитивной величиной:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = RT \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + R \ln[q(T)].$$

Для моля вещества, состоящего из линейных молекул, поступательная и вращательная составляющие энтропии S_{noct} и $S_{\text{врац}}$ равны

$$\begin{aligned} S_{noct} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{q_{noct}}{N_A} + RT \right) = R \left(\ln \frac{q_{noct}}{N_A} + \frac{T}{q_{noct}} \cdot \frac{\partial q_{noct}}{\partial T} + 1 \right) = \\ &= R \left(\ln \frac{q_{noct}}{N_A} + \frac{T}{q_{noct}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{q_{noct}}{T} + 1 \right) = R \left(\ln \frac{q_{noct}}{N_A} + \frac{5}{2} \right), \\ S_{\text{врац}} &= R \left(\ln q_{\text{врац}} + \frac{T}{q_{\text{врац}}} \cdot \frac{\partial q_{\text{врац}}}{\partial T} \right) = R \left(\ln q_{\text{врац}} + 1 \right). \end{aligned}$$

Колебательная составляющая энтропии, соответствующая i -му колебанию, равна

$$S_{\text{кол},i} = -R \left(\ln \left[1 - \exp(-\theta_i/T) \right] - \frac{\theta_i/T}{\exp(\theta_i/T) - 1} \right),$$

где $\theta_i = \frac{h\nu_i}{k}$ – характеристическая колебательная температура.

Полная вращательная энтропия определяется как сумма по всем колебаниям молекулы с учётом вырождения:

$$S_{\text{кол}} = \sum_i n_i S_{\text{кол},i},$$

где n_i – вырождение i -го колебания.

Другие термодинамические функции. Зная свободную энергию и энтропию, можно выразить любые термодинамические функции. Например, внутренняя энергия определяется как

$$\begin{aligned} U &= A + TS = -RT \cdot \ln[q(T)] + RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + \\ &+ RT \ln[q(T)] = RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T}. \end{aligned}$$

Эту формулу также можно применять к отдельным видам молекулярного движения:

$$U_{\text{пост}} = RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} = \frac{3}{2} RT.$$

Аналогичным образом для вращательного движения при $T \gg \theta_{\text{вращ}}$ получаем:

$$U_{\text{вращ}} = RT \quad \text{для линейных молекул,}$$

$$U_{\text{вращ}} = \frac{3}{2} RT \quad \text{для нелинейных молекул.}$$

Выражение для $U_{\text{кол.}}$ оставляем в общем виде:

$$U_{\text{кол.}} = R \sum_i \frac{\theta_i \exp(-\theta_i/T)}{1 - \exp(-\theta_i/T)}.$$

Аналогичным образом можно получить выражения для энталпии H и свободной энергии Гиббса G :

$$H_{\text{пост}} = U_{\text{пост}} + pV = \frac{5}{2} RT, \quad H_{\text{вращ}} = U_{\text{вращ}}, \quad H_{\text{кол.}} = U_{\text{кол.}},$$

$$G_{\text{пост}} = A_{\text{пост}} + pV = A_{\text{пост}} + RT, \quad G_{\text{вращ}} = A_{\text{вращ}}, \quad G_{\text{кол.}} = A_{\text{кол.}}$$

Теплоёмкость при постоянном объёме определяется так:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2RT \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} \right].$$

При температурах вблизи комнатной для линейной молекулы вклады в теплоёмкость от поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы равны

$$C_{\text{пост}} = \frac{3}{2} R, \quad C_{\text{вращ}} = R, \quad C_{\text{кол.}} = R \sum_i \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{\exp(-\theta_i/T)}{[1 - \exp(-\theta_i/T)]^2}.$$

Таким образом, методы статистической термодинамики позволяют перейти с молекулярного уровня на макроскопический. Получив из молекулярного спектра ряд постоянных (межатомные расстояния, моменты инерции, частоту колебаний и др.), относящихся к молекуле, можно вычислить любые термодинамические функции, относящиеся уже к большому количеству молекул, т. е. к веществу. Во всяком случае, это удаётся сделать, если вещество представляет собой газ при небольшом давлении.

4.4. Лабораторные работы

4.4.1. Работа ИК-1. Определение энтропии двухатомных молекул по данным ИК-спектроскопии

Цели лабораторной работы:

- получение практических навыков работы с вакуумной установкой;
- знакомство с методом ИК-Фурье-спектроскопии;
- расчёт энтропии и других термодинамических функций исследуемого газа.

Необходимое оборудование и материалы

Для выполнения лабораторной работы используются:

- ИК-Фурье-спектрометр Varian 640-IR или «классический» ИК-спектрометр Specord IR-75;
- кюветы длиной 100 мм;
- вакуумная установка;
- исследуемые газы: CO, NO, HCl, HCCN, CH₄.

Порядок выполнения лабораторной работы

1. Ознакомиться с устройством и работой ИК-Фурье-спектрометра Varian 640-IR (или ИК-спектрометра Specord IR-75). Порядок работы с ИК-спектрометром Varian 640-IR описан в отдельном методическом пособии, которое имеется на компьютере в комнате, где выполняется работа. Инструктаж по работе со спектрометром “Specord IR-75” следует получить у преподавателя или лаборанта.

2. Ознакомиться с устройством вакуумной установки для заполнения газовой кюветы спектрометра исследуемым веществом.

Внимание! Работа с вакуумной установкой разрешена только под непосредственным контролем лаборанта или преподавателя!

3. При участии лаборанта или преподавателя откачать кювету до остаточного давления ≤ 1 торр и наполнить её исследуемым газом (CO, NO, HCl, CH₄, C₂H₂ или др. – по выбору преподавателя). Давление газа подобрать так, чтобы регистрируемая оптическая плотность была в пределах 0,5–1 и линии были разрешены (необходимое давление ≈ 100 торр при длине кюветы 100 мм).

4. Записать ИК-спектр поглощения в широкой области волновых чисел.

5. При работе на ИК-Фурье-спектрометре Varian 640-IR выделить из спектра, записанного в широком диапазоне, область, где

находится полоса поглощения исследуемого газа. Отметить максимумы линий вращательной структуры, как написано в инструкции по работе с прибором.

6. При работе на спектрометре Specord IR-75 выбрать узкую область спектра, где наблюдается полоса поглощения, и записать в этой области спектр более высокого разрешения, в котором будет видна вращательная структура полосы поглощения. Необходимо отметить, каким волновым числам соответствует начало и конец записи спектра, чтобы можно было построить шкалу абсцисс в cm^{-1} .

7. Обработать полученный спектр методом комбинационных разностей (см. разд. 4.1.4). Для этого отметить на спектре направление R- и P-ветвей, указать к каким вращательным числам J относятся наблюдаемые пики на R- и P-ветвях. Вычислить комбинационные разности $\Delta_2 F'$ и $\Delta_2 F''$. Определить вращательные постоянные $B_{v=1}$ и $B_{v=0}$, используя уравнения (4.6) и (4.7).

8. Определить момент инерции молекул исследуемого газа. Сравнить со справочными данными.

9. Рассчитать энтропию и теплоёмкость исследуемого газа.

Особенности проведения опытов с различными газами

Оксид углерода CO. При регистрации спектров CO и обработке данных по уравнениям (4.6) и (4.7) затруднений не возникает.

Хлористый водород HCl. При определении вращательной постоянной рекомендуется использовать уравнение (4.7), которое в этом случае даёт более точный результат. Кроме этого, следует учитывать, что наблюдаемый ИК-спектр является наложением спектров H^{35}Cl и H^{37}Cl .

Оксид азота NO. Колебательно-вращательный спектр NO отличается от спектра CO несколькими особенностями, все они являются следствием наличия у монооксида азота неспаренного электрона:

- в спектре присутствует Q-ветвь;
- линии спектра расщепляются (Λ -удвоение);
- расстояние между Q-ветвью и первыми линиями P- и R-ветвей равно не $2B$, как можно было ожидать, а $3B$.

Появление Q-ветви в спектре NO обсуждено выше. Простое объяснение, почему она перестаёт быть запрещённой, состоит в том, что при 0–0-переходе сохранение суммарного момента импульса

становится возможным, если при поглощении фотона одновременно происходит переориентация спина неспаренного электрона.

Кроме этого, при расчёте энтропии молекулы NO следует учитывать, что её основное электронное состояние $^2\Pi_{1/2}$ расположено близко к первому возбуждённому состоянию $^2\Pi_{3/2}$. При комнатной температуре можно считать, что основное состояние $^2\Pi$ вырождено четырёхкратно, и это даёт соответствующий вклад в энтропию.

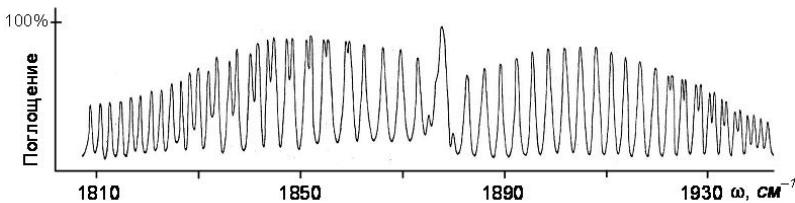


Рис. 4.12. Колебательно-вращательный спектр молекулы NO

Особенности колебательно-вращательного спектра NO, связанные с её электронным строением, более детально рассмотрены в прил. 4.1.

Расчёт энтропии линейных многоатомных молекул (CO₂, N₂O, HCCN) и молекул типа шарового волчка (CH₄)

С этими веществами работают при выполнении данной лабораторной работы как курсовой. Во всех случаях имеются осложняющие обстоятельства, поэтому нужно консультироваться у преподавателя.

4.4.2. Работа ИК-2. Определение константы равновесия реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

При комнатной температуре диоксид азота в газовой фазе существует в виде мономерных молекул NO₂ только при давлениях не выше нескольких торр. При более высоком давлении становится заметной его димеризация, появляются новые полосы поглощения в ИК-спектре диоксида азота при увеличении давления. Константа равновесия димеризации K_P равна

$$K_P = \frac{P_2 P_0}{P_1^2} \quad \text{или} \quad \frac{K_P}{P_0} = \frac{D_2 / \varepsilon_2}{D_1 / \varepsilon_1} \cdot \frac{1}{P_1}, \quad (4.9)$$

$$P = P_1 + P_2, \quad .10)$$

где P_1 и P_2 – парциальные давления мономера и димера, D_i и ε_i – их оптические плотности, P_0 – давление в стандартном состоянии, P – суммарное давление равновесного состава смеси мономера и димера, измеренное при напуске смеси в кювету. Если давление выражено в атм., то P_0 можно опустить. Выразим давления мономера и димера через K_P и суммарное давление P .

Чтобы исключить P_1 из уравнения (4.9), можно использовать условие (4.10), переписанное в виде

$$\frac{1}{P_1} = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{P_2}{P_1} \right).$$

В результате можно получить следующую анаморфозу для нахождения константы равновесия:

$$\frac{P}{d} = \frac{f}{K_P} (1 + fd), \quad (4.11)$$

где $d = D_2/D_1$, $f = \varepsilon_1/\varepsilon_2$.

Целью работы является определение константы равновесия реакции $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ по экспериментальным данным и расчёт константы равновесия реакции по справочным данным.

Проведение измерений

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- ИК-Фурье-спектрометр Varian 640;
- инструкция по работе со спектрометром;
- кювета толщиной 1 см;
- вакуумная установка;
- диоксид азота.

Порядок выполнения работы

Работу выполняют на ИК-Фурье-спектрометре с использованием кюветы толщиной 1 см с солевыми окнами. Перед началом работы необходимо ознакомиться с устройством вакуумной установки и с инструкцией, в которой изложен порядок работы со спектрометром. Начинать работу разрешается только под непосредственным руководством лаборанта или преподавателя. Включение и выключение спектрометра и вакуумной установки производится лаборантом.

Димеризацию NO_2 изучают, исследуя зависимость полос поглощения мономера и димера от суммарного давления диоксида азота.

Работа состоит из следующих операций:

- 1) заполнение кюветы диоксидом азота (6–7 значений давления);
- 2) регистрация ИК-спектров;
- 3) определение зависимости оптической плотности мономера и димера от общего давления диоксида азота на рекомендованных длинах волн;
- 4) построение анаморфозы и определение константы равновесия;
- 5) расчёт константы равновесия по справочным данным;
- 6) оформление отчёта о лабораторной работе.

Заполнение кюветы диоксидом азота

1. Схема установки приведена на рис. 4.13. При выполнении данной операции используется ртутный манометр на вакуумной установке. Исходное положение кранов: № 1 – открыт на установку, № 2 – закрыт, № 3 – постоянно закрыт, № 4 – постоянно открыт.

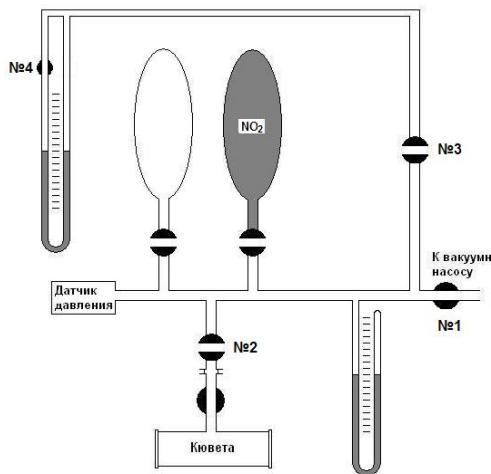


Рис. 4.13. Схема вакуумной установки

2. При помощи переходника подсоединить кювету к вакуумной установке через кран № 2 и откачать до давления $5 \cdot 10^{-2}$ торр. Закрыть кран № 1 (повернуть на 90°). Напустить в кювету диоксид азота до выбранного давления. Начать рекомендуется с записи спектра пустой кюветы, затем напустить диоксид азота до давления 200 торр. Всего снять 6–7 точек в диапазоне 20–200 торр.

3. Закрыть краны на кювете и баллоне с NO_2 на вакуумной установке, NO_2 из установки выморозить жидким азотом в отросток

баллона, указанного лаборантом. Закрыть кран на баллоне, в который вымораживали NO_2 , откачать установку, закрыть кран № 2.

4. Отсоединить кювету от вакуумной установки, напустить в кювету воздух до 1 атм, поворачивая кювету вокруг оси, перемешать воздух с NO_2 . Воздух напускается, чтобы обеспечить постоянство общего давления, которое влияет на ширину линий вращательной структуры и, как следствие, на наблюдаемую экстинкцию полос поглощения.

Регистрация и первоначальная обработка спектра

Записать спектр в диапазоне 400–2000 cm^{-1} . Выделить участок 1530–1780 cm^{-1} .

Определить значение оптической плотности в полосах поглощения мономера NO_2 (1620 cm^{-1}) и димера (1732 cm^{-1}). Повторить это же при другом значении давления. Данные занести в таблицу.

Рассчитать константу равновесия K_P и отношение коэффициентов экстинкции мономера и димера f , используя таблицу с экспериментальными данными и уравнение (4.11).

Отчёт о лабораторной работе должен содержать:

- исходные экспериментальные данные;
- расчёт константы равновесия K_P по справочным данным при 298 К;
- графики зависимости P_1 и P_2 от общего давления P , построенные с использованием рассчитанной константы K_P ;
- график уравнения (4.11);
- значение константы равновесия K_P , рассчитанное по полученным экспериментальным данным.

При оформлении отчёта о лабораторной работе построить графики зависимости P_1 и P_2 от общего давления P . Привести в отчёте константу равновесия, рассчитанную по справочным данным при $T = 298 \text{ K}$.

4.5. Контрольные вопросы

1. Почему наблюдаемый ИК-спектр двухатомной молекулы содержит много линий, хотя у двухатомной молекулы всего одна колебательная степень свободы?
2. Объясните наблюдаемый вид спектра. Выберите одну из линий в спектре и объясните, какому переходу она соответствует. Укажите исходный и конечный уровни энергии.

3. Почему в спектре CO отсутствует Q-ветвь (0–0-переход), а в спектреmonoоксида азота Q-ветвь наблюдается?
4. Газообразные CO и CO₂ имеют поглощение в ИК-области, а O₂ – нет. Почему?
5. Что такое статистическая сумма? Почему поступательная статсумма зависит от объёма?
6. К чему относятся рассчитанные вами статсуммы: к молекуле или к молю?
7. Рассчитанные вами термодинамические функции относятся к молекуле или к молю?
8. Принцип работы ИК-Фурье-спектрометра. Порядок работы.
9. Устройство вакуумной установки.
10. (К работе ИК-2.) При каком общем давлении диоксида азота концентрации мономера и димера становятся равными?

Библиографический список к работам ИК-1 и ИК-2

Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.

Брейсуэлл Р. Н. Преобразование Фурье // В мире науки (Scientific American, издание на русском языке). 1989. № 8. С. 48.

Мальцев А. А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980.

Приложение 4.1

Особенности ИК-спектра оксида азота

Молекула NO в основном электронном состоянии имеет отличную от нуля $\pm \Lambda$ проекцию полного орбитального момента электронов на ось молекулы ($\Lambda = 1$ для NO), а также обладает отличным от нуля полным электронным спиновым моментом $S = 1/2$. Для таких величин S и Λ общепринятым обозначением для молекулярного электронного терма $^{2S+1}\Lambda$ является $^2\Pi$. Вырождение терма $^2\Pi$ равно четырём. Это вырождение частично снимается, если учесть, что при $\Lambda \neq 0$ орбитальное движение электронов создает магнитное поле в направлении оси молекулы, которое вызывает прецессию спина S вокруг оси молекулы с сохранением компоненты спина $M_s = \Sigma$ вдоль этой оси. В результате спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению $2(2S+1)$ -кратно вырожденного терма $^{2S+1}\Lambda$ на двукратно вырожденные по

проекции $\pm(\Lambda + \Sigma)$ полного углового момента электронов подуровни $^{2S+1}\Lambda_\Omega$, являющиеся аналогами атомных мультиплетов $^{2S+1}L_J$ в приближении LS -связи. Схема сложения моментов представлена на рис. 4.14.

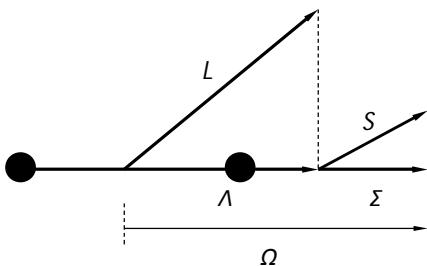


Рис. 4.14. Векторная диаграмма сложения моментов для невращающейся молекулы

Если спин-орбитальное взаимодействие A много больше, чем вращательная постоянная молекулы B , а вращательное число J невелико, то поправка к энергии мультиплетного терма за счёт спин-орбитального взаимодействия и вращения молекулы может быть представлена в виде

$$\varepsilon_J(^{2S+1}\Lambda_\Omega) \approx A_v \Sigma + B_v [J(J+1) + S(S+1) + 2\Lambda\Sigma + \Lambda^2 - 2\Omega^2]. \quad (4.12)$$

Здесь A_v задает величину спин-орбитального взаимодействия, $\Lambda > 0$, $\Omega = \Lambda + \Sigma$, $-S \leq \Sigma \leq S$, а суммарный (за исключением ядерных спинов) момент вращения молекулы J может принимать значения $J = |\Omega|, |\Omega|+1, |\Omega|+2 \dots$. В случае молекулы NO в основном электронном состоянии $S = 1/2$, а $\Lambda = 1$, поэтому реализуются состояния ${}^2\Pi_{1/2}$ и ${}^2\Pi_{3/2}$. Если теперь учесть диапазон возможных значений J для этих состояний, то формулы (4.12) достаточно для объяснения величины расстояния $3B$ между Q-ветвью и первыми линиями P- и R-ветвей в колебательно-вращательном спектре NO, а также (при учёте того, что $B_1 < B_0$) для объяснения асимметричного уширения полосы Q-ветви в области низких частот. Изложенный здесь механизм сложения моментов

соответствует так называемому типу связи *a* по Гунду. С другими вариантами связи электронных моментов молекулы с вращательным моментом ядер можно ознакомиться, прочитав главу XI (Двухатомная молекула) из третьего тома курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица (Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989).

Формула (4.12) не объясняет наблюдающегося с ростом J расщепления линий Р- и R-ветвей в колебательно-вращательном спектре NO. Это расщепление является особенностью $^{2S+1}\Pi_{\Omega}$ состояний (для других А-эффект менее значителен) и называется А-удвоением. Теоретическая интерпретация эффекта А-удвоения для $^{2S+1}\Pi$ -термов зависит от величины спина S . В частности, для применения теории возмущений оказывается удобным использовать положительную $^{2S+1}\Pi_{\Omega}^{(+)}$ (не меняющуюся при одновременном изменении знака координат электронов и ядер) и отрицательную $^{2S+1}\Pi_{\Omega}^{(-)}$ комбинации волновых функций двукратно вырожденного мультиплета $^{2S+1}\Pi_{\Omega}$. Применительно к молекуле NO достаточно сложное теоретическое рассмотрение даёт следующий результат для вращательных поправок к энергии:

$$\varepsilon_J \left(^2\Pi_{1/2}^{(\pm)} \right) \approx -\frac{A_v}{2} + B_v \left\{ J(J+1) + \frac{1}{4} \right\} - \gamma_v \mp (-1)^{J-1/2} \frac{1}{2} (p_v + 2q_v) \left(J + \frac{1}{2} \right), \quad (4.13)$$

где $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$;

$$\varepsilon_J \left(^2\Pi_{3/2}^{(\pm)} \right) \approx +\frac{A_v}{2} + B_v \left\{ J(J+1) - \frac{7}{4} \right\}, \quad (4.14)$$

где $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$

Для низших колебательных состояний величины A_v , B_v , γ_v , p_v и q_v можно считать равными соответствующим величинам для нулевого колебательного состояния, которые известны из прецизионных экспериментов ($A_0 = 123,147 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 1,6961 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_0 = -0,00647 \text{ см}^{-1}$, $p_0 = 0,01169 \text{ см}^{-1}$, $q_0 = 0,00009 \text{ см}^{-1}$). Заметим, что при $T = 300 \text{ К}$ величина kT равна $431,6 \text{ см}^{-1}$, что заметно больше, чем приведённое выше значение для константы A_0 ,

которая определяет масштаб расщепления между уровнями $^2\Pi_{3/2}$ и $^2\Pi_{1/2}$ в молекуле NO.

Согласно формулам (4.13), (4.14) наблюдаемое в эксперименте Λ -удвоение связано с различной энергией уровней $^2\Pi_{1/2}^{(+)}$ и $^2\Pi_{1/2}^{(-)}$. Формула (4.14) не предсказывает расщепления (Λ -удвоения) для уровней $^2\Pi_{3/2}^{(\pm)}$, однако небольшое расщепление все же существует, оно связано с неучтёнными в формуле (4.14) поправками теории возмущений более высокого порядка. Более того, формулы (4.13), (4.14) применимы только при условии $J \ll \frac{|A_v|}{B_v}$. С ростом J происходит всё более увеличивающееся (за счёт B_v , γ_v и q_v) смешивание состояний $^2\Pi_{1/2}^{(+)}$ и $^2\Pi_{3/2}^{(+)}$, а также состояний $^2\Pi_{1/2}^{(-)}$ и $^2\Pi_{3/2}^{(-)}$. Кроме того, ко всем этим состояниям начинают примешиваться функции возбуждённых электронных состояний, главным образом Σ -типа. Это соответствует постепенному переходу от связи типа a к связи типа b по Гунду.

Приложение 4.2

Свойства двухатомных молекул

Молекула	ω_e , см^{-1}	$\omega_e x_e$, см^{-1}	r_e , Å	$I \cdot 10^{47}$, кг м ²	B_e , см^{-1}
H ₂	4396,554	117,973	0,741	0,46	60,87
O ₂	1579,78	11,699	1,207	19,35	1,447
CO	2169,812	13,289	1,128	14,5	1,93
H ³⁵ Cl	2990,95	52,819	1,275	2,64	10,606
NO	1904,40	14,187	1,151	16,42	1,705

Примечание: ω_e – волновое число собственных колебаний, $\omega_e x_e$ – коэффициент ангармоничности, r_e – равновесное межъядерное расстояние, I – момент инерции, B_e – вращательная постоянная.

5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

5.1. Основные понятия, определения, законы

Фаза – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних полей одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех своих точках. При не слишком высоких давлениях, когда газы полностью смешиваются друг с другом, в системе может быть только одна газовая фаза, но несколько твёрдых и жидких фаз.

Компонент – индивидуальное химическое вещество, которое может быть выделено в чистом виде.

Число независимых химических компонентов – это наименьшее число индивидуальных химических веществ, необходимое и достаточное для образования всех фаз данной системы.

Вариантность системы – число независимых термодинамических переменных, которые можно независимо изменять, сохраняя фазовый состав (число фаз) системы.

Правило фаз Гиббса даёт следующую связь между вариантностью системы (W), числом независимых химических компонентов (K') и числом фаз (Φ):

$$W = K' - \Phi + 2.$$

Химический потенциал компонента (μ_i) – изменение свободной энергии Гиббса при добавлении к системе одного моля данного компонента при условии, что система поддерживается при постоянной температуре и давлении, а общее число молей вещества в системе очень велико:

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}. \quad (5.1)$$

Если постоянными поддерживаются другие параметры, то химический потенциал может быть вычислен как

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}. \quad (5.2)$$

Здесь G – свободная энергия Гиббса; F – свободная энергия Гельмгольца; H – энталпия; U – внутренняя энергия; S – энтропия; V – объём; T – температура; P – давление; n – число молей.

Парциальная мольная величина – это частная производная от

любой экстенсивной величины B по количеству i -го компонента (в молях) при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов системы:

$$\bar{B}_i = \left(\frac{\partial B}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}.$$

Общее (интегральное) значение величины B выражается суммой вкладов всех компонентов:

$$B = \sum_i n_i \bar{B}_i.$$

Например, объём раствора следующим образом связан с парциальными мольными объёмами компонентов:

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i.$$

Парциальная мольная энергия Гиббса является также химическим потенциалом:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}.$$

Парциальные мольные величины компонентов при постоянных P и T связаны уравнением Гиббса – Дюгема:

$$\sum_i n_i d\bar{B}_i = 0,$$

которое показывает, что изменения парциальных мольных величин при изменении состава системы взаимосвязаны.

Условие химического равновесия. Если в системе, содержащей вещества A_i , возможна химическая реакция $\sum_i v_i A_i = 0$, то для их химических потенциалов выполняется соотношение

$$\sum_i \mu_i v_i = 0, \quad (5.3)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты.

Химический потенциал компонента в идеальном и реальном растворе равен соответственно

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \text{ и } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i X_i),$$

где X_i – мольная доля, γ_i – коэффициент активности.

5.1.1. Условия фазового равновесия

Рассмотрим произвольную систему, находящуюся при постоянных температуре и давлении, и сформулируем условия фазового равновесия исходя из общего положения о минимуме потенциала Гиббса в состоянии равновесия при $P, T = \text{const}$.

Переход dn_i молей компонента из одной фазы ('') в другую ('") вызывает изменение изобарного потенциала dG , которое складывается из изменений изобарных потенциалов обеих фаз dG' и dG'' :

$$dG = dG' + dG'' = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \cdot dn_i' + \left(\frac{\partial G''}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \cdot dn_i''. \quad (5.4)$$

Так как $dn_i' = -dn_i''$, это соотношение можно переписать в виде

$$dG = \mu_i'' dn_i'' - \mu_i' dn_i' = (\mu_i'' - \mu_i') dn_i''.$$

Свободная энергия системы достигает минимума в состоянии равновесия, когда перенос бесконечно малого количества вещества из одной фазы в другую не меняет свободную энергию системы. Как видно из последнего соотношения, это возможно, только если $\mu_i'' = \mu_i'$, или в случае равновесия нескольких фаз:

$$\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i''' = \dots \quad (5.5)$$

Таким образом, в состоянии равновесия химические потенциалы каждого из компонентов одинаковы во всех фазах.

5.1.2. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе

В однокомпонентной системе химический потенциал индивидуального вещества совпадает с мольной энергией Гиббса. В однокомпонентной системе условием равновесия между двумя фазами при постоянстве давления и температуры является равенство мольных энергий Гиббса компонентов в существующих фазах. Если температура изменяется при постоянном давлении или давление изменяется при постоянной температуре, то равновесие нарушается и одна из фаз исчезает.

Условие сосуществования двух фаз при одновременном изменении давления и температуры задаётся уравнением Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.} \Delta V_{\phi.n.}}, \quad (5.6)$$

где $\Delta H_{\phi.n.}$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода

(например, испарения), $\Delta V_{\phi.n.}$ – разность мольных объёмов фаз, находящихся в равновесии.

В случае равновесия жидкость – пар уравнение (5.6) можно упростить, считая, что мольным объёмом жидкой фазы можно пренебречь по сравнению с мольным объёмом пара. Подставляя в уравнение (5.6) величину $\Delta V_{\phi.n.} = (V_{nap} - V_{ж}) \approx V_{nap} = \frac{RT}{P}$, получаем уравнение Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_{\phi.n.}}{RT^2}. \quad (5.7)$$

Полагая теплоту испарения постоянной величиной (что вполне допустимо в небольшом интервале температур), можно проинтегрировать уравнение (5.7):

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (5.8)$$

Здесь P_0 и T_0 – фиксированные значения температуры и давления, при которых возможно равновесие жидкость – пар. Если выбрать $P_0 = 1$ атм, то T_0 – это нормальная температура кипения, а $\Delta S^0 = \Delta H^0/T_0$ – энтропия испарения при нормальной температуре кипения.

Уравнение (5.8) даёт зависимость P от T на линии равновесия фаз. По этому уравнению можно рассчитать энталпию испарения исходя из значений давления пара при двух разных температурах T и T_0 . Зависимость давления насыщенного пара от температуры в координатах $(\ln P) – (1/T)$ представляет собой прямую линию, из наклона которой можно определить $\Delta H_{исп.}$.

5.1.3. Равновесие пар – жидкость в двухкомпонентной системе

Для двухкомпонентной системы пар – жидкость с неограниченной растворимостью компонентов, образующих идеальный раствор, выполняется закон Рауля:

$$P_1 = P_1^0 \cdot x_1^{\infty}, \quad P_2 = P_2^0 \cdot x_2^{\infty},$$

где P_1^0 и P_2^0 – давление насыщенного пара над чистыми компонентами, x_1^{∞} и x_2^{∞} – мольные доли компонентов в жидкой фазе, $T = \text{const}$. Такое поведение наблюдается, например, в системе

гексан + гептан. Общее давление P равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = P_1^0 \cdot x_1^{\text{ж}} + P_2^0 \cdot x_2^{\text{ж}}.$$

При постоянной температуре зависимость давления паров над идеальным раствором от мольной доли компонента в жидкой фазе (кривая жидкости) является прямолинейной и выглядит, как показано на рис. 5.1 на примере смеси гексан (1) + гептан (2). Если раствор неидеальный, то прямолинейной зависимости не будет.

Зависимость давления паров P от мольной доли компонента в паре $x_1^{\text{пар}}$ (кривая пара) не линейна даже для идеального раствора. Действительно, мольная доля компонента 1 в паре равна

$$x_1^{\text{пар}} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{P_1^0 \cdot x_1^{\text{ж}}}{P_1^0 \cdot x_1^{\text{ж}} + P_2^0 \cdot x_2^{\text{ж}}}.$$

Поскольку давления паров чистых компонентов различаются, то $x_1^{\text{пар}} \neq x_1^{\text{ж}}$ и состав пара над раствором отличается от состава жидкости. В результате на рис. 5.1 точкам H, A, D на «кривой жидкости» соответствуют точки K, C, M на «кривой пара», которые не лежат на прямой.



Рис. 5.1. P - x -диаграмма кипения системы гексан + гептан при $T = 360$ К

Если кипение происходит при атмосферном давлении, то давление над кипящим раствором постоянно и равно 1 атм:

$$P = P_1^0 \cdot x_1^{\text{ж}} + P_2^0 \cdot x_2^{\text{ж}} = 1 \text{ атм},$$

где $x_1^{\text{жк}}$, $x_2^{\text{жк}}$ – мольные доли гексана и гептана в жидкой фазе, P_1^0 , P_2^0 – давления насыщенных паров над чистыми жидкостями. Индекс 1 относится к гексану, а 2 – к гептану. Поскольку $x_2^{\text{жк}} = 1 - x_1^{\text{жк}}$, то

$$P_1^0 \cdot x_1^{\text{жк}} + P_2^0 \cdot (1 - x_1^{\text{жк}}) = 1 \text{ и } x_1^{\text{жк}} = \frac{1 - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0}.$$

Зависимость давления насыщенного пара чистых компонентов от температуры, согласно формуле (5.8), равно

$$P_i^0(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_i^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kuni}^0}\right)\right], \quad P_2^0(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun2}^0}\right)\right],$$

где $P_i^0(T)$ – давление насыщенного пара (в атм) при температуре T , $\Delta_{ucn}H_i^0$ – энталпия испарения, T_{kuni}^0 – температура кипения гексана или гептана при стандартном давлении, равном 1 атм. Отсюда зависимость мольной доли гексана в жидкой фазе от температуры кипения смеси T :

$$x_1^{\text{жк}}(T) = \frac{1 - \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun2}^0}\right)\right]}{\exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun1}^0}\right)\right] - \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun2}^0}\right)\right]}.$$

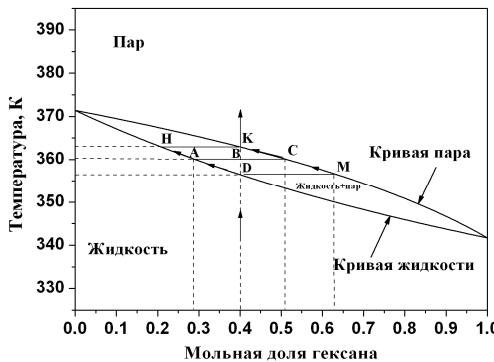


Рис. 5.2. T - x -диаграмма кипения типа «линза» системы гексан + гептан при общем давлении пара, равном 1 атм

Это выражение описывает *кривую жидкости* на фазовой диаграмме $T-x$ кипения двухкомпонентного идеального раствора с неограниченной растворимостью компонентов, в данном случае в системе гексан + гептан (рис. 5.2).

Состав пара, образующегося при кипении, можно найти, зная парциальные давления компонентов. Если давления выражены в атмосферах и кипение происходит при $P(T) = 1$ атм, то

$$x_1^{par}(T) = \frac{P_1(T)}{P(T)} = P_1^0(T) \cdot x_1^{\infty} = \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun1}^0}\right)\right] \times \\ \times \frac{1 - \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun2}^0}\right)\right]}{\exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun1}^0}\right)\right] - \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_2^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun2}^0}\right)\right]}.$$

На фазовой диаграмме $T-x$ это выражение описывает *кривую пара*, являющуюся геометрическим местом точек росы, т. е. для смеси заданного состава определяет температуру появления первых капель жидкости при охлаждении пара. Точки на рис. 5.2, лежащие выше кривой пара и ниже кривой жидкости, отвечают однофазному состоянию системы, когда она состоит только из пара или жидкости. Точки, лежащие между кривыми жидкости и пара, отвечают двухфазному состоянию.

Чтобы по диаграмме кипения $T-x$ определить равновесный состав фаз в выбранной точке в двухфазной области, надо провести через эту точку горизонталь до пересечения с кривыми жидкости и пара. Отрезок горизонтали, находящийся между двумя кривыми, называется *нодой*. Точка пересечения ноды с кривой пара указывает состав пара, с кривой жидкости – состав равновесной жидкости. Например, при температуре 360 К в точке B суммарному составу системы с мольной долей гексана $x_1 = 0,4$ отвечает жидкая фаза A с мольной долей $x_1 = 0,29$ и газовая фаза C , для которой $x_1 = 0,51$. Кроме того, пользуясь диаграммой, можно определить и относительное количество каждой фазы, используя правило рычага.

Кривые жидкости и пара на диаграммах, показанных на рис. 5.1 и 5.2, образуют фигуру, называемую «линзой» («сигарой» или «рыбкой»). Такие фигуры часто описывают состояние систем,

близких к идеальным. Различием в составах пара и жидкости при кипении пользуются для разделения компонентов методом перегонки.

Реальные растворы со значительным отклонением от идеальности и/или близкими температурами кипения компонентов способны образовывать азеотропные смеси (азеотропы). *Азеотропные смеси* – это растворы, при испарении которых получается пар, имеющий тот же состав, что и исходная жидккая смесь: $x^{par} = x^{ж}$. Азеотропная смесь имеет самую высокую или самую низкую, как, например, в смеси этанол + CCl_4 , температуру кипения (рис. 5.3). При кипении состав азеотропа не меняется, и этот раствор невозможно разделить на чистые компоненты с помощью перегонки. При изменении внешнего давления изменяется не только температура кипения, но и состав азеотропного раствора.

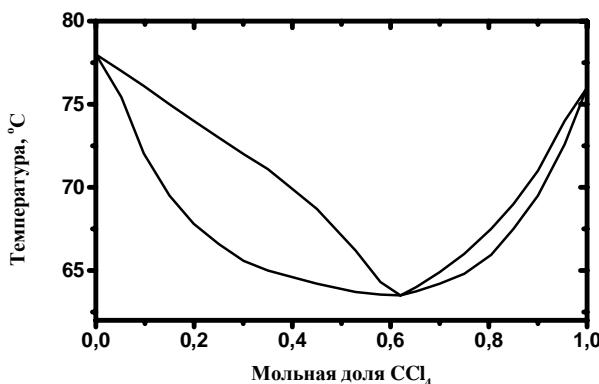


Рис. 5.3. T - x -диаграмма кипения смеси «с азеотропом»: этанол + четырёххлористый углерод при $P = 1$ атм

Как для идеальных, так и неидеальных растворов справедливы правила Гиббса – Коновалова.

Первое правило гласит: в равновесии пар обогащен тем компонентом, прибавление которого к смеси вызывает понижение температуры кипения при заданном внешнем давлении или к повышению давления пара над раствором при заданной температуре. Если в системе не образуется азеотроп, то это правило можно сформулировать компактнее: пар обогащён тем компонентом,

который имеет более низкую температуру кипения или более высокое давление пара.

Второе правило Гиббса – Коновалова гласит: в точках экстремумов состав пара и жидкости одинаков.

5.1.4. Равновесие твёрдое тело – жидкость в двухкомпонентной системе. Уравнение Шрёдера

Допустим, что в двухкомпонентной двухфазной системе вещества 1 и 2 не образуют между собой твёрдого раствора, но полностью смешиваются в жидкой фазе, которую в дальнейшем будем считать идеальным раствором. Рассмотрим равновесие между одним из этих веществ, находящимся в твёрдой фазе, образованной его кристаллами, и в составе жидкой фазы, которую при высокой температуре называют расплавом.

Из условия равновесия $\mu_i(\text{жс}) = \mu_i(\text{тв})$, где $i = 1$ или 2 , следует

$$\mu_i^0(\text{жс}) + RT \ln a_i^{\text{жс}} = \mu_i^0(\text{тв}).$$

Отсюда

$$\ln a_i^{\text{жс}} = -\frac{\mu_i^0(\text{жс}) - \mu_i^0(\text{тв})}{RT}.$$

Продифференцируем обе части уравнения по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^0(\text{жс}) - \mu_i^0(\text{тв})}{T} \right)_P = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_{ni} G_i^0}{T} \right)_P = \frac{\Delta_{ni} H_i^0}{RT^2},$$

где $\Delta_{ni} H_i^0$ – стандартная энталпия плавления i -го компонента.

Выражение

$$\left(\frac{\partial \ln a_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{ni} H_i^0}{RT^2}, \quad (5.9)$$

которое для идеальных растворов выглядит как

$$\left(\frac{\partial \ln x_i^{\text{жс}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{ni} H_i^0}{RT^2}, \quad (5.10)$$

называется *уравнением Шрёдера*. Так как энталпия плавления всегда больше нуля, т. е. плавление сопровождается поглощением тепла, то при образовании идеального раствора растворимость твёрдого тела в жидкости увеличивается с ростом температуры. Если принять,

что $\Delta_{nl}H_i^0$ не зависит от температуры, то при интегрировании

$$\text{уравнения (5.10)} \int_{x_i^{\infty}=1}^{x_i^{\infty}} d \ln x_i^{\infty} = \int_{T_i^0}^T \frac{\Delta_{nl}H_i^0}{RT^2} dT,$$

получим

$$\ln x_i^{\infty} = -\frac{\Delta_{nl}H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^0} \right), \quad (5.11)$$

где T_i^0 – температура плавления чистого i -го компонента. Для двухкомпонентной системы уравнение Шрёдера (5.11) применимо в случае, когда компоненты полностью смешиваются в жидким состоянии и не смешиваются в твёрдом. При равновесии между жидким и твёрдым растворами уравнение (5.11) имеет вид

$$\ln \frac{x_i^{\infty}}{x_i^{m6}} = -\frac{\Delta_{nl}H_i^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^0} \right).$$

Растворимость твёрдых веществ в случае образования неидеального раствора при повышении температуры может как увеличиваться, так и уменьшаться. Если теплота растворения $\Delta_s H_i^0 > 0$, то растворимость твёрдых тел увеличивается с ростом температуры. Например, при повышении температуры от 273 до 373 К растворимость $K_2Cr_2O_7$ в воде увеличивается в 21,3 раза. В некоторых случаях энергия сольватации компонента может быть больше энергии кристаллической решетки, тогда $\Delta_s H_i^0 < 0$, и растворимость понижается при увеличении температуры. Например, при повышении температуры от 273 до 373 К растворимость $Ce_2(SO_4)_3$ в воде уменьшается в 38,2 раза. Если же $\Delta_s H_i^0 = 0$, то растворимость не зависит от температуры, как при растворении V_2O_5 в воде.

При исследовании реальной двухкомпонентной системы для выявления областей существования и состава равновесных фаз требуется построение трёхмерной диаграммы (температура, давление, концентрация одного из компонентов). Однако если рассматривать состояние системы при постоянном давлении, то можно проводить анализ по плоской диаграмме состояния $T-x$. Вид плоской $T-x$ -диаграммы плавкости определяется взаимной растворимостью компонентов в жидким и твёрдом состояниях, а также природой и температурой плавления дополнительных химических соединений, которые могут

образовываться из компонентов системы.

Рассмотрим основные типы диаграмм равновесия двухкомпонентных систем твёрдое тело – жидкость. Наиболее простые диаграммы описывают двухкомпонентные системы, в которых не образуются химические соединения в твёрдом состоянии и компоненты которых обладают неограниченной взаимной растворимостью в твёрдой и жидкой фазе. Диаграммы плавкости таких систем по виду аналогичны диаграммам жидкость – пар (см. рис. 5.2, 5.3). Диаграммы типа «линза» наблюдаются относительно редко, преимущественно в изоморфных системах, например, в системе фаялит (Fe_2SiO_4) + форстерит (Mg_2SiO_4) и в системах с некоторыми металлами: медь + никель, золото + платина, иттрий + скандий, иттрий + лантан, иттрий + титан (рис. 5.4, а). Встречаются диаграммы плавкости, аналогичные диаграммам пар – жидкость «с азеотропом», например, в системах геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) + окерманит ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), карбонат натрия + сульфат натрия, кобальт + хром (рис. 5.4, б).

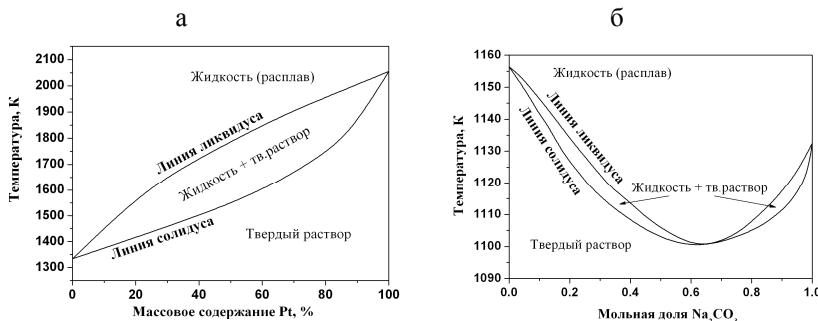


Рис. 5.4. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твёрдой и жидкой фазах, $P = 1$ атм: а – Au + Pt; б – $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Другая группа диаграмм плавкости описывает двухкомпонентные системы, в которых также не образуются химические соединения. В жидкой фазе компоненты неограниченно растворимы, а в твёрдой практически не смешиваются. Вид этих диаграмм похож на диаграммы кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей. Такие диаграммы имеют, например, системы: анорит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) + диопсид ($\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$), альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) + фаялит (Fe_2SiO_4), лейцит (KAlSi_2O_6) + анорит ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$). Они также характерны для боль-

шинства органических систем, поскольку даже изомеры, в том числе оптические, редко образуют смешанные кристаллы. Довольно часто подобные диаграммы встречаются среди металлических и солевых систем, например, $\text{Ag} + \text{Pb}$, $\text{Zn} + \text{Sn}$, $\text{Bi} + \text{Cd}$, $\text{KCl} + \text{LiCl}$, $\text{AgBr} + \text{KBr}$, а также среди водных солевых систем (диаграммы растворимости), например, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. На рис. 5.5 приведены три диаграммы плавкости двухкомпонентных смесей: мета-, орто- и параизомеров хлорнитробензола.

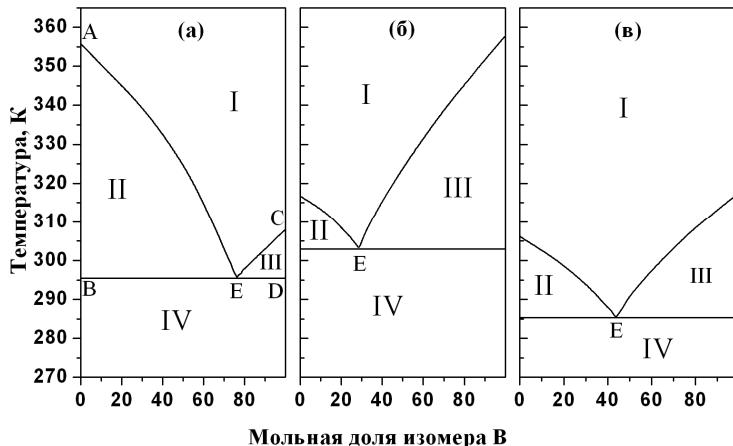


Рис. 5.5. Диаграммы плавкости «с простой эвтектикой» двухкомпонентных смесей с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе и взаимной нерастворимостью в твёрдом состоянии на примере смесей изомеров хлорнитробензола, $P = 1$ атм: *a* – пара (A) + орто (B); *б* – мета (A) + пара (B); *в* – орто (A) + мета (B)

При охлаждении расплава такой системы всегда кристаллизуются чистые компоненты. Однако, в отличие от однокомпонентных систем, кристаллизация или плавление большинства двухкомпонентных систем происходит не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале, который определяется составом системы. На рис. 5.5, *a* точки А и С изображают температуры плавления чистых пара- и орто-изомеров хлорнитробензола соответственно. Кривые АЕ и СЕ характеризуют равновесные температуры и составы жидкого расплава, при которых из расплавов начинается кристаллизация пара- и орто-изомера соответственно. Линии АЕ и СЕ называются линиями ликвидуса и описываются уравнениями Шрёдера (5.9)–(5.11). Мини-

мальная температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава или начинается плавление твёрдой смеси двух взаимно нерастворимых компонентов, называется *эвтектической температурой*. Линия ВД, отвечающая эвтектической температуре, ниже которой не может равновесно существовать жидкая фаза, называется *линией солидуса*. Точка Е называется *эвтектической точкой*, а расплав соответствующего состава – *эвтектическим расплавом*. Смесь мелких кристаллов отдельных компонентов, выпадающая из этого расплава при эвтектической температуре, называется *эвтектической смесью*, или *эвтектикой*. Эвтектика кристаллизуется при постоянной температуре и в этом сходна с чистыми компонентами. При изменении давления меняются и температура плавления, и состав эвтектики. Положение точки эвтектики (температуру T и состав $x_{\text{эвт.}}$) нетрудно вычислить из уравнения Шрёдера, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln(1 - x_{\text{эвт.}}) = \frac{\Delta_{\text{нл}} H_1}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{нл.1}}} - \frac{1}{T} \right), \\ \ln x_{\text{эвт.}} = \frac{\Delta_{\text{нл}} H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{нл.2}}} - \frac{1}{T} \right). \end{cases} \quad (5.12)$$

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд областей: I – жидкий расплав; II – жидкий расплав и кристаллы компонента А; III – жидкий расплав и кристаллы компонента В; IV – механическая смесь двух чистых кристаллических компонентов А и В. Явления, связанные с образованием и свойствами эвтектик, известны очень давно и применяются для практических целей. Например, для пайки свинцовых водопроводных труб издавна применяли легкоплавкий припой, состоящий из двух частей олова и одной части свинца, очень близкий по составу к эвтектическому сплаву этих металлов.

Часто встречаются системы, в которых компоненты образуют химические соединения. Эти соединения имеют свою точку плавления и при охлаждении смеси выпадают в виде кристаллов. Возможны два типа диаграмм плавкости систем, в которых образуются химические соединения: 1) с конгруэнтным плавлением и 2) с инконгруэнтным плавлением химического соединения.

Первый тип описывает поведение систем, в которых твёрдое химическое соединение устойчиво вплоть до температуры плавления.

В точке плавления состав образующейся жидкости совпадает с составом твёрдого химического соединения, из которого образовалась жидкость. Диаграмма плавкости системы с образованием одного химического соединения, плавящегося конгруэнтно, приведена на рис. 5.6, а. Эта диаграмма является сочетанием двух диаграмм плавкости, каждая из которых имеет одну эвтектику. Прибавление магния или свинца к химическому соединению $PbMg_2$ приводит к понижению температуры кристаллизации из расплава химического соединения, в связи с этим линия ликвидуса конгруэнтно плавящегося соединения имеет максимум, отвечающий температуре плавления чистого $PbMg_2$. На рис. 5.6, а этот максимум обозначен точкой С, которая называется *дистектикой*. Положение линии, соответствующей химическому

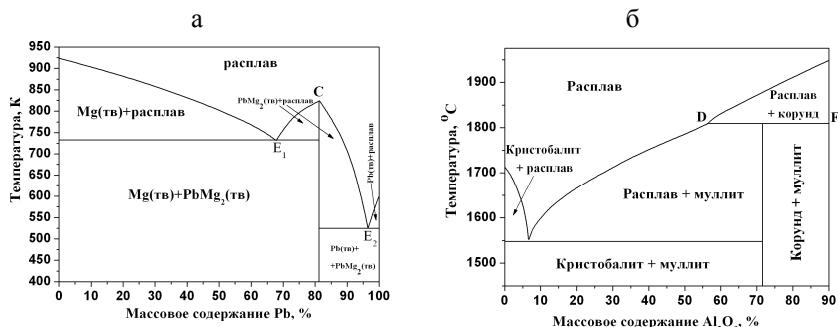


Рис. 5.6. Диаграммы плавкости двухкомпонентных смесей с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе и взаимной нерастворимостью в твёрдом состоянии, с образованием химического соединения: а – плавящегося конгруэнтно – система $Mg + Pb$; б – плавящегося инконгруэнтно – система $SiO_2 + Al_2O_3$

соединению $PbMg_2$, на диаграмме плавкости определяется из соотношения компонентов. Если по оси X отложены мольные доли, то

$$x_{Pb \text{ в хим. соед.}} = \frac{V_{Pb}}{V_{Pb} + V_{Mg}} = \frac{1}{3} \approx 0,33, \text{ если отложены массовые доли – то}$$

$$x_{Pb \text{ в хим. соед.}} = \frac{M_{Pb} v_{Pb}}{M_{Pb} v_{Pb} + M_{Mg} v_{Mg}} \approx 0,81, \text{ где } v_i, M_i \text{ – стехиометрический коэффициент и молекулярная масса соответствующего компонента в химическом соединении.}$$

Второй тип диаграмм (с инконгруэнтным плавлением) соответствует

ет системам, в которых образуется менее устойчивое химическое соединение, которое при нагревании начинает разлагаться прежде, чем достигнута температура его плавления. При этом состав жидкости не совпадает с составом твёрдого химического соединения, из которого эта жидкость образовалась. Диаграмма плавкости с инконгруэнтным плавлением показана на рис. 5.6, б. При образовании химического соединения, плавящегося инконгруэнтно, максимум, отвечающий температуре плавления этого соединения, не реализуется и попадает в область, находящуюся под линией ликвидуса. Химическое соединение, в данном случае муллит, устойчиво только до температуры 1810 °C (линия DF), при которой соединение распадается на жидкий расплав и кристаллы корунда. Точка D называется *перитектикой*. Примерами систем с одним инконгруэнтно плавящимся соединением являются смеси K + Na, Au + Sb, C₆H₅I + SbCl₃.

Часто встречаются системы, компоненты которых частично растворимы в твёрдом состоянии, например, при образовании твёрдых растворов замещения. В таких системах из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твёрдые растворы. Вид диаграмм систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной взаимной растворимостью твёрдом состояниях подобен диаграммам кипения ограниченно растворимых жидкостей. Пример одной из таких диаграмм плавкости приведен на рис. 5.7.

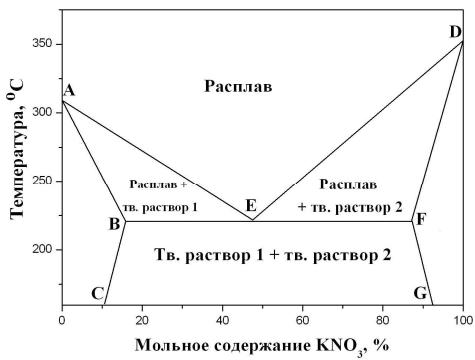


Рис. 5.7. Диаграмма плавкости двухкомпонентной смеси NaNO₃ + KNO₃ с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной взаимной растворимостью твёрдом состояниях

В ходе кристаллизации из расплава твёрдого раствора изменяется как состав расплава, определяемый по кривым AE или DE, так и состав твёрдого раствора, определяемый по кривым AB или DF. При температурах ниже линии BF равновесный состав существующих твёрдых растворов определяется кривыми BC и FG.

Термический анализ. Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на измерении температуры охлаждаемой (или нагреваемой) смеси. Кривые «температура – время» называются кривыми охлаждения (нагревания). Если смесь заданного состава расплавить, а затем медленно охлаждать, то при отсутствии фазовых переходов в системе её температура будет понижаться плавно. При изменении фазового состояния системы, например, при выделении твёрдой фазы из жидкости, при переходе одной модификации в другую на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки.

Рассмотрим построение диаграммы плавкости системы Au + Pt (рис. 5.8, б) по кривым охлаждения при $P = \text{const}$ (рис. 5.8, а). При охлаждении расплавов чистого золота (кривая 1 на рис. 5.8, а) и чистой

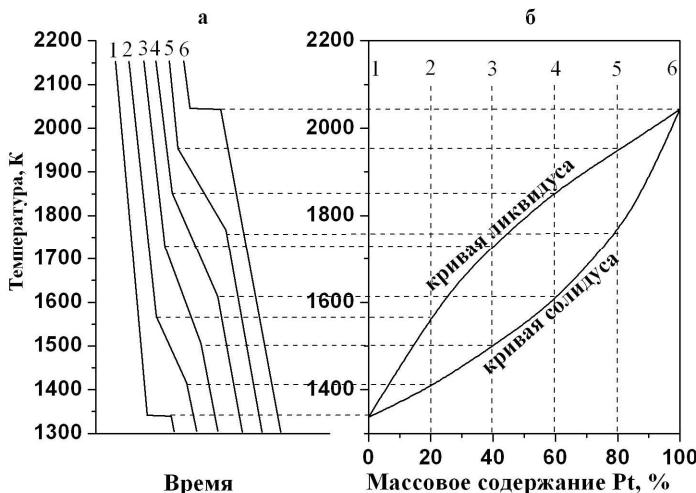


Рис. 5.8. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы Au + Pt

платины (кривая 6 на рис. 5.8, а) до температуры их кристаллизации (1338 и 2045 К соответственно) наблюдается плавное понижение температуры расплава. При 1338 и 2045 К начинается выпадение кристаллов Au и Pt. Выделяющаяся теплота компенсирует потерю теплоты в окружающую среду, в результате чего температура образца остается неизменной, хотя температура печи понижается. После

завершения кристаллизации температура вновь начинает снижаться. Это приводит к появлению плато на кривых 1 и 6.

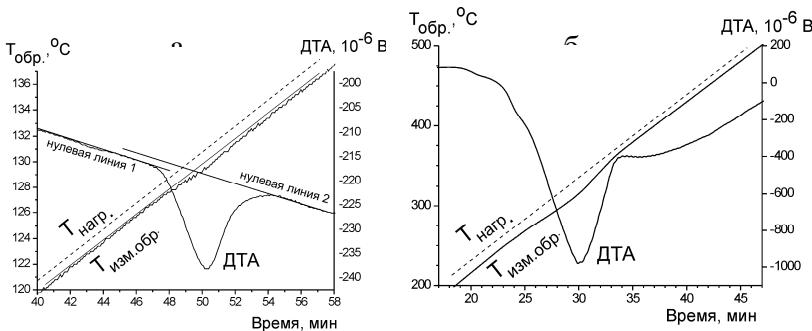


Рис. 5.9. Термограммы эндотермических процессов: *а* – полиморфного превращения нитрата калия (скорость нагрева 1 К/мин, навеска 100 мг); *б* – разложения малахита, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (скорость нагрева 10 К/мин, навеска образца 100 мг). $T_{\text{нагр.}}$ – температура печи, $T_{\text{изм.обр.}}$ – температура образца

Кривая 2 соответствует охлаждению системы, содержащей 20 % платины. При 1567 К наблюдается снижение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что начинается кристаллизация твёрдого раствора, сопровождающаяся выделением теплоты. При 1405 К скорость охлаждения снова увеличивается, потому что при данной температуре кристаллизация заканчивается и далее происходит охлаждение твёрдого раствора. На диаграмме T_x на вертикальной пунктирной линии, соответствующей составу 2, откладывается температура начала и конца кристаллизации (рис. 5.8, *б*). Аналогично находят точки начала и конца кристаллизации расплавов с другими составами смеси (кривые 3–5). Совокупность точек начала кристаллизации образует кривую ликвидуса, а совокупность точек конца кристаллизации – кривую солидуса. Изломы, наблюдаемые на кривых охлаждения, обычно невелики (рис. 5.9, кривые $T_{\text{изм.обр.}}$). Для увеличения точности в приборах термического анализа предусмотрена возможность построения «дифференциальных кривых» (кривых ДТА). В некоторых случаях строится зависимость производной ($dT_{\text{изм.обр}}/dt$), но в большинстве случаев дифференциальную кривую получают, непосредственно измеряя разность между температурой изучаемого образца и температурой эталонного вещества, в котором не происходит фазовых превращений. Таким путём получены кривые ДТА на рис. 5.9.

5.2. Лабораторные работы

5.2.1. Работа Ф-1. Определение зависимости давления насыщенного пара от температуры в однокомпонентной системе и расчёт теплоты парообразования

Для изучения зависимости P от T в однокомпонентных системах наиболее широко применяют два метода: определение давления пара при заданной температуре (статический метод) и измерение температуры кипения при постоянном давлении (динамический или эбулиометрический метод). Несмотря на принципиальную равнозначность, методы сильно отличаются в методическом отношении.

Статический метод. Принцип измерения давления пара статическим методом заключается в том, что ёмкость с исследуемой жидкостью помещают в термостат и с помощью манометра измеряют равновесное давление пара. При этом из системы удаляют воздух, присутствие которого повышает измеряемое давление, жидкость обезгаживают, используя циклы замораживание – откачка – размораживание. Обычно достаточно трёх-четырёх циклов, чтобы

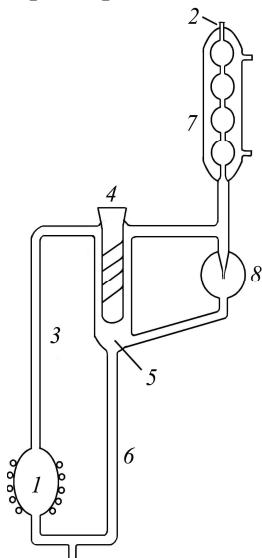


Рис. 5.10. Схема эбулиометра

снизить давление остаточного воздуха до приемлемой величины, однако такой метод обезгаживания может плохо работать, если жидкость при замораживании не кристаллизуется, а стеклуется.

Эбулиометрический метод. Точное определение температуры кипения жидкости при $P = \text{const}$ сопряжено с рядом трудностей, обусловленных тем, что нижние слои жидкости обычно бывают перегреты, а пар в верхних частях прибора может быть переохлаждённым. Для устранения этих трудностей применяются приборы, называемые эбулиометрами. Чаще всего применяют эбулиометр Свентославского, представляющий собой циркуляционный прибор, в котором измеряется температура жидкости, конденсирующейся на шарике термометра.

Схема эбулиометра Свентославского, применяемого в данной работе, приведена на рис. 5.10.

Исследуемая жидкость заливается в куб 1 через отверстие 2. Куб обогревается спиралью из нихрома, которая подключается к электрической сети через ЛАТР, либо имеет водяную рубашку, к которой присоединён циркуляционный термостат. Парожидкостная смесь поднимается по трубке 3 (насос Коттреля) и орошают термометрический карман 4, куда помещён термометр. На карман напаяна спираль для увеличения времени контакта смеси с термометром. В карман залито небольшое количество ртути для улучшения теплообмена. Сепарационное пространство 5 служит для разделения жидкости и пара. По трубке 6 жидкость попадает обратно в куб. Пары конденсируются в холодильнике 7, сконденсированная жидкость возвращается обратно в куб через счётчик капель 8, предназначенный для контроля за интенсивностью кипения.

Эбулиометр присоединяется к системе регулирования давления (рис. 5.11). Её основными элементами являются форвакуумный

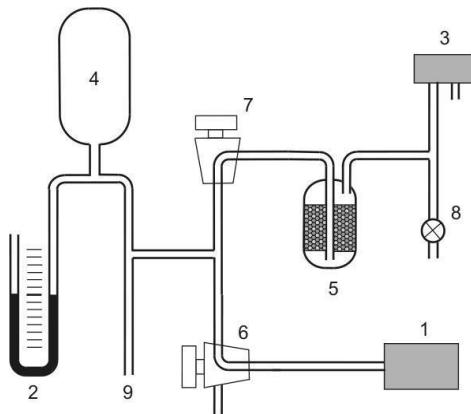


Рис. 5.11. Система регулирования давления: 1 – вакуумный насос; 2 – ртутный манометр; 3 – мембранный манометр; 4 – буферная ёмкость; 5 – ёмкость с сили-кагелем; 6 – трёхходовой кран для откачки системы и напуска воздуха в насос; 7 – вспомогательный кран; 8 – кран для напуска воздуха в систему; 9 – место присоединения системы к эбулиометру

насос 1 и два манометра, которые измеряют разность между давлением в системе и атмосферным давлением: ртутный U-образный манометр 2 и/или мембранный манометр 3. Для выполнения

работы достаточно показаний одного из этих манометров. Кроме этого, в системе имеется буферная ёмкость 4, необходимая для сглаживания скачков давления, ловушка с силикагелем 5 для защиты мембранных манометров от паров исследуемых жидкостей и несколько кранов. Трёхходовой кран 6 позволяет соединить систему с вакуумным насосом и напустить воздух в насос после его отключения. Если это не сделать, то масло из насоса попадёт в систему. Кран 7 отсоединяет мембранный манометр от остальной части системы, кран 8 служит для напуска воздуха в систему.

Целью лабораторной работы является определение энталпии и энтропии испарения исследуемой жидкости $\Delta H_{исп}^0$ и $\Delta S_{исп}^0$. Для выполнения работы используется описанная выше экспериментальная установка. В качестве исследуемой жидкости целесообразно применять органические вещества с нормальной температурой кипения от 60 до 120 °C.

Имеются две немного отличающиеся установки. Конструкция одной из них предполагает, что давление измеряется ртутным U-образным манометром, а куб обогревается электрическим нагревателем. В другой установке для измерения давления предусмотрен также мембранный дифференциальный манометр с цифровой индикацией, куб обогревается с помощью водяного термостата.

Порядок выполнения работы

1. В эбулиометр через отверстие 2 (см. рис. 5.10) заливают около 60 мл исследуемой жидкости. Эбулиометр присоединяют к системе регулирования давления. При выполнении работы обычно используют ацетон, изопропанол, *n*-пропанол, этилацетат, изобутанол или *n*-бутанол.

2. Закрывают кран 8 (см. рис. 5.11), включают форвакуумный насос 1 и осторожно приоткрывают кран 6 для откачки части воздуха из системы. Снижают давление в системе от атмосферного до 250 мм рт. ст. и закрывают кран 6. Обратите внимание, что манометры, входящие в состав установки, измеряют не давление в системе, а величину ΔP – разность между атмосферным давлением $P_{атм}$ и давлением в системе P . Поэтому их показания изменяются при этом от нуля до ≈ 500 мм рт. ст. или до ≈ 700 мбар.

3. Отключают насос и впускают в него воздух краном 6.

4. Подают воду в холодильник эбулиометра и включают нагрев куба. С помощью регулятора устанавливают ток примерно 200 мА.

Ток постепенно увеличивают, пока не закипит жидкость.

5. После того, как жидкость закипит, регулируют интенсивность кипения таким образом, чтобы жидкость проходила через счётчик капель со скоростью 40–50 капель в минуту. Если в течение 5 минут давление в системе и интенсивность кипения не изменяются, делают первый отсчёт.

6. Записывают: а) температуру кипения с точностью до 0,1 °С; б) величину ΔP , отсчитываемую по уровню ртути в левом и правом коленах манометра¹⁸, и/или показания мембранных манометров; в) атмосферное давление, определяемое с помощью барометра.

7. Впускают воздух в систему через кран 8 до тех пор, пока давление в системе не повысится на 40–50 мм рт. ст. Вновь добиваются установления равновесия и делают следующий отсчёт. По мере повышения давления нагрев куба усиливают, чтобы интенсивность кипения и скорость прохождения капель через счётчик оставались прежними.

8. Последовательно повышая давление в системе, доводят его до атмосферного. Измеряют температуру кипения при атмосферном давлении.

9. В течение опыта регистрируют 10–12 точек. После окончания опыта отключают нагрев куба и через некоторое время – подачу воды в холодильник. Результаты измерений заносят в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Таблица для обработки экспериментальных данных

Отсчёт по манометру		$P_{\text{атм}}$	$T_{\text{кип}},$ °C	$\Delta P = 0,5^*$ ($\Delta P_{\text{лев}} + \Delta P_{\text{прав}}$)	$P =$ $P_{\text{атм}} - \Delta P,$ мм рт. ст.	$\ln(P)$	$T, \text{К}$	$10^3/T$
$\Delta P_{\text{лев}}$	$\Delta P_{\text{прав}}$							

¹⁸ Для наглядности определения давления по ртутному U-образному манометру его шкала нанесена таким образом, что отсёты по отклонению уровня ртути от нулевого значения в левом колене $\Delta P_{\text{лев}}$ и правом колене $\Delta P_{\text{прав}}$ приблизительно равны измеряемой величине ΔP . Значения $\Delta P_{\text{лев}}$ и $\Delta P_{\text{прав}}$ немного различаются, поскольку сечение трубок, из которых изготовлен манометр, не строго постоянны. При этом среднее значение $(\Delta P_{\text{лев}} + \Delta P_{\text{прав}})/2$ всегда даёт истинную величину ΔP .

Строят зависимость $\ln(P) - (1000 / T)$. По графику определяют теплоту испарения жидкости, нормальную температуру кипения при давлении 760 мм рт. ст., рассчитывают энтропию испарения. Обрабатывают данные методом наименьших квадратов и с помощью этого метода рассчитывают $\Delta H_{исп}^0$ и $\Delta S_{исп}^0$, а также ошибки их определения. Сравнивают полученные величины с литературными данными.

5.2.2. Работа Ф-2. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе

В лабораторной работе определяются температура кипения и равновесные составы жидкости и существующего с ней пара при постоянном давлении. Как уже было сказано, для точного определения температуры кипения веществ при постоянном давлении

применяют эбулиометр Свентославского. Эбулиометр является составной частью установки, используемой в данной задаче, её схема приведена на рис. 5.12. Исследуемая жидкость заливается в куб 1 через отверстие 15. Куб обогревается водяным термостатом или электрическим нагревателем, подключённым к источнику регулируемого напряжения. Парожидкостная смесь поднимается по трубке 3, попадает в сосуд частичной конденсации 5 и орошает карман 4, куда помещён ртутный термометр. Для разделения жидкости и пара служит сепаратор 9.

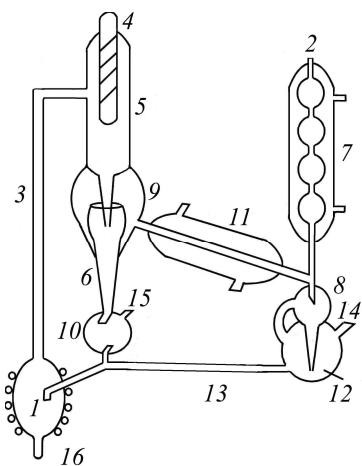


Рис. 5.12. Схема прибора

Жидкость по трубке 6 попадает в сборник жидкости 10, откуда избыток жидкости стекает в куб. Пар, проходя через прямой холодильник 11, конденсируется и через счётчик капель 8 попадает в резервуар 12, соединённый с кубом шлангом 13, по которому избыток дистиллята стекает обратно в куб. При этом дистиллят всё время обновляется. Через некоторое время состав дистиллята

перестанет изменяться и будет соответствовать составу пара, равновесного с жидкостью, находящейся в приборе. Состав жидкости в резервуаре 10 заметно отличается от исходного, поэтому жидкость также должна анализироваться. Пробы дистиллята и жидкости отбираются для анализа через отростки 14 и 15. Жидкость из куба сливают через отросток 16. При проведении измерений при атмосферном давлении отверстие 2 должно быть открыто. Чтобы получить давление, отличное от атмосферного, прибор можно присоединить к манометру – устройству, обеспечивающему постоянство давлений.

Особенности методики и подготовка к выполнению работы

Для определения состава проб жидкости и пара можно использовать различные методы анализа. В нашем практикуме для этой цели применяют измерение показателя преломления проб жидкости и сконденсированного пара, или метод ГЖХ.

Если используется метод измерения показателя преломления, то точность измерения состава раствора тем выше, чем больше разница между показателями преломления компонентов смеси. Существенно, чтобы зависимость показателя преломления от концентрации компонентов была монотонной, т. е. зависимость не должна иметь экстремума.

Для выполнения лабораторной работы можно рекомендовать системы: толуол + изопропиловый спирт (анализ проб производится по показателю преломления); гексан + ацетон (для анализа применяется метод ГЖХ).

До начала основной части работы необходимо построить калибровочную кривую – зависимость показателя преломления n_D от состава раствора. Для этого измеряют показатели преломления чистых веществ и девяти растворов известного состава. Растворы готовятся следующим образом: взвешивают бюкс с крышкой, после этого отбирают в бюкс определённый объём одного компонента и взвешивают его с закрытой крышкой. Затем добавляют определённый объём второго компонента и также взвешивают. Растворы удобно готовить с шагом 0,5 мл (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 мл одного компонента и соответственно 4,5; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 мл другого компонента). Состав растворов рассчитывается в мольных долях. Для определения состава исследуемой бинарной смеси достаточно измерить её показатель преломления и

воспользоваться калибровочной кривой.

Если для определения состава проб используют метод ГЖХ, то до начала опытов также следует проделать калибровку хроматографа, т. е. определить относительную чувствительность детектора к компонентам раствора. Растворы для калибровки готовят, как описано выше, затем записывают хроматограммы, рассчитывают коэффициент $k = S_1/(S_1 + S_2)$, где S_1 и S_2 – площади пиков компонентов, и строят калибровочный график зависимости k от мольного содержания первого компонента в растворе.

Целью работы является построение фазовой T - x -диаграммы и расчёт коэффициентов активности компонентов смеси.

Порядок выполнения работы

1. В прибор заливают около 40 мл чистого компонента или приготовленного раствора. Для безопасного проведения опыта нужно заливать в куб компонент с меньшей температурой кипения, а в ходе работы добавлять компонент с большей температурой кипения.

2. Подают воду в холодильники прибора и включают нагревание. С помощью регулятора устанавливают ток через нагреватель примерно 0,5 А. Через некоторое время жидкость в кубе закипает. Регулируют нагрев так, чтобы скорость прохождения капель через счётчик 8 была около 40 капель в минуту.

3. После того, как установится значение температуры кипения, не изменяющееся в течение 10 мин, отдельными пипетками берут пробы жидкости и конденсата ($\sim 0,1$ мл) через отростки 14 и 15. Сразу же после взятия наносят пробы на призму рефрактометра или вкалывают в испаритель газового хроматографа и определяют показатель преломления или площади пиков. Записывают значение температуры кипения раствора. Используя калибровочную кривую, определяют составы проб.

4. Чтобы проверить, установилось ли равновесие в приборе, через 5 минут повторяют процедуру. Если полученные значения n_D жидкости и дистиллята, а также T_{kip} отличаются от предыдущих, процедуру повторяют ещё раз. При установившемся равновесии составы фаз и T_{kip} должны быть постоянными.

5. Для того чтобы изменить концентрацию раствора, сливают часть жидкости через отросток 16 и добавляют в куб рассчитанное количество компонента с большей температурой кипения. Усили-

вают нагрев куба и после установления стационарного режима кипения вновь определяют составы фаз и $T_{\text{кип.}}$. В ходе эксперимента контролируют уровень жидкости в кубе 1.

6. Повторяют процедуру так, чтобы охватить весь диапазон составов исследуемой системы.

7. В начале и в конце работы измеряют и записывают атмосферное давление, которое понадобится для последующих расчётов.

Экспериментальные данные сводят в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Таблица для записи экспериментальных данных

Номер р-ра	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{атм}}, \text{мм рт. ст}$	n_D жидкости	n_D пара	Состав жидкости	Состав пара

Обработка полученных данных

Строят фазовую диаграмму $T-x$. По характеру кривых жидкости и пара судят о наличии или отсутствии азеотропа. При наличии азеотропа определяют его состав.

Рассчитывают коэффициенты активности компонентов смеси, используя данные о температурной зависимости давления насыщенного пара чистых жидкостей из справочника.

Строят график зависимости коэффициентов активности обоих компонентов от состава, проверяют их на термодинамическую совместимость.

Интерпретируют наблюдаемую зависимость γ от состава с молекулярной точки зрения (дают общую характеристику межмолекулярных взаимодействий в системе).

5.2.3. Работа Ф-3. Построение фазовой диаграммы двухкомпонентной системы $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$

Целью лабораторной работы является построение фазовой диаграммы плавкости системы $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$. Известные литературные данные позволяют предположить, что эта система характеризуется фазовой диаграммой, представленной на рис. 5.7. Компоненты системы ограниченно растворимы в твёрдом состоянии, имеется область существования твёрдых растворов KNO_3 в NaNO_3 и NaNO_3 в KNO_3 . При выполнении работы необходимо исследовать

систему методами термического анализа (ТА), дифференциального термического анализа (ДТА) и построить её фазовую диаграмму.

Современные приборы термического анализа позволяют проводить эксперименты в условиях линейного нагрева или охлаждения образца, т. е. при изменении температуры с постоянной скоростью обычно от 2 К/мин и меньше. Испытания в режиме нагрева дают более точные и легко интерпретируемые данные, в частности, позволяют избежать попадания в область метастабильных состояний (жидкости при затвердевании достаточно легко переохлаждаются, но перегреть кристалл при достижении температуры плавления нельзя). Вместе с тем, для осуществления линейного нагрева с небольшой скоростью необходимо использование достаточно сложных и дорогостоящих ПИД-регуляторов температуры, требующих квалифицированной настройки применительно к конкретной печи.

Проведение термического анализа в режиме охлаждения технически гораздо проще и позволяет с достаточной для учебных целей точностью определять температуры начала кристаллизации расплавов солей, не слишком склонных к переохлаждению. Для системы $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ таким методом можно построить кривую ликвидуса и найти положение точки эвтектики. Окончание кристаллизации также прослеживается на кривых охлаждения расплавов, но точность, с которой удается построить кривую солидуса, оказывается более низкой.

Система $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ интересна тем, что эти соли претерпевают полиморфные превращения в исследуемой области температур. Точки фазовых переходов твёрдое – твёрдое можно определить на кривых нагревания и охлаждения чистых солей. На кривых нагревания смесей будет виден низкотемпературный полиморфный переход в KNO_3 около 129 °C. Точка полиморфного перехода NaNO_3 (276 °C) недалеко отстоит от точки плавления чистой соли (306,6 °C) и лежит в диапазоне температур, где система $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ может состоять из расплава и твёрдых фаз.

Положения точек на кривой ликвидуса по кривым нагревания на установке, не снабжённой ПИД-регулятором, определяются с меньшей точностью, чем при линейном нагреве, который используется в современном оборудовании для термического анализа. Однако стоимость таких приборов, укомплектованных, как правило,

микровесами, составляет от 2 до 4 млн рублей. Поэтому применение упрощённых установок для первоначального знакомства с методами ТА и ДТА при выполнении лабораторных работ представляется оправданным.

Устройство экспериментальной установки

Основными элементами установки являются:

- печь;
- регулятор температуры печи;
- датчики температуры;
- ампула с эталоном и пробирки для исследуемых образцов;
- аналого-цифровой преобразователь (АЦП);
- компьютер.

Образец помещается в пробирку, имеющую на дне глубокий карман, одновременно исследуются три образца. Пробирки вставляются в цилиндрические каналы 1, 2, 3 массивного металлического держателя, расположенного в печи. В карманы пробирок вводятся термопары. В канал, обозначенный цифрой 0, помещается эталон –

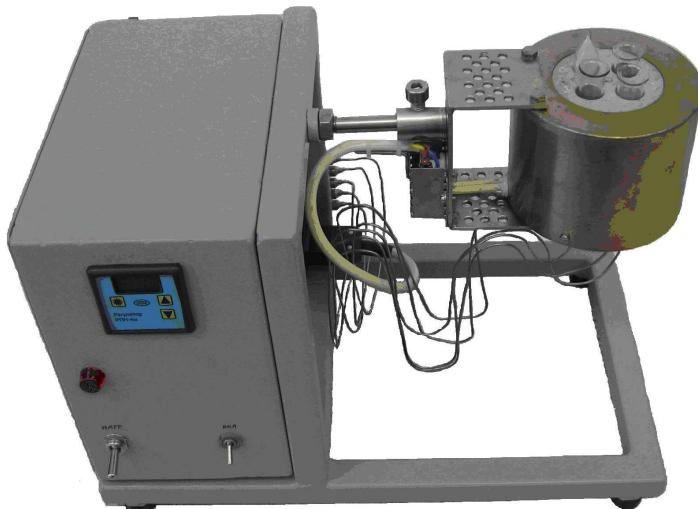


Рис. 5.13. Внешний вид установки

запаянная пробирка с порошком корунда, в котором не происходит фазовых переходов в широкой области температур.

Для нагрева печи используется микропроцессорный регулятор РПН-4м. На его передней панели имеется кнопка переключения между режимами задания температуры и индикации температуры и две кнопки со стрелками вверх/вниз для задания нужной температуры. Для регистрации температуры используются хромель-алюмелевые термопары (ХА), преобразователь аналогового сигнала в цифровой “ADAM” и компьютер. Внешний вид экспериментальной установки показан на рис. 5.13.

Проведение эксперимента

Проведение эксперимента возможно в режиме нагревания и охлаждения. В том и другом случае на кривых температура – время имеются особенности, позволяющие судить о положении точек начала и конца кристаллизации или плавления.

В течение одного занятия можно выполнить три цикла нагревание/охлаждение и исследовать девять образцов. Целесообразно выбрать составы смесей, указанные в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Рекомендуемые шифры и составы смесей

Шифр образца	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
Содержание KNO ₃ в мольных долях	1,0	0,85	0,0	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,15
Заданная темп. печи	380	380	380	340	340	340	340	340	340

Шифр образца образован буквой, обозначающей цикл, и цифрой, обозначающей позицию пробирки с образцом в держателе.

Порядок выполнения работы

1. Для проведения термического анализа приготовить три образца весом ~ 4,5 г. Образцы состоят из чистых солей KNO₃ и NaNO₃ либо из их смеси. Для приготовления каждой смеси чистые вещества предварительно растереть в ступках, затем отвесить нужные их количества. Навески KNO₃ и NaNO₃, рассчитанные на 4,5 г смеси,

сыпать в чистую керамическую чашку, тщательно перемешать, ещё раз растереть и заполнить пробирку.

2. Вставить три пробирки в гнёзда держателя. Записать расположение пробирок в гнёздах. В гнезде, помеченном цифрой 0, должна быть запаянная ампула с оксидом алюминия.

3. На регуляторе температуры отключить тумблер «нагрев», включить регулятор. Через несколько секунд начнёт индицироваться текущая температура. Нажать на кнопку со звёздочкой, задать нужную конечную температуру нагрева. Снова нажать кнопку со звёздочкой (вернуться в режим индикации температуры), нагрев не включать.

4. Включить компьютер. С помощью иконки открыть с рабочего стола программу DT, которая служит для отображения температурных кривых.



5. В левом и правом окнах программы оставить автоматическое задание диапазона («замочки» закрыты).

6. Нажать в окне программы DT кнопку **Rec/Stop** и включить тумблер «нагрев» на регуляторе РПН-4м. Температура начнёт возрастать. Температура на дисплее регулятора будет опережать температуры в левом окне программы сбора данных.

7. Наблюдайте за температурными кривыми в окнах программы. Четыре кривые в левом окне программы – это текущие температуры эталона и образцов, три кривые в правом окне программы – это разностные (дифференциальные) кривые: (1 – 0), (2 – 0), (3 – 0), где цифры – номера образцов.

8. После достижения заданной температуры регулятор перейдёт в режим поддержания изотермы.

9. Через 5–10 мин после этого нужно выключить на регуляторе тумблер «нагрев», начнётся охлаждение печи.

10. На участке, соответствующему нагреву печи, можно заметить тепловые эффекты около 129 °C и 276 °C, вызванные фазовыми переходами твёрдое – твёрдое в KNO_3 и NaNO_3 . Далее видны тепловые эффекты, связанные с плавлением солей.

11. На участке, соответствующему охлаждению печи, видны тепловые эффекты, связанные с затвердеванием расплава и фазовыми переходами (твёрдое – твёрдое).

12. После того, как температуры образцов снизятся до 180 °C, нужно остановить регистрацию, нажав в окне программы DT кноп-

ку **Rec/Stop**. Результаты будут сохранены в директории D:\data. Имя файла состоит из последовательности цифр, первая группа цифр – это дата (ГГГГММДД), вторая – время (ЧЧММСС). Кроме этого, полезно сохранить изображение на экране в виде картинки. Для этого нажать на клавиатуре кнопку **PrtScr**, открыть программу Paint, вставить скопированное изображение экрана и сохранить его обычным образом. Эти данные можно не прилагать к отчёту, но должна быть возможность обратиться к ним в ходе сдачи работы.

13. Извлечь из держателя при помощи пинцета пробирки А1–А3, положить их на термостойкую площадку (не класть на стол!). Пробирки следует удалять из печи при температуре не ниже 150 °C, поскольку при охлаждении до температуры фазового перехода нитрата калия при 129 °C они иногда лопаются.

14. Определить и записать температуры, соответствующие началу тепловых эффектов на кривых нагрева и охлаждения. Кривые в окне программы можно масштабировать, проводя мышкой вправо-вниз при нажатой левой кнопке. Чтобы вернуться к исходному масштабу, нужно открыть и закрыть «замочки» под соответствующим окном, т. е. включить ручное задание диапазона, а затем вновь автоматическое. Время начала теплового эффекта нужно определять по кривым в правом окне, а температуры, соответствующие этим моментам времени, – по кривым в левом окне.

15. При помощи пинцета установить в держатель печи пробирки В1–В3. После того, как температуры этих пробирок и эталона уравняются, включить нагрев печи. Включить регистрацию на компьютере. Затем повторить все операции с пробирками С1–С3.

Обработка данных

Используя записи, сделанные при просмотре температурных кривых сразу после каждого опыта, или просматривая сохранённые в виде рисунков копии экрана, постройте фазовую диаграмму исследуемой системы. Температуры начала кристаллизации для построения кривой ликвидуса и температуры окончания кристаллизации для построения кривой солидуса в данной работе определяются по кривым охлаждения. Для более корректного определения температур начала тепловых эффектов по кривым ДТА нужно перенести данные, сохранённые в директории C:\data в программу Origin. Добавить три колонки и занести в них разности между температурами трёх образцов и эталона. Графики зависимостей

этих разностей от температуры образца есть кривые ДТА, которые отображаются на мониторе в правом окне программы DT. На кривых ДТА нужно для каждого пика провести базовые линии и линии, проходящие через прилегающую часть пика. Их пересечение даёт значение температуры начала теплового эффекта при фазовых переходах на кривых нагревания и охлаждения. Обработка данных показана в учебном видеофильме к работе Ф-3.

Постройте на графике в координатах $T-x$ кривые ликвидуса и солидуса. Пользуясь полученным графиком, поясните, какие фазы находятся в равновесии при охлаждении и нагревании расплавов различного состава.

Постройте для каждой ветви кривой ликвидуса графики, отвечающие уравнению Шрёдера (5.11). Оцените стандартные энтальпии плавления и энтропии плавления KNO_3 и NaNO_3 .

5.3. Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятиям «фаза», «компонент», «независимый компонент».
2. Правило фаз.
3. Основное условие фазового равновесия. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы.
4. Равновесие жидкость – пар в однокомпонентной системе. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона.
5. Равновесие жидкость – пар в двухкомпонентной системе. Закон Рауля. Закон Генри.
6. Диаграммы кипения $P-x$ и $T-x$ идеальной и неидеальной смеси. Кривая жидкости, кривая пара. Основные типы диаграмм.
7. Какое оборудование используется для изучения равновесия пар – жидкость в одно- и двухкомпонентной системе?
8. Равновесие жидкость – твёрдое тело в двухкомпонентной системе. Уравнение Шрёдера.
9. Основные типы диаграмм плавления. Кривая ликвидуса, кривая солидуса. Эвтектика.
10. Нарисуйте схематически фазовые диаграммы для случаев:
 - а) полная растворимость компонентов в жидкой и твёрдой фазах;
 - б) ограниченная растворимость компонентов в твёрдой фазе;
 - в) отсутствие растворимости в твёрдой фазе.

11. Какое оборудование используется для изучения равновесия жидкость – твёрдое тело в двухкомпонентной системе?
12. Измерение температуры с помощью термопары.
13. Современные методы термического анализа (по материалам видеофильмов).

Библиографический список к работам Ф-1-Ф-3

Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.

Дребущак В. А., Шведенков Г. Ю. Термический анализ: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2003.

Людмирская Г. Л., Барсукова Т. А., Богомольный А. М. Равновесие жидкость – пар / Под ред. А. М. Богомольного. Л.: Химия, 1987.

Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.

Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высш. шк., 1980.

Новоселова А. В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: Изд-во МГУ, 1987.

Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.

Gallagher P. K. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Parts 1–5. Elsevier, 2003–2008.

Приложение 5.1

Некоторые свойства исследуемых солей

Таблица 5.4

Температуры начала разложения $T_{\text{разл}}$ фазовых переходов твёрдое – твёрдое, точки плавления и стандартные энталпии плавления для KNO_3 и NaNO_3

В-во	$T_{\text{разл}}$	$T_{\text{тв-тв, 1}}$	$T_{\text{тв-тв, 2}}$	$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}^0$
KNO_3	380 °C	77 °C	129 °C	335 °C	9,80 кДж/моль
NaNO_3	380 °C	–	276 °C	307 °C	15,09 кДж/моль

6. АДСОРБЦИЯ

6.1. Термодинамика поверхностных явлений

6.1.1. Основные понятия, законы, определения

Как известно, фаза бесконечного размера не существует, любая фаза ограничена поверхностью раздела. Рассмотрим, чем отличаются атомы на поверхности от атомов в объёме (рис. 6.1). Поверхностный атом взаимодействует с меньшим числом соседей, чем объёмный. Меньшее число связей приводит к тому, что поверхностные атомы обладают избыточной энергией. Доля поверхностных атомов обычно невелика, но с уменьшением размера частицы эта доля будет расти, так как число поверхностных атомов пропорционально квадрату линейного размера, а общее число атомов пропорционально кубу. Так, если взять кубик с ребром 1 см, его площадь поверхности равна 6 см^2 , но если раздробить его на кубики с ребром 10^{-6} см (10 нм), то общая площадь поверхности составит 600 м^2 . Отношение площади поверхности вещества к его массе называется *удельной поверхностью*, её значение может достигать сотен и даже нескольких тысяч $\text{м}^2/\text{г}$.

Обратимся ещё раз к рис. 6.1. Видно, что на находящуюся в объёме молекулу силы межмолекулярного притяжения действуют со всех сторон, и их равнодействующая равна нулю (см. рис. 6.1, *а*). Напротив, сумма сил, действующих на молекулу у поверхности, не равна нулю и направлена вниз, стремясь втянуть молекулу внутрь (см. рис. 6.1, *б*). Это приводит к тому, что поверхностный слой твёрдого тела или жидкости ведёт себя подобно упругой натянутой плёнке и предоставленная самой себе жидкость стремится принять форму шара (капля воды в невесомости), т. е. геометрической фигуры с минимальным соотношением поверхность/объём. Если поверхность ограничена некоторой линией или контуром, сила $F_{\text{танг}}$, приложенная к единице длины контура l и направленная

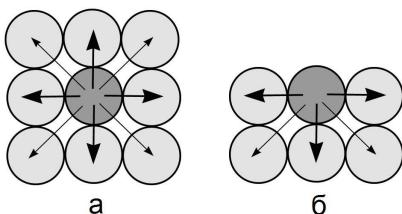


Рис. 6.1. Сравнение объёмного (*а*) и поверхностного (*б*) атомов

тангенциальную¹⁹ к поверхности, называется *поверхностным натяжением* σ :

$$\sigma = \frac{F_{\text{танс}}}{l}. \quad (6.1)$$

Размерность поверхностного натяжения Н/м или Дж/м².

Связь поверхностного натяжения с термодинамическими потенциалами была впервые установлена Гиббсом.

При увеличении площади поверхности на величину dA совершается работа $\delta W = -\sigma dA$. Для изохорно-изотермического или изобарно-изотермического процесса эта работа равна изменению свободной энергии:

$$dF = -dW = \sigma dA \quad (V, T = \text{const}),$$

$$dG = -dW = \sigma dA \quad (P, T = \text{const}).$$

Отсюда видно, что поверхностное натяжение можно определить как свободную энергию, приходящуюся на единицу поверхности:

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P}. \quad (6.2)$$

Определения (6.1) и (6.2) эквивалентны, размерность σ в обоих случаях одинакова.

Поверхностное натяжение зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия и существенно различается для разных жидкостей. В табл. 6.1 для примера приведены значения поверхностного натяжения некоторых жидкостей при различных температурах. Поверхностное натяжение твёрдых тел обычно больше, чем жидкостей.

Снизить избыточную поверхностную энергию можно двумя путями: либо за счёт уменьшения удельной поверхности (так, укрупнение капелек воды в облаках приводит к дождю), либо за счёт Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий с молекулами из другой фазы, контактирующими с поверхностью. Например, если таблетку активированного угля опустить в стакан с водой, подкрашенной каким-нибудь органическим красителем, то через некоторое время вода обесцветится. Молекулы красителя свяжутся с поверхностью

¹⁹ В данном случае сила, направленная по касательной к поверхности или вдоль поверхности.

Таблица 6.1

Поверхностное натяжение некоторых жидкостей

Вещество	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м при температуре, °C						
	0	10	20	30	40	50	60
Ацетон	26,21	25,00	23,70	22,01	21,16	19,90	18,61
Вода	75,62	74,22	72,75	71,15	69,55	67,91	66,17
Гексан	20,56	19,51	18,46	17,40	16,31	15,26	14,23
Диэтиловый эфир	19,4	18,2	17,0	15,8	14,6	13,5	12,4
Метанол	24,5	23,5	22,6	21,8	20,9	20,1	19,3
Толуол	30,92	29,70	28,53	27,32	26,15	25,04	23,94
Фенол	—	—	40,9	—	—	37,66	36,57
Хлороформ	—	28,50	27,14	25,89	—	—	21,73
Этанол	24,05	23,14	22,03	21,48	20,20	19,80	18,43
Ртуть			484				
Медь (тв.)	1500 (1000 °C)						

угля. Такое поглощение вещества поверхностью из объёмной фазы называется *адсорбцией*, вещество, на поверхности которого протекает адсорбция, – *адсорбентом*, поглощённое вещество – *адсорбатом*, а вещество в объёмной фазе – *адсорбтивом* (рис. 6.2). Впрочем, допустимо также употребление терминов *сорбция*, *сорбент*, *сорбат*, *сорбтив*.

В зависимости от типа взаимодействия «адсорбент – адсорбат» различают физическую и химическую адсорбцию (сокращённо физадсорбция и хемосорбция).

При физадсорбции адсорбат удерживает универсальные Ван-дер-Ваальсовы силы, поэтому взаимодействие «адсорбент – адсорбат» неспецифично. Тепловой эффект при этом обычно составляет не более нескольких десятков килоджоулей на моль адсорбата, энергия активации отсутствует.

При хемосорбции связывание вещества с поверхностью происходит за счёт химической реакции, и процесс хемосорбции обладает её признаками: специфичностью, тепловым эффектом до сотен килоджоулей на моль адсорбата, наличием энергии активации.

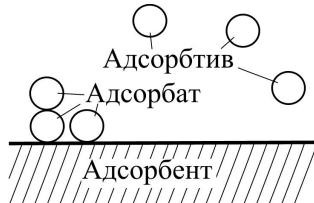


Рис. 6.2. Адсорбент, адсорбат и адсорбтив

6.1.2. Изотерма адсорбции

Рассмотрим адсорбцию газа на поверхности твёрдого тела. Адсорбция X , выраженная в граммах адсорбированного вещества, приходящихся на 1 г твёрдого тела, зависит от температуры T , равновесного давления адсорбируемого газа P , а также свойств адсорбента и исследуемого адсорбтива. Поскольку при адсорбции энтропия системы понижается, то для её самопроизвольного протекания требуется, чтобы энталпия процесса также была отрицательной. Вследствие этого адсорбция уменьшается с ростом температуры при неизменном давлении адсорбата в соответствии с уравнением изобары химической реакции.

Зависимость адсорбции от давления

$$X = f(P)_T,$$

измеренная при постоянной температуре, носит название *изотермы адсорбции* (рис. 6.3). Обычно при построении изотермы адсорбции по оси абсцисс откладывается не абсолютное давление адсорбтива P , а отношение P/P_0 , где P_0 – давление насыщенного пара адсорбтива при данной температуре.

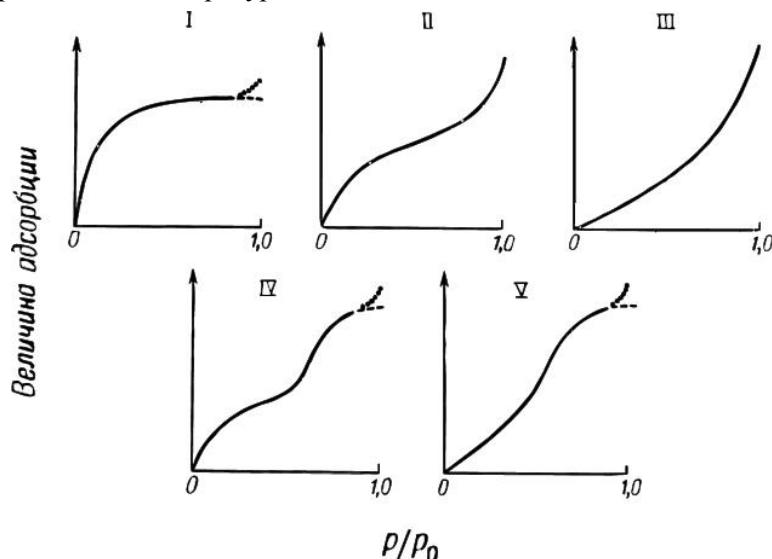


Рис. 6.3. Различные типы изотерм адсорбции согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ)

6.1.3. Адсорбция на поверхности твёрдого тела. Изотерма Лэнгмюра

Предположим, что взаимодействие «адсорбат – адсорбат» отсутствует, поверхность однородна и представляет собой набор «посадочных площадок» (рис. 6.4). Запишем уравнение процесса адсорбции и десорбции следующим образом:



где X – молекула адсорбтива, Z – свободная «посадочная площадка», XZ – адсорбированная молекула. Константу равновесия адсорбции можно записать как

$$K_a = \frac{[XZ]}{Z \cdot P}, \text{ где } [XZ] \text{ и } Z \text{ – количество адсорбированных молекул и}$$

свободных мест на единице поверхности адсорбента.

Обозначим общее число посадочных мест символом Z_m . Это так называемая *ёмкость монослоя*, т. е. максимальное количество адсорбата, размещающееся на единице поверхности адсорбента слоем в одну молекулу:

$$K_a = \frac{[XZ]}{Z \cdot P} = \frac{[XZ]}{(Z_m - [XZ]) \cdot P}.$$

Обычно оперируют не абсолютными значениями адсорбции, а безразмерной *степенью заполнения* Θ – отношением числа адсорбированных молекул к ёмкости монослоя. Понятно, что в модели Лэнгмюра $0 \leq \Theta \leq 1$. Удобно перейти от абсолютного давления P к относительному давлению P/P_0 , где P_0 – давление насыщенного пара адсорбтива при данной температуре. Поделив числитель и знаменатель на ёмкость монослоя Z_m и на P_0 , получим:

$$K_a = \frac{\frac{[XZ]}{Z_m} \cdot \frac{1}{P_0}}{\left(\frac{Z_m - [XZ]}{Z_m} \right) \cdot \frac{P}{P_0}} = \frac{\Theta}{(1 - \Theta) \cdot P_0 \cdot \frac{P}{P_0}}.$$

Поскольку значение P_0 при заданной температуре постоянно, его можно внести в константу, обозначив $K = K_a P_0$:

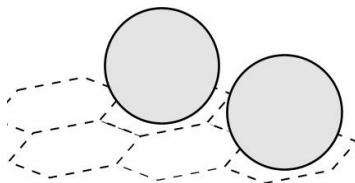


Рис. 6.4. Модель Лэнгмюра

$$K = \frac{\Theta}{(1-\Theta) \cdot (P/P_0)}.$$

Отсюда

$$\Theta = \frac{K \cdot (P/P_0)}{1 + K \cdot (P/P_0)}. \quad (6.3)$$

Уравнение (6.3) называется *изотермой Лэнгмюра* (рис. 6.5).

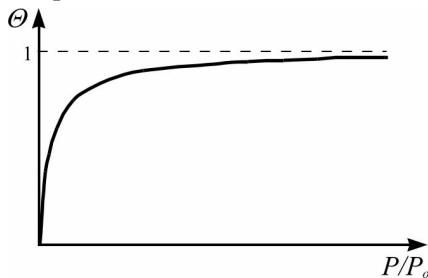


Рис. 6.5. Изотерма Лэнгмюра

Проанализируем это уравнение. При низком давлении (малом значении P/P_0) членом $K \cdot (P/P_0)$ в знаменателе можно пренебречь, и уравнение (6.3) переходит в известную *изотерму Генри*:

$$\Theta = K \cdot (P/P_0).$$

При $P/P_0 \rightarrow 1$ значение Θ стремится к единице, т. е. к предельной степени заполнения при монослойной адсорбции.

Для практических целей удобнее линеаризовать уравнение (6.3) следующим образом:

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{K \cdot (P/P_0)}.$$

В таком виде оно более удобно для определения величины K .

6.1.4. Изотерма БЭТ

Фундаментальное для адсорбции и широко используемое уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера, сокращённо БЭТ, было выведено на основании множества допущений и легко опровергается теоретически, но на практике неточности и ошибки неким образом компенсируют друг друга, и в результате получается, что уравнение БЭТ хорошо описывает данные опытов. Попытки уточнить исходные предположения и «улучшить» изотерму БЭТ приводят обычно к сложным полуэмпирическим формулам с множеством подгоночных параметров, но без существенного повышения точности.

Главные исходные предположения модели БЭТ:

- 1) поверхность энергетически однородна, т. е. энергия связи «адсорбент – адсорбат» одинакова на любом её участке;
- 2) первые молекулы адсорбтива садятся на поверхность адсорбента, последующие могут садиться как на поверхность адсорбента, формируя первый слой, так и на молекулы адсорбата, формируя второй, третий и т. д. слои (рис. 6.6);
- 3) константы равновесия адсорбции во всех слоях выше первого одинаковы и равны $1/P_0$, где P_0 – давление насыщенного пара адсорбтива;
- 4) ёмкость монослоя одинакова для всех слоёв;
- 5) когда $P/P_0 = 1$, адсорбат конденсируется так же, как обычная жидкость, и число слоёв становится бесконечным.

Кроме того, предполагается, что между слоями существует динамическое равновесие, т. е. в каждом слое число молекул, испаряющихся и конденсирующихся в любой промежуток времени, равны друг другу

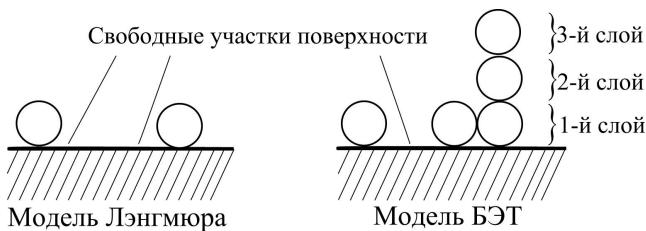


Рис. 6.6. Сравнение моделей Лэнгмюра и БЭТ

Обозначим ёмкость монослоя через Z_m , долю свободной поверхности – через Θ_0 , долю поверхности, занятую слоем в 1 молекулу, – через Θ_1 , в 2 молекулы – через Θ_2 , в i молекул – через Θ_i . Тогда общее количество адсорбированных на единице поверхности молекул Z составит:

$$Z = Z_m(\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots + i\Theta_i + \dots). \quad (6.4)$$

Рассмотрим первый слой. Константа равновесия адсорбции K_1 равна

$$K_1 = \frac{\Theta_1}{\Theta_0 \cdot P}, \text{ т. е. } \Theta_1 = K_1 P \Theta_0.$$

Для второго слоя:

$$K_2 = \frac{\Theta_2}{\Theta_1 P}; \quad \Theta_2 = K_2 P \Theta_1 = K_1 K_2 P^2 \Theta_0.$$

Для третьего слоя:

$$K_3 = \frac{\Theta_3}{\Theta_2 P}; \quad \Theta_3 = K_3 P \Theta_2 = K_1 K_2 K_3 P^3 \Theta_0.$$

Для i -го слоя:

$$\Theta_i = K_1 K_2 \dots K_i P^i \Theta_0 = K_1 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{i-1} P \Theta_0, \quad (6.5)$$

поскольку согласно модели БЭТ $K_2 = K_3 = \dots = K_i = 1/P_0$.

Для удобства записи обозначим $P/P_0 = \beta$ и домножим уравнение (6.5) на β/β :

$$\Theta_i = K_1 P \beta^{i-1} \frac{\beta}{\beta} \Theta_0 = \beta^i \Theta_0 \frac{K_1 P}{\beta}. \quad (6.6)$$

Видно, что выражение $\frac{K_1 P}{\beta} = \frac{K_1 P}{(P/P_0)} = K_1 P_0$ есть некая константа.

Перепишем уравнение (6.6), заменив $\frac{K_1 P}{\beta}$ на c :

$$\Theta_i = \beta^i \Theta_0 c. \quad (6.7)$$

Подставим теперь полученное выражение в (6.4) :

$$Z = Z_m \Theta_0 c (\beta + 2\beta^2 + \dots + i\beta^i + \dots) = Z_m \Theta_0 c \sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i.$$

Обратим внимание, что

$$i\beta^i = \beta \frac{d}{d\beta} (\beta^i),$$

поэтому

$$Z = Z_m \Theta_0 c \sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i = Z_m \Theta_0 c \beta \frac{d}{d\beta} \left[\sum_{i=1}^{\infty} \beta^i \right].$$

Выражение в квадратных скобках есть бесконечная геометрическая прогрессия, её сумма равна $\left(\frac{\beta}{1-\beta} \right)$, тогда

$$Z = Z_m \Theta_0 c \beta \frac{d}{d\beta} \left(\frac{\beta}{1-\beta} \right) = Z_m \Theta_0 c \frac{\beta}{(1-\beta)^2}. \quad (6.8)$$

Используя условие массобаланса, получаем, что доля незанятой поверхности Θ_0 равна

$$\Theta_0 = 1 - (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots + \Theta_i + \dots) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i.$$

Учитывая, что в соответствии с (6.7) $\Theta_i = \beta^i \Theta_0 c$, получаем:

$$\Theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i = 1 - \Theta_0 c \sum_{i=1}^{\infty} \beta^i = 1 - \Theta_0 c \frac{\beta}{1-\beta}.$$

$$\text{Отсюда } \Theta_0 = \frac{1-\beta}{1-\beta+c\beta}.$$

Подставляем найденное значение Θ_0 в (6.8):

$$Z = Z_m \Theta_0 c \frac{\beta}{(1-\beta)^2} = \frac{c\beta}{(1-\beta)(1-\beta+c\beta)}.$$

Осталось лишь заменить введённую для упрощения выкладок величину β на P/P_0 :

$$\boxed{\frac{Z}{Z_m} = \frac{c \cdot (P/P_0)}{\left[1 - (P/P_0)\right] \left[1 + (c-1)(P/P_0)\right]}}. \quad (6.9)$$

Перед нами знаменитое уравнение изотермы Брунауэра – Эммета – Теллера.

Вместо Z , т. е. адсорбции, выраженной в молекулах на единицу площади адсорбента, можно брать X , т. е. адсорбцию, выраженную в граммах на грамм адсорбента. Так как $Z/Z_m = X/X_m$, пересчитывать численные коэффициенты не придётся.

Когда под рукой есть компьютер, аппроксимировать экспериментальные данные уравнением (6.9) не составляет труда. При отсутствии компьютера используется линеаризованное уравнение БЭТ:

$$\frac{(P/P_0)}{X \left(1 - (P/P_0)\right)} = \frac{1}{X_m c} + \frac{c-1}{X_m c} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (6.10)$$

где X_m – ёмкость монослоя, выраженная в граммах адсорбата на грамм адсорбента.

Вид изотермы БЭТ соответствует кривой II на рис. 6.3. Приближённую оценку удельной поверхности можно сделать, считая, что полное заполнение монослоя примерно соответствует точке перегиба на графике.

6.1.5. Применение изотерм адсорбции для определения удельной поверхности

Одним из основных приложений адсорбции является определение величины удельной поверхности. Эта задача важна, например, в катализе, где от величины поверхности катализатора зависит его активность и соответственно скорость реакции.

Считая, что в монослойной плёнке молекулы всегда располагаются одинаково, плотнейшим образом (рис. 6.7), можно написать:

$$A = Na,$$

где N – число молекул адсорбата, a – площадь «посадочной площадки» одной молекулы.

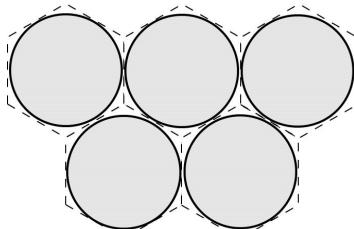


Рис. 6.7. Молекулы адсорбата на поверхности

Выразив число молекул адсорбата N через величину монослойной адсорбции в граммах сорбата на грамм сорбента X_m , получим формулу для определения удельной поверхности $A_{y\vartheta}$ (размерность $\text{м}^2/\text{г}$):

$$A_{y\vartheta} = \frac{X_m}{M} N_a a. \quad (6.11)$$

Здесь M – молярная масса адсорбата г/моль, N_a – число Авогадро 1/моль. Площадь a «посадочной площадки» молекулы на поверхности адсорбента несомненно зависит от способа её измерения, подобно радиусу иона в растворе. Брунауэр и Эммет предложили рассчитывать a по плотности адсорбата в жидком или твёрдом состоянии. Это приводит к формуле

$$a = f \left(\frac{M}{\rho N_a} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (6.12)$$

где ρ – плотность жидкого адсорбата $\text{г}/\text{м}^3$, а f – фактор упаковки, значение которого зависит от числа ближайших соседей. При двенадцати ближайших соседях в жидкости и шести на плоскости (плотнейшая упаковка) $f = 1,091$. Подставив в уравнение (6.12) значение $f = 1,091$, а также плотность жидкого азота при 78 К, ($808 \text{ кг}/\text{м}^3$) использующегося чаще всего в качестве адсорбата при измерении удельной поверхности, получим $a = 16,2 \text{ \AA}^2$.

6.1.6. Адсорбция растворённого вещества на поверхности раствора. Изотерма Гиббса

Уменьшение поверхностной свободной энергии чистых жидкостей может происходить лишь за счёт уменьшения поверхности. В случае растворов избыток энергии поверхностных атомов и поверхностное натяжение зависят от химического состава поверхностного слоя. Изменение концентрации молекул растворённого вещества у поверхности раздела может приводить как к уменьшению, так и увеличению поверхностного натяжения.

Если концентрирование растворённого вещества в поверхностном слое приводит к снижению поверхностного натяжения, т. е. к уменьшению свободной энергии, то процесс будет протекать самопроизвольно. Следовательно, *вещество, снижающее поверхностное натяжение растворителя, будет концентрироваться в поверхностном слое*.

Если присутствие растворённого вещества в поверхностном слое приводит к увеличению поверхностного натяжения, т. е. к увеличению свободной энергии, то процесс не будет протекать самопроизвольно. *Растворённое вещество, увеличивающее поверхностное натяжение, не будет самопроизвольно концентрироваться в поверхностном слое*, и поверхностное натяжение такого раствора будет слабо отличаться от поверхностного натяжения чистого растворителя.

Вещества первого типа называются поверхностно-активными (ПАВ), второго – поверхностно-инактивными. Обычно вещества, которые являются поверхностно-активными в водных растворах, состоят из длинного гидрофобного «хвоста» и гидрофильной

«головы». В качестве примера можно привести соли жирных кислот (мыло).

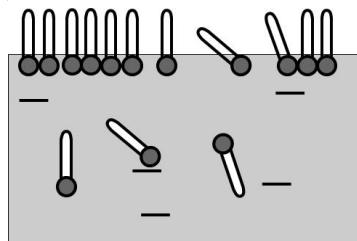


Рис. 6.8. Распределение ПАВ в растворе

Для двухкомпонентного раствора эта связь описывается уравнением

$$\Gamma_2 = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (6.13)$$

которое называется *изотермой адсорбции Гиббса*²⁰. Здесь σ – поверхностное натяжение, C – концентрация растворённого вещества в растворе, которая предполагается много меньшей, чем концентрация растворителя, Γ_2 – избыточная концентрация растворённого вещества в поверхностном слое в моль/м².

Из уравнения (6.13) видно, что если поверхностное натяжение раствора снижается при добавке растворённого вещества, то $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, а $\Gamma_2 > 0$ и растворённое вещество действительно будет самопроизвольно концентрироваться в поверхностном слое. С помощью изотермы Гиббса можно количественно рассчитать величину этого эффекта.

6.2. Лабораторные работы

6.2.1. Работа А-1. Изучение адсорбции спиртов из водных растворов на границе «жидкость – воздух» методом Ребиндера

При выполнении лабораторной работы необходимо измерить поверхностное натяжение водно-спиртовых растворов, построить изотерму адсорбции Гиббса и рассчитать ёмкость монослоя.

²⁰ Вывод уравнения (6.13) см., например, в работах [1, 8] в списке рекомендуемой литературы (разд. 10).

Для измерения поверхностного натяжения σ используется метод Ребиндера. Капилляр с известным внутренним диаметром погружается на небольшую глубину в исследуемый раствор. В капилляре очень медленно подают воздух. Давление газа в капилляре постепенно повышается. После того, как пузырёк газа у кончика капилляра принимает форму полусфера, для его дальнейшего роста и отрыва увеличение давления уже не требуется, и после отрыва пузырька давление в системе скачком уменьшается. Сила, действующая на полусферический пузырёк, равна $\pi R^2 P$, где P – избыток внутреннего давления в пузырьке над внешним давлением. Сила, препятствующая образованию пузырька, равна $2\pi R\sigma$. В момент отрыва пузырька эти силы равны, поэтому

$$\sigma = (R/2) \cdot P.$$

Для приведения указанной простой формулы к виду, позволяющему обрабатывать экспериментальные данные, необходимо учесть ряд поправок, например, на неизбежную эллиптичность капилляра. Можно упростить обработку, предполагая, что сохраняется пропорциональная зависимость между σ и P :

$$\sigma = f \cdot P.$$

Постоянную f можно найти, проведя опыт с чистой водой, для которой величина поверхностного натяжения известна.

Схема прибора Ребиндера, используемого в работе, показана на рис. 6.9.

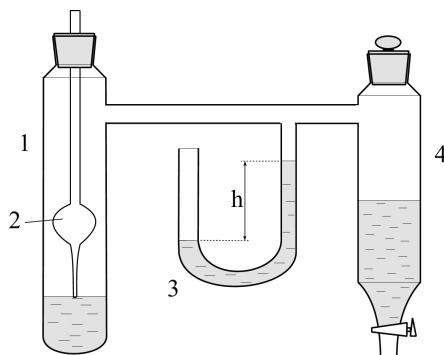


Рис. 6.9. Прибор Ребиндера: 1 – пробирка; 2 – капилляр; 3 – манометр; 4 – делительная воронка, используемая для создания разряжения в системе

Необходимое оборудование, посуда и реактивы

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- прибор Ребиндера (рис. 6.9);
- мерные колбы 100 мл – 8 шт.;
- пипетки на 1–5 мл;
- хромовая смесь;
- бидистиллированная вода;
- *n*-бутанол-1 или другой спирт по указанию преподавателя.

Порядок подготовки к выполнению работы

При выполнении лабораторной работы по определению поверхностного натяжения следует промыть прибор Ребиндера и колбы, в которых будут готовиться растворы, хромовой смесью и затем многократно – дистиллированной водой. Для приготовления растворов следует пользоваться только бидистиллированной водой.

Приготовить в мерных колбах водные растворы *n*-бутанола-1 с концентрациями 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05; 0,025; 0,01 моль/л. Следует иметь в виду, что смешение воды со спиртами сопровождается тепловым эффектом, поэтому растворы должны термостатироваться. Если измерения проводятся без термостата, необходимо выдержать приготовленные растворы при комнатной температуре.

Подготовить прибор Ребиндера. Пробирка 1 с исследуемой жидкостью плотно закрывается резиновой пробкой, в которую вставлен капилляр 2. Желательно использовать капилляры с внутренним диаметром кончика примерно 0,3–0,5 мм. Кончик капилляра должен касаться исследуемой жидкости, но не погружаться глубоко, так как в этом случае придётся вводить поправку на глубину погружения капилляра. Пробирка соединяется с манометром 3 и делительной воронкой 4, как это показано на рис. 6.9. Вся система герметизируется.

Порядок выполнения работы

Для создания перепада давления оказывается более удобно не повышать давление в капилляре, а понижать его в системе. Давление в капилляре при этом постоянно и равно атмосферному. Первое измерение проводят, заполняя прибор чистой бидистиллированной водой.

Плавно регулируя кран делительной воронки, следует добиться того, чтобы пузырьки проскакивали из капилляра в раствор с интервалом примерно 10 секунд. Измерение наибольшего давления, при котором проскакивает пузырёк, производится по манометру. Это давление соответствует наибольшей разности уровней жидкости в левом и правом коленях h .

По результатам опыта с чистой водой определяют постоянную прибора Ребиндера f . Значение σ для воды равно $72,76 \cdot 10^{-3}$ Н/м при 20°C и $71,95$ Н/м при 25°C . Если измерение проводится при другой температуре, значение σ для воды следует определить по табл. 6.1.

Далее последовательно заполняют пробирку I исследуемыми растворами, зная постоянную прибора f , определяют поверхностное натяжение растворов.

Обработка данных

Измерив зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов C , строят график зависимости σ от C (рис. 6.10).

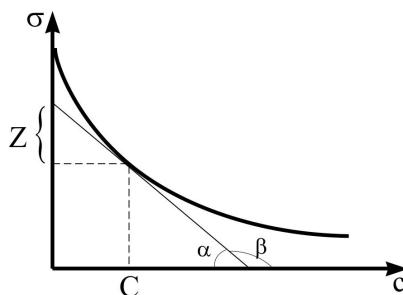


Рис. 6.10. Определение $\frac{d\sigma}{dC}$

Для вычисления величины адсорбции Γ по уравнению (6.13) необходимо найти производную $d\sigma/dC$. Графически это можно сделать, проводя касательные к полученной кривой до пересечения с осью ординат и прямые, параллельные оси абсцисс. Из рис. 6.10 видно, что

$$\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg}(\beta) = -\operatorname{tg}(180 - \beta) = -\operatorname{tg}(\alpha) = -\frac{Z}{C},$$

откуда

$$\Gamma_2 = -\frac{C}{RT} \left(-\frac{Z}{C} \right) = \frac{Z}{RT}.$$

Более простой, хотя и менее точный, метод заключается в вычислении конечных разностей величины поверхностного натяжения σ_1 и σ_2 , вычисленных при различных концентрациях C_1 и C_2 . Разности $\Delta\sigma$ и ΔC подставляют в уравнение Гиббса:

$$\Gamma \approx -\frac{C_{cp}}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}.$$

В качестве C_{cp} можно взять среднее арифметическое между C_1 и C_2 .

Далее следует оценить предельную ёмкость монослоя, считая что для плёнки ПАВ применимо уравнение Лэнгмюра (6.3). Перепишем уравнение Лэнгмюра в несколько видоизменённом виде:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (6.14)$$

где Γ_m – ёмкость монослоя. Γ здесь представляет собой уже не избыточное, как у Гиббса, а полное число молекул, адсорбированных в поверхностном слое. Однако для разбавленных растворов этой разницей можно пренебречь.

Линеаризовав уравнение (6.14) в виде

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m K} \frac{1}{C},$$

строят график зависимости $\left(\frac{1}{\Gamma}\right)$ от $\left(\frac{1}{C}\right)$, находят значение предельной ёмкости монослоя Γ_m (моль/м²) и константы равновесия K .

Определив величину Γ_m , можно легко рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой. Умножив Γ_m на число Авогадро N_A , получим число молекул, адсорбированных на единице площади. Величина, обратная найденной, является площадью поверхностного слоя, занимаемой одной молекулой адсорбированного вещества:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_m N_A}.$$

Отчёт о работе должен содержать: первичные данные и результаты измерения поверхностного натяжения водно-спиртовых

растворов, графики, полученные значения ёмкости монослоя и площади, занимаемой одной молекулой спирта.

6.2.2. Работа А-2. Изучение адсорбции органических кислот на твёрдом адсорбенте из водного раствора

В работе изучается адсорбция уксусной кислоты (или иной органической кислоты) из её водного раствора на поверхность силикагеля или активированного угля. Предполагается, что адсорбция достаточно велика и вызывает заметное изменение концентрации кислоты в растворе. В данном случае изотерму адсорбции Ленглюра (6.3), которая используется при обработке данных, можно переписать следующим образом:

$$\Theta = \frac{K \cdot (C/C_0)}{1 + K \cdot (C/C_0)}.$$

Здесь C_0 – это стандартная концентрация, равная 1 М. Если концентрация кислоты в растворе C также измеряется в моль/л, то C_0 иногда опускают и записывают изотерму Ленгмюра как

$$\Theta = \frac{X}{X_m} = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}.$$

Для расчётов можно преобразовать это уравнение к виду

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{KX_m} \cdot \frac{1}{C}.$$

Построив зависимость $1/X$ от $1/C$, можно найти максимальную адсорбцию X_m и константу равновесия K .

Цель работы – получить изотермы адсорбции уксусной кислоты на твёрдом адсорбенте (силикагель, активированный уголь). Расчёт константы равновесия K и удельной поверхности адсорбента.

Необходимое оборудование, посуда и реактивы

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- мерные колбы на 200 мл – 6 шт.;
- мерные колбы на 100 мл – 6 шт.;
- бюретка для титрования;
- готовый раствор 0,1 М NaOH для титрования;
- готовый исходный раствор уксусной кислоты;
- твёрдый адсорбент (SiO_2 или активированный уголь).

Порядок выполнения работы

1. Приготовить в мерных колбах на 200 мл шесть рабочих растворов уксусной кислоты с концентрациями 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,4 моль/л.
2. Уточнить концентрации приготовленных растворов титрованием NaOH (индикатор – фенолфталеин). Рекомендуемые объемы проб, отбираемых для титрования шести растворов, указанных в п. 1, составляют 25, 25, 10, 5, 5, 5 мл соответственно.
3. Заполнить шесть мерных колб на 100 мл рабочими растворами уксусной кислоты.
4. Внести в каждую колбу приблизительно по 1 г адсорбента (для увеличения удельной поверхности адсорбент рекомендуется растереть).
5. Встряхивать колбы с интервалом 1–2 мин в течение примерно 30 минут, затем дать отстояться.
6. Профильтровать суспензии, фильтраты оттитровать и определить остаточную концентрацию кислоты в растворах. Полученные данные занести в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Данные, полученные в ходе титрования

№	$V_{\text{пробы}}$	$V_{\text{р-па NaOH}}$, пошедший на титрование, мл		Концентрация к-ты в р-рах до и после адсорбции, моль/л		масса адсорбента m , г
		исходного раствора	раствора после адсорбции	в исходном растворе, $C_{\text{исх}}$	после адсорбции, $C_{\text{кон}}$	
1	25					
2	25					
3	10					
4	5					
5	5					
6	5					

Обработка полученных данных

Найти убыль концентрации кислоты в растворах $\Delta C = C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}$ в моль/л и величину адсорбции X в (г кислоты / г адсорбента). Данные занести в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Последовательность обработки полученных данных

№	ΔC , моль/л	X , г/г	$1/X$, г/г	Θ	$1/\Theta$	$C_{\text{кон}}$ моль/л	$1/C_{\text{кон}}$
1							
2							
3							
4							
5							
6							

Построить зависимость обратной величины адсорбции от обратной концентрации кислоты ($1/X$ от $1/C_{\text{кон}}$). Из графика определить X_m , рассчитать максимальную ёмкость монослоя Z_m . Найти константу равновесия K . Построить график зависимости Θ от $C_{\text{кон}}$.

Считая посадочную площадку молекулы уксусной кислоты равной $1/3 \text{ нм}^2$, рассчитать удельную поверхность адсорбента.

6.2.3. Работа А-3. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте

Для снятия изотермы полимолекулярной адсорбции статическим методом обычно используется вакуумная установка. Образец, охлаждаемый жидким азотом, сначала откачивают, а затем выдерживают в атмосфере газообразного азота при определённом давлении до установления равновесия. Величину адсорбции измеряют либо по увеличению массы образца, либо по убыли давления в установке. Проводят несколько опытов при различных равновесных давлениях азота. Однако такая методика достаточно трудоёмка и связана с работой на вакуумной установке.

Для изучения адсорбции паров воды можно прибегнуть к значительно более простому, хотя и более длительному, методу. Сущность его заключается в том, что берут серию идентичных образцов и набор эксикаторов, в каждом из которых поддерживается своё

давление паров воды (табл. 6.4). Образцы на несколько дней помещают в эксикаторы, а затем определяют величину адсорбции исходя из изменения массы образца.

Эта методика позволяет снять как адсорбционную, так и десорбционную ветви изотермы. Для получения адсорбционной ветви берётся хорошо высушенный образец, для десорбционной – насыщенный водой. Сравнение адсорбционной и десорбционной ветвей позволяет определить область капиллярно-конденсационного гистерезиса и оценить удельную поверхность образца.

Цель работы – получить изотермы полимолекулярной адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте и определить удельную поверхность адсорбента.

Необходимое оборудование, посуда и реактивы

Для выполнения лабораторной работы необходимы:

- пористый адсорбент (уголь, силикагель и т. д.);
- эксикаторы (7 шт.);
- пробирки Эппendorфа (13 шт.);
- набор неорганических солей;
- дистиллированная вода;
- сушильный шкаф;
- аналитические весы.

Итогом работы может являться:

- а) получение десорбционной ветви изотермы (используют n пробирок; выполняют операции 1–5, 7–9, 11–15);
- б) получение адсорбционной и десорбционной ветвей (используют $(2n - 1)$ пробирок; выполняют операции 1–15).

Порядок выполнения работы

1. Прокалить образец твёрдого адсорбента (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия) при температуре 200–250 °C в течение 2–3 часов.
2. Подготовить семь эксикаторов: шесть – с насыщенными растворами солей, обеспечивающими относительную влажность в диапазоне 5–90 %, и один эксикатор с дистиллированной водой.
3. Взвесить на аналитических весах пробирки Эппendorфа (далее – пробирки). Маркировать пробирки. Рекомендуемые варианты маркировки показаны в табл. 6.5. Результаты взвешивания занести в табл. 6.7 и 6.8.

4. Прокалённый сорбент через воронку засыпать в пробирки. Заполнять сорбентом $\approx 2/3$ объёма пробирки и закрывать сразу после заполнения. Охладить адсорбент до комнатной температуры.

5. Взвесить пробирки с образцами, полученные результаты занести в табл. 6.7 и 6.8.

6. Успех или неудача работы зависят от аккуратности выполнения следующих операций. Пробирки адсорбционной серии (6 шт.) поочерёдно открыть и поместить в эксикаторы с насыщенными растворами солей. При охлаждении в пробирках понижается давление, поэтому открывать их следует осторожно. Постучать пальцем по колпачку, убедиться, что на колпачке нет частичек сорбента, открывать очень медленно, иначе образец частично вылетит из пробирки и навеску придётся брать снова.

7. Пробирки десорбционной серии (7 шт.) поочередно осторожно открыть и поместить в эксикатор с дистиллированной водой.

8. Оставить образцы на неделю в защищённом от перепадов температуры месте.

9. Поочерёдно открыть эксикаторы, сразу после открывания очередного эксикатора закрывать находящиеся в нём пробирки. Взвесить все пробирки, результаты занести в табл. 6.4 и 6.5.

10. После взвешивания пробирок адсорбционной серии нужно вновь их открыть и поместить в те же эксикаторы.

11. Пробирки десорбционной серии после взвешивания открыть и поместить в эксикаторы с насыщенными растворами солей. При этом в первом эксикаторе должны оказаться пробирки СА-1 и СД-1, во втором – пробирки СА-2 и СД-2 и т. д. Важно не перепутать пробирки, поэтому ещё раз обратите внимание на маркировку – она должны быть нанесена крупно и чётко.

12. Оставить эксикаторы с образцами ещё на неделю. Через неделю открыть эксикаторы, закрыть пробирки и взвесить их.

Повторное взвешивание образцов адсорбционной серии необходимо для корректного сопоставления с данными десорбционной серии. Иначе данные этих серий с большой вероятностью будут относиться к различным температурам, поскольку термостатирование эксикаторов не используется для упрощения методики и опыт делается при комнатной температуре.

13. По изменению массы рассчитать адсорбцию воды в мг на грамм адсорбента и ммоль воды на грамм адсорбента. Построить

кривую зависимости адсорбции, выраженной в этих единицах, от относительной влажности. На одном графике нужно построить адсорбционную и десорбционную ветви изотермы.

14. Определить область капиллярно-конденсационного гистерезиса.

15. Исходя из плотности жидкой воды, по формулам (6.10)–(6.12) рассчитать посадочную площадку молекулы воды. Аппроксимировать десорбционную ветвь изотермы уравнением БЭТ и определить удельную поверхность адсорбента.

Таблица 6.4

Относительная влажность над насыщенными водными растворами солей

Соль	P/P_0 при 25 °C, %	Соль	P/P_0 при 25 °C, %
NaOH*H ₂ O	6,0	SrCl ₂ *6H ₂ O	71,9
LiBr*2H ₂ O	6,9	NaClO ₃	75
ZnBr ₂ *2H ₂ O	8,0	NaNO ₃	75,5
ZnCl ₂	10	NaCl	75,4
KOH*2H ₂ O	10,0	NaOAc*3H ₂ O	76
LiCl*H ₂ O	11 – 15	H ₂ C ₂ O ₄ *2H ₂ O	76
CaBr ₂ *6H ₂ O	17,6	Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O	78
LiI*3H ₂ O	19,4	NH ₄ Cl	79,3
KOAc	20	KBr	81,9
CaCl ₂ *6H ₂ O	31,0	(NH ₄) ₂ SO ₄	81
MgCl ₂ *6H ₂ O	32,9	KCl	84
NaI*2H ₂ O	39,7	Sr(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	85,0
Zn(NO ₃) ₂	42	KHSO ₄	86
K ₂ CO ₃ *2H ₂ O	43,5	K ₂ CrO ₄	88
KNO ₂	45	ZnSO ₄ *7H ₂ O	90
KSCN	47	BaCl ₂ *2H ₂ O	90,4
NaHSO ₄ *H ₂ O	52	CsI	91,4
Na ₂ Cr ₂ O ₇ *2H ₂ O	52	KNO ₃	93,2
Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	53,8	Na ₂ SO ₃ *7H ₂ O	95
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	53,6	Na ₂ HPO ₄ *12H ₂ O	95
NaBr*2H ₂ O	58	K ₂ SO ₄	97,4
NH ₄ NO ₃	65 – 67	Pb(NO ₃) ₂	98
KI	69,8	CuSO ₄ *5H ₂ O	98

Таблица 6.5

Рекомендуемые варианты маркировки образцов

Маркировка	Расшифровка
СА-1	Силикагель – Адсорбция – эксикатор 1
СА-2	Силикагель – Адсорбция – эксикатор 2
...	...
СД-1	Силикагель – Десорбция – эксикатор 1
...	...
УА-1	Уголь – Адсорбция – эксикатор 1
УА-2	Уголь – Адсорбция – эксикатор 2
...	...
УД-1	Уголь – Десорбция – эксикатор 1
...	...

Одной из целей работы является определение площади поверхности твёрдого адсорбента. Характерные значения $A_{уд}$ приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Удельная поверхность некоторых пористых тел

Наименование	$A_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$
Силикагели SiO_2	5–800
Активированные угли	300–1500
Супермикропористые углеродные наноструктурированные материалы (СУНМ)	до 2500
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20–500

Чтобы лучше «почувствовать», насколько велика внутренняя поверхность пористого тела, рассмотрим пример. Для силикагелей текстурные характеристики варьируются в следующем интервале:

удельная поверхность ($A_{уд}$) = 5–800 $\text{м}^2/\text{г}$,

объём пор $V_{пор} = 0,3\text{--}2,5 \text{ см}^3/\text{г}$,

средний радиус пор $r = 1\text{--}100 \text{ нм}$,

насыпной вес $\delta = 0,15\text{--}0,9 \text{ г}/\text{см}^3$.

Пусть для некоторого силикагеля $A_{уд} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$, а насыпной вес $\delta = 0,5 \text{ г}/\text{см}^3$. В этом случае объём занимаемый 1 г адсорбента равен 2 см^3 . Таким образом, в 2 мл объёма, занимаемого образцом, заключена поверхность, близкая по площади к баскетбольному полю.

Таблица 6.7

Результаты взвешивания образцов при построении адсорбционной кривой

Образец	1. Сухой образец Дата взвешивания “__” 20__			2. После адсорбции 7 суток Дата “__” 20__			3. После адсорбции 14 суток Дата “__” 20__	
	m_0	m_1	$m_2 = m_1 - m_0$	$m_3,$	$m_4 = m_3 - m_1$	m_5	$m_6 = m_5 - m_1$	
	Пробирка	Пробирка + адсорбент	Образец	Пробирка + адсорбент + вода	Вода	Пробирка + адсорбент + вода	Вода	
СА-1								
СА-2								

Таблица 6.8

Результаты взвешивания образцов при построении десорбционной кривой

Образец	1. Сухой образец Дата взвешивания “__” 20__			2. После насыщения 7 суток Дата “__” 20__			3. После десорбции 7 суток Дата “__” 20__	
	m_0	m_1	$m_2 = m_1 - m_0$	$m_3,$	$m_4 = m_3 - m_1$	m_5	$m_6 = m_5 - m_1$	
	Пробирка	Пробирка + адсорбент	Образец	Пробирка + адсорбент + вода	Вода	Пробирка + адсорбент + вода	Вода	
СД-1								
СД-2								

6.2.4. Работа А-4. Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом

Газовая хроматография – быстрый, точный и высокочувствительный метод, широко используемый в самых разнообразных областях физической химии. В данной работе представлен способ определения такой важной величины, как теплота адсорбции.

Рассмотрим типичный вид хроматограммы (рис. 6.11).

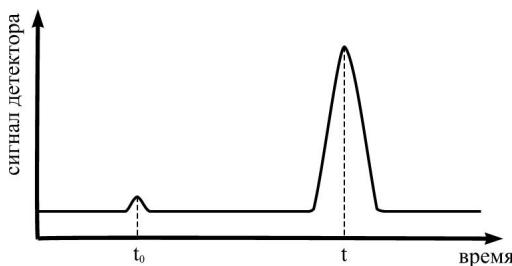


Рис. 6.11. Типичный вид хроматограммы

Момент ввода пробы в колонку принимаем за ноль отсчёта, t_0 – время выхода из колонки несорбирующегося газа, t – время выхода исследуемого вещества. Время, протекающее с момента ввода пробы в колонку до момента появления максимума пика какого-либо из компонентов, называется *временем удерживания* и служит важной характеристикой вещества при хроматографическом анализе. Время удерживания несорбирующегося газа t_0 равно времени прохождения через колонку порции газа-носителя. Оно зависит только от объёмной скорости газа-носителя U и свободного объёма в колонке V :

$$t_0 = \frac{V}{U}.$$

Время t_0 всегда меньше времени t , так как движение исследуемого вещества тормозится его адсорбцией. Рассмотрим процесс продвижения фракции исследуемого вещества по хроматографической колонке. Будем считать, что молекулы, находящиеся в газовой фазе и адсорбированном слое, достаточно быстро обмениваются между собой.



Рис. 6.12. Вещество в газовой фазе и вещество в адсорбированном слое находятся в равновесии и передвигаются по колонке как единая зона или фракция. U – объёмная скорость газа-носителя

На рис. 6.12 схематично изображены подвижная (газовая) фаза и неподвижная фаза (адсорбент, например, полисорб). Примем два допущения:

- 1) находясь в адсорбированном состоянии на поверхности неподвижной фазы, молекулы исследуемого вещества не передвигаются вдоль колонки;
- 2) находясь в газовой фазе, они перемещаются со скоростью газа-носителя.

Время удерживания t , за которое молекула исследуемого вещества проходит хроматографическую колонку, складывается из времени её пребывания в подвижной газовой фазе τ_g и неподвижной фазе τ_h :

$$t = \tau_g + \tau_h .$$

Понятно, что время τ_g при справедливости допущения 2 равно времени удерживания газа-носителя t_0 . Вычтя время удерживания газа-носителя из времени удерживания исследуемого вещества, получаем *исправленное время удерживания* t_R , которое совпадает со временем пребывания молекул вещества в неподвижной фазе:

$$t - \tau_g = \tau_h + \tau_g - \tau_g = \tau_h = t_R .$$

Вероятность того, что молекула исследуемого вещества находится в газовой фазе, равна

$$W_g = \frac{\tau_g}{\tau_g + \tau_h} = \frac{1}{1 + \tau_h / \tau_g} ,$$

с другой стороны,

$$W_r = \frac{N_r}{N_r + N_h} = \frac{1}{1 + N_h / N_r},$$

где N_r и N_h – число молекул исследуемого вещества в газовой и неподвижной фазах соответственно. Таким образом,

$$\frac{\tau_h}{\tau_r} = \frac{t_R}{t_0} = \frac{N_h}{N_r} = K_N.$$

Мы учли, что $\tau_h = t_R$, $\tau_r = t_0$, а отношение N_h / N_r равно константе равновесия K_N .

Поскольку температурная зависимость времени удерживания несорбирующегося газа невелика и определяется только его расширением при росте температуры, можно считать t_0 приблизительно постоянной величиной. В таком случае получается, что, исследуя температурную зависимость исправленного времени удерживания, можно найти тепловой эффект адсорбции:

$$\ln(t_R) = \ln(t_0) + \ln(K_N) = \ln(t_0) - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Величина ΔH^0 находится по наклону прямой, построенной в координатах $\ln(t_R) - 1000/T$.

Для более точных расчётов следует учитывать несколько поправок. Формула для расчёта истинного удерживаемого объёма v выглядит следующим образом:

$$v = t_R U_{out} f_1 f_2 f_3 = t_R U_{out} \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_{in}/P_{out})^2 - 1}{(P_{in}/P_{out})^3 - 1} \cdot \frac{T_{col}}{T_{room}} \cdot \frac{P_{out} - P_{H_2O}}{P_{out}}.$$

Поправка f_1 учитывает разницу давлений на входе и выходе колонки, поправка f_2 учитывает различие температур колонки и измерителя расхода газа, поправку f_3 нужно вводить, если для измерения расхода газа используется мыльно-плёночный измеритель. Эти поправки в большей степени влияют на измеренные значения энтропии адсорбции и в меньшей степени – на значение энтальпии адсорбции.

Цель работы – определить теплоту адсорбции этанола или иного спирта по указанию преподавателя на адсорбенте полисорб-1.

Устройство установки

В данной работе используется модифицированный хроматограф «ЛХМ-8мд». Установка состоит из следующих основных узлов и систем:

- блок дозировки газа-носителя (гелий);
- система дозировки паров спирта;
- 6-ходовой кран-дозатор для ввода пробы;
- основной аналитический блок хроматографа, включающий колонки, детектор и воздушный термостат;
- блок управления и питания детектора;
- система сбора данных на основе персонального компьютера.

Система дозировки газа-носителя состоит из баллона с гелием, редуктора и штатного механического регулятора расхода газа.

Система дозировки паров спирта, которая используется в работе, выполнена на основе сатуратора. Газ пробулькивает через ампулу со спиртом, которая выдерживается при комнатной температуре. Пары этанола или другого спирта в токе газа поступают на 6-ходовой кран-дозатор.

Система хроматографического анализа выполнена на базе модифицированного хроматографа «ЛХМ-8мд». Управление хроматографом производится вручную, а запись и обработка хроматограммы осуществляется с помощью ПК.

Система сбора данных работает под управлением компьютерной программы Himlab-3. С её работой можно познакомиться, просмотрев видеофильм, имеющийся на компьютере, который входит в состав установки.

Включение установки

(включение и выключение установки выполняет лаборант)

Открыть баллон с гелием, установить давление 4 атм. Мыльно-плёночным измерителем проверить наличие расхода газа через колонки.

Включить сетевой тумблер под крышкой основного аналитического блока. Установить температуру испарителя 125 °C и требуемую температуру колонок (не выше 150 °C). Установить ток детектора 100 ма. Через 30 минут установить расход газа-носителя 30 мл/мин;

Включить компьютер и два блока связи с хроматографом. Открыть программу Himlab с рабочего стола. Задать: «Период» – 25, «Кран» – 0, через 20 мин установить «Ноль».

Студенты начинают работу, когда установка уже включена.

Начало опыта

1. Установить «Ноль» для регистрации хроматограммы. Для этого в окне программы нажать кнопку «Ноль», появится окно, имитирующее шкалу стрелочного прибора и стрелку. Ручками «Грубо» и «Точно» на блоке управления вывести стрелку приблизительно в среднее положение. Чтобы хроматограмма правильно регистрировалась и обрабатывалась, достаточно, чтобы стрелка была в пределах шкалы. Закрыть окно. После нажатия кнопки «Пол» (получить), можно посмотреть заданное значение.

2. Поставить б-ходовой кран в положение «Отбор пробы» не менее чем на 30 с.

3. В окне программы нажать кнопку «Анализ». Символ кнопки на экране начнёт пульсировать.

4. Быстрым движением перевести б-ходовой кран в положение «Ввод» и одновременно нажать кнопку начала записи хроматограммы (чёрная кнопка на отдельном маленьком блоке – сиреневой коробочке). Начинается запись хроматограммы. Пик со временем удерживания 10–15 с отвечает выходу несорбирующегося газа (t_0), второй пик – это вода, которая обычно присутствует в спиртах, третий пик – спирт.

5. Для остановки записи хроматограммы нажать кнопку «Стоп».

6. После остановки происходит автоматическая обработка хроматограммы, появляются три колонки цифр: номер пика, время удерживания и площадь пика. Записать время удерживания спирта и t_0 .

7. Повторить опыт при заданной температуре три раза.

8. Изменить температуру колонок, через 10 мин установить расход газа через колонки 30 мл/мин, установить «Ноль» и продолжать опыт при выбранной температуре.

9. Провести опыты при 3–5 температурах.

Обработка результатов

Полученные данные занести в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Данные для расчёта стандартной энталпии адсорбции

$T, \text{ К}$	$1000/T$	t	t_R	$\ln(t_R)$

По данным табл. 6.9 построить график зависимости $\ln(t_R)$ от $1000/T$ и найти стандартную энталпию адсорбции.

Допускается сохранять хроматограммы в электронном виде, без распечатки на бумаге.

6.3. Контрольные вопросы

- Основные понятия и определения: адсорбент, адсорбат, адсорбтив, удельная поверхность, изотерма адсорбции, поверхностное натяжение.
- Изотерма адсорбции Гиббса.
- Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Основные допущения, вывод уравнения изотермы.
- Изотерма адсорбции БЭТ. Основные допущения. Поясните вывод уравнения изотермы.
- Ёмкость монослоя: назовите порядок величины.

Вопросы к работе А-1

- Прибор Ребиндера для измерения поверхностного натяжения.
- Оцените диаметр капилляра, который необходимо использовать в приборе Ребиндера при измерении σ воды.
- Порядок проведения измерений.
- Построение изотермы Гиббса.

Вопросы к работам А-2 и А-3

- Подготовка адсорбента для проведения опыта
- Порядок действий при проведении измерений.
- Оцените величину монослойной адсорбции для молекул азота исходя из плотности жидкого азота.

Вопросы к работе А-4

- Газовая хроматография, устройство хроматографа.
- Устройство установки.
- Время удерживания, связь времени удерживания и теплоты адсорбции.

4. Порядок проведения измерений и сохранения результатов измерений.
5. Какая величина рассчитывается вами: $\Delta H_{\text{адс}}^0$ или $\Delta H_{\text{адс}}$? Чем они отличаются?
6. Поясните знак рассчитанной вами стандартной энталпии адсорбции.

Библиографический список к работам А-1–А-4

Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979.

Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высш. шк., 1973.

Вяхирев Д. А., Шущунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1975.

Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984.

Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.

Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.

Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. М.: Наука, 2006.

Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.

Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.

Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю. С. Никитина, Р. С. Петровой. М.: МГУ, 1990.

Broul et al. Solubility of Inorganic Two-Component Systems // Elsevier. N. Y., 1981.

Ralph T. Y. Adsorbents: fundamentals and applications: John Wiley & Sons. Inc., 2003.

7. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

7.1. Газовая хроматография

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) – один из основных способов исследования состава смесей. Современные приборы позволяют за 20–30 мин выполнить качественный и количественный анализ сложных смесей, например, моторных топлив. Простые анализы могут выполняться за 1–2 мин. В практикуме по аналитической химии студенты факультета естественных наук имеют возможность детально ознакомиться с методом ГЖХ. Нижеследующее короткое описание принципов хроматографии и конструкции хроматографа достаточно для выполнения предлагаемых лабораторных работ.

Хроматографический анализ был разработан в России в 1903 г. М. Цветом, который показал, что при пропускании смеси пигментов зелёного листа через слой бесцветного сорбента отдельные вещества располагаются в виде нескольких окрашенных зон. Полученный таким образом послойно окрашенный столбик сорбента Цвет назвал хроматограммой. Аналогичный способ разделения смесей существует и сейчас под названием «тонкослойная хроматография». В этом способе анализа используется различная адсорбционная способность разделяемых веществ. Вплоть до 40-х гг. хроматография имела ограниченное применение. В 1941 г. Мартин и Синг предложили метод распределительной хроматографии, основанный на различной растворимости компонентов разделяемой смеси в неподвижной жидкой фазе. Бурный прогресс метода начался в 50-е годы XX в., после открытия Мартином и Джеймсом газожидкостной хроматографии (подвижная фаза – газ, неподвижная – жидкость) и появления хроматографов промышленного производства.

Основными элементами газового хроматографа являются: узел ввода пробы, колонка и детектор. Кроме этого, имеются регуляторы температуры колонок и детектора и регуляторы потока используемых газов, блок питания детектора, а также регистратор: самописец или компьютер.

Для ввода в хроматограф смеси газов или паров используют кран-дозатор, выполненный на основе 6-ходового крана (рис. 7.1).

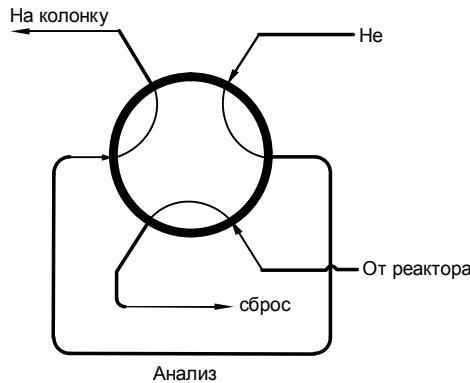
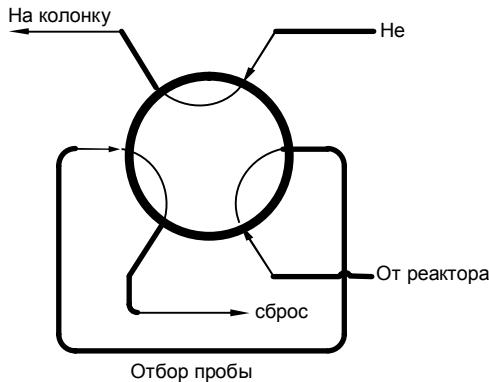


Рис. 7.1. Схема крана-дозатора на основе 6-ходового крана

В момент поворота внутренней подвижной части крана из положения «отбор пробы» в положение «анализ» содержимое дозирующей петли вводится в хроматографическую колонку. Пробы жидкостей обычно вводят в хроматограф при помощи специального шприца, прокалывая резиновую мембрану в инжекторе, который находится непосредственно перед колонкой.

Насадочная колонка представляет собой стальной капилляр диаметром 4 мм и длиной 1–3 м. Она заполнена мелкими гранулами инертного материала, на поверхность которых нанесена неподвижная жидкая фаза. Колонка термостатируется при температуре выше точки плавления неподвижной фазы, через колонку движется

газ-носитель. В данной работе используется гелий, подаваемый со скоростью 30 мл/мин. Попадая в колонку и перемещаясь по ней в токе газа-носителя, разделяемые вещества распределяются между неподвижной фазой и газом-носителем, образуя зоны (фракции), размеры которых малы по сравнению с длиной колонки. Предполагается, что равновесие между веществом в подвижной и неподвижной фазе устанавливается очень быстро. Ясно, что скорость продвижения по колонке несорбирующегося вещества равна скорости движения газа-носителя. Скорость продвижения по колонке частично сорбирующегося вещества примерно равна произведению скорости газа-носителя на долю вещества в подвижной фазе. Поэтому время прохождения различных веществ через колонку неодинаково.

После разделения на колонке отдельные фракции смеси попадают в детектор, который выдаёт электрический сигнал, связанный с количеством вещества. В данной работе используется хроматограф, снабжённый детектором по теплопроводности (ДТП), или катарометром. Чувствительным элементом катарометра является тонкая нить или спираль, обдуваемая газом-носителем и нагреваемая электрическим током (в данной работе 100 ма). Электрическое сопротивление нити в ячейке детектора зависит от температуры, которая, в свою очередь, зависит от теплопроводности окружающего газа, изменяющейся, когда в потоке газа-носителя на выходе колонки появляется одна из фракций смеси. В качестве газа-носителя удобно брать гелий, поскольку его теплопроводность существенно выше, чем теплопроводность других газов и паров. За счёт этого обеспечивается высокая чувствительность практически ко всем детектируемым веществам, за исключением водорода. По техническим причинам обычно используют два потока гелия (рабочий и вспомогательный) и детектор с четырьмя ячейками, которые включаются по схеме электрического «моста». Температуры детектора и инжектора обычно устанавливают не ниже температуры колонки. Другим широко используемым детектором является пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Для его работы нужны два дополнительных газа: воздух и водород. Чувствительность ДИП выше, чем ДТП, но сильно зависит от определяемого вещества.

7.2. Химическое равновесие. Константа равновесия

Уравнение химической реакции можно записать в общем виде:

$$\sum_i v_i A_i = 0,$$

где A_i – реагенты, v_i – стехиометрические коэффициенты. Для исходных веществ v_i отрицательны, для продуктов v_i положительны. В состоянии равновесия алгебраическая сумма химических потенциалов реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов равна нулю:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0.$$

Для реакции между идеальными газами зависимость химических потенциалов от давления имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(P_i/P_0),$$

где P_0 – давление, соответствующее стандартному состоянию, т. е. 1 атм, или 10^5 Па. Таким образом, условие равновесия для смеси реагирующих идеальных газов можно записать так:

$$\sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i \ln(P_i/P_0) = 0,$$

или

$$\frac{1}{RT} \sum_i v_i \mu_i^0 + \ln \prod_i (P_i/P_0)^{v_i} = 0.$$

Вводя обозначения для стандартного изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^0 = \sum_i v_i \mu_i^0$ и $K_P = \prod_i (P_i/P_0)^{v_i}$, для константы равновесия химической реакции можно получить известное соотношение:

$$\ln K_P = -\Delta_r G^0 / RT. \quad (7.1)$$

Отсюда видно, что расчёт константы равновесия сводится к вычислению $\Delta_r G^0$. Если температура равна 298 К, то расчёт тривиален. При иной температуре $\Delta_r G^0$ можно найти двумя способами. Можно рассчитать $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$, используя уравнение Кирхгофа и соответствующее уравнение для зависимости энтропии реагентов от температуры, а затем найти $\Delta_r G^0$. Другой способ – применить метод Тёмкина – Шварцмана, т. е. использовать соотношение

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 - T \cdot (\Delta_r a \cdot M_0 + \Delta_r b \cdot M_1 + \Delta_r c \cdot M_2 + \Delta_r c' \cdot M_{-2}).$$

Здесь $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$ и $\Delta_r c'$ – алгебраические суммы соответствующих величин с учётом стехиометрических коэффициентов, а величины M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} берутся из справочника.

Рассмотрим более подробно зависимость константы равновесия от температуры. Дифференцируя соотношение (7.1) по температуре при $P = \text{const}$ и учитывая, что

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0, \quad (7.2)$$

легко получить уравнение

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2},$$

называемое изобарой химической реакции, или изобарой Вант – Гоффа. Стандартное изменение энталпии в химической реакции $\Delta_r H^0$ зависит от температуры. Эта зависимость определяется уравнением Кирхгоффа:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT, \quad (7.3)$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ – тепловой эффект реакции при $T = 298$ К, а $\Delta_r C_P$ – алгебраическая сумма теплоемкостей реагентов, взятая с учётом стехиометрических коэффициентов. Поскольку зависимость теплоемкости от температуры принято описывать полиномом, то $\Delta_r C_P$ можно рассчитать по справочным данным:

$$\Delta_r C_P = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \Delta_r c' \cdot T^{-2}.$$

Стандартное изменение энтропии в химической реакции при температуре T рассчитывается аналогично:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT. \quad (7.4)$$

Подставляя выражения (7.3) и (7.4) в формулу (7.2), находим значение стандартного изменения свободной энергии Гиббса в химической реакции:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT. \quad (7.5)$$

Ясно, что зависимость $\Delta_r G_T^0$ от температуры может быть представлена в виде, совпадающем с уравнением Тёмкина – Шварцмана, в котором коэффициенты M_i зависят только от температуры:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 - T \cdot (\Delta_r a \cdot M_0 + \Delta_r b \cdot M_1 + \Delta_r c \cdot M_2 + \Delta_r c' \cdot M_{-2}). \quad (7.6)$$

Получим для примера явное выражение для коэффициента M_0 . Вычисление интегралов, содержащих $\Delta_r a$ в выражении (7.5), даёт следующий вклад в $\Delta_r G_T^0$:

$$\Delta_r a \cdot (T - 298) - \Delta_r a \cdot T \cdot \ln(T/298) = -T \cdot \Delta_r a [-(T - 298)/T + \ln(T/298)]. \quad (7.7)$$

Сравнивая (7.6) и (7.7), видим, что

$$M_0 = [-(T - 298)/T + \ln(T/298)].$$

Остальные коэффициенты M_i также легко вычисляются.

Время, за которое термодинамическая система достигает равновесия, теоретически является бесконечным, но с практической точки зрения при проведении исследований оно определяется точностью измерения концентраций или парциальных давлений и может быть очень небольшим. Обычно по ходу опыта измеряют концентрации реагентов, и после того, как они перестают изменяться, полагают, что равновесие в системе достигнуто.

При проведении реакции в проточном реакторе критерием установления равновесия является постоянство состава реакционной смеси на выходе из реактора при изменении скорости потока реакционной смеси, т. е. при изменении времени пребывания реакционной смеси в зоне реакции. Проточный реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что можно пренебречь изменением состава реакционной смеси, проходящей через реактор, за счёт перемешивания. Это позволяет рассматривать каждую порцию смеси, протекающую через реактор, как закрытую систему.

7.3. Каталитическое дегидрирование спиртов

Дегидрирование спиртов в альдегиды или кетоны является широко известным промышленным процессом, который имеет важное практическое значение при получении веществ, использующихся в косметической и фармацевтической отраслях. Дегидрирование изопропанола – это один из методов получения ацетона. Ацетон является сырьём для синтеза кетена, а последний – уксусного ангидрида. Из ацетона получают метилизобутилкетон и другие вещества. Один из ценных продуктов переработки ацетона – бифенол А, который является, в свою очередь, сырьём для производства поликарбонатов, полиуретанов и эпоксидных смол. Кроме

того, дегидрирование изопропанола – очень удобный модельный процесс для изучения термодинамики и кинетики обратимой реакции.

Превращение изопропанола может происходить в трёх направлениях: 1) дегидрирование с образованием ацетона; 2) дегидратация с образованием пропилена; 3) дегидратация с образованием дизопропилового эфира. Обычно считается, что дегидрирование изопропанола происходит на сильных основных центрах, но некоторые исследователи полагают, что процесс катализируется комбинацией кислотных и основных центров, или редокс-центраторами, и происходит по концертному механизму. Хорошо известно, что реакция дегидратации катализируется кислотными центрами.

Медьсодержащие катализаторы представляют большой интерес для реакции дегидрирования, поскольку, кроме особенностей окислительно-восстановительных свойств, имеют высокую селективность и сравнительно недороги. Обычно для этих реакций требуются катализаторы с высоким содержанием меди. Самым известным катализатором является хромит меди со структурой типа шпинели, содержащий 30–50 вес.% меди. В последнее время существуют строгие ограничения на содержание шестивалентного хрома, присутствия которого нельзя избежать при низкотемпературной (350–400 °C) термообработке на воздухе катализаторной массы, поэтому многие исследователи заняты поиском медьсодержащих катализаторов другого состава, которые не представляли бы опасности для окружающей среды.

В предлагаемой лабораторной работе альтернативой хромиту меди (СС) является медно-кремниевый оксидный катализатор (CS). Получают оксидные катализаторы методом термической обработки совместных гидроксосоединений. В случае катализатора СС предшественником является гидроксокарбонат меди-хрома со структурой типа стихнита, в случае катализатора CS – гидроксосиликат меди. Некоторые характеристики этих катализаторов приведены в табл. 7.1.

Катализаторы первоначально находятся в оксидном состоянии, предварительно прокалённые в токе сухого аргона (СС) и воздуха (CS) при 350 и 450 °C соответственно.

Таблица 7.1

Характеристики медьсодержащих катализаторов

Образец	Весовая доля Cu	Фазовый состав до активации	Фазовый состав после активации	Размер частиц Cu ⁰ , нм	S _{уд} Cu ⁰ , м ² /г
Хромит меди (СС)	0,27	Шпинель CuCr ₂ O ₄	Cu ⁰ /CuCr ₂ O ₄	10–15	7
Меднокремниевый (CS)	0,45	Хризоколла*	Cu ⁰ /SiO ₂	3–8	24

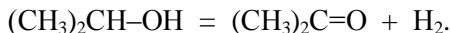
*Хризоколла – гидроксосиликат меди типа минерала хризоколлы Cu₄H₄[Si₄O₁₀](OH)₈·nH₂O, представляет собой студенистый рентгеноморфный осадок вплоть до 700 °C.

Катализатор перед использованием в реакции требует восстановительной активации в водороде или в водородсодержащем газе. Температуру активации определяют на основании результатов дифференциального термического анализа (ДТА) в водороде. Максимум экзотермического эффекта, соответствующего восстановлению ионов меди из хромита меди, находится при 200 °C, для восстановления меди из хризоколлы – при 185–190 °C. Полное завершение взаимодействия с водородом происходит в области 300 °C для обоих образцов. Активацию катализаторов в водородсодержащем газе необходимо проводить при температуре 300 °C в течение двух часов. Поскольку восстановление ионов меди водородом – процесс экзотермический, то во избежание локальных перегревов подъём температуры необходимо проводить с небольшой скоростью, не более 2 град/мин.

7.4. Лабораторные работы

7.4.1. Работа ГХ-1. Определение константы равновесия реакции дегидрирования изопропанола

Реакция дегидрирования изопропанола на медно-хромовом или медно-кремниевом катализаторе исследуется при температурах 130, 120 и 110 °C или иных по указанию преподавателя:



В этой области температур отчётливо проявляется обратимость реакции.

Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{P_{aq} \cdot P_{H_2}}{P_{cn} \cdot P_0} = \frac{P_{aq} \cdot (P_{aq} + P_{H_2}^0)}{P_{cn} \cdot P_0}, \quad (7.8)$$

где P_{aq} и P_{cn} – давление паров ацетона и спирта в смеси продуктов реакции; $P_{H_2}^0$ и P_{H_2} – давление водорода в ИРС и СПР, P_0 – давление, соответствующее стандартному состоянию, т. е. 1 атм. Для упрощения расчётов можно считать, что концентрация спирта и ацетона в ИРС и СПР пропорциональна площади хроматографических пиков, различием калибровочных коэффициентов для ацетона и изопропанола можно пренебречь, так как они близки.

Целью лабораторной работы является определение константы равновесия K_p при трёх температурах в указанном преподавателем диапазоне; определение $\Delta_r H^0$ реакции; расчёт $\Delta_r H^0$ и K_p по справочным данным.

Для выполнения курсовой работы можно рекомендовать: определение зависимости константы равновесия от температуры и определение $\Delta_r H^0$ реакции; сопоставление констант равновесия, определённых при проведении реакции в прямом и обратном направлениях. В последнем случае реагентами являются пары ацетона и смесь водород + гелий.

Устройство установки

В данной работе используется современная каталитическая установка, изготовленная новосибирской фирмой «Кварт», которая может работать в ручном или автоматическом режиме. Установка состоит из следующих основных узлов и систем (рис. 7.2):

- система дозировки газа (гелий или 10 % водорода в гелии);
- система дозировки паров жидкости (паров изопропанола);
- блок реактора;
- система хроматографического анализа;
- система коммуникаций и термошкаф;
- система управления и сбора данных на основе ПК.

Система дозировки газа, который необходим для транспорта паров изопропанола, состоит из баллона с гелием или со смесью 10 % водорода в гелии, редуктора и регулятора расхода газа, в качестве которого используется mass-flow-controller (MFC). По-русски это устройство называют так же: масс-флюу-контроллер. MFC управляет от ПК, его схема приведена на рис. 7.3.

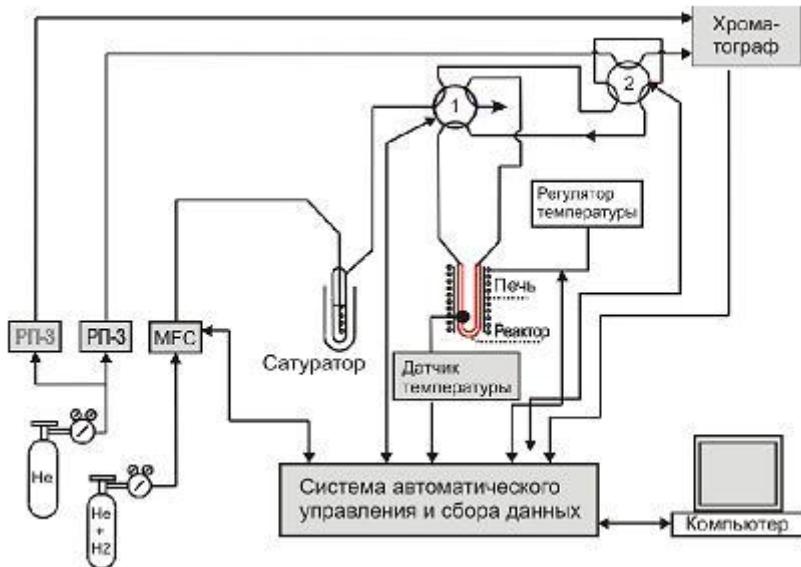


Рис. 7.2. Схема катализитической установки

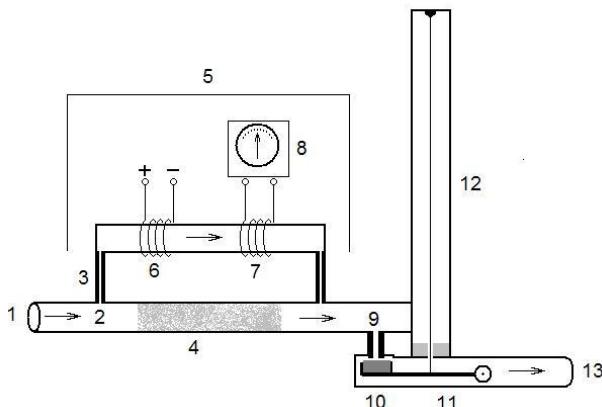


Рис. 7.3. Принципиальная схема MFC: 1 – вход газа; 2 – делитель потока; 3 – капилляр; 4 – пневматическое сопротивление; 5 – измеритель расхода, через который идёт небольшая часть газа; 6 – нагревательная катушка; 7 – катушка; 8 – измеритель электрического сопротивления; 9 – сопло; 10 – резиновый диск; 11 – рычаг; 12 – нагреваемая нить; 13 – выход газа

Принцип измерения расхода газа основан на переносе тепла потоком газа от катушки 6 к катушке 7 и измерении сопротивления

катушки 7. Регулировка объёмной скорости газа обеспечивается изменением температуры нити 12. В исходном состоянии нить холодная, резиновый диск 10 плотно прижат к соплу 9 и газ через MFC не проходит. При нагреве нить удлиняется. Газ начинает проходить через сопло, скорость его потока определяется температурой нити. Расход газа задаётся из программы управления установкой. При использовании MFC нужно учесть, что этот регулятор требует предварительной калибровки, которая будет различной для разных газов.

Система дозировки паров жидкости, использующаяся в работе, выполнена на основе сатуратора. Газ после MFC барботируется через изопропанол, затем проходит холодильник, который поддерживается при постоянной температуре 0 °C. Пары изопропанола в токе газа поступают в реактор.

Блок реактора состоит из проточного реактора идеального вытеснения и печи с принудительной циркуляцией воздуха. Печь связана с регулятором температуры, который может управляться вручную или от компьютера. Температура измеряется термопарой.

Система хроматографического анализа выполнена на базе модифицированного хроматографа «ЛХМ-8Мд». Управление хроматографом производится вручную, а ввод пробы, запись и обработка хроматограммы осуществляются с помощью ПК.

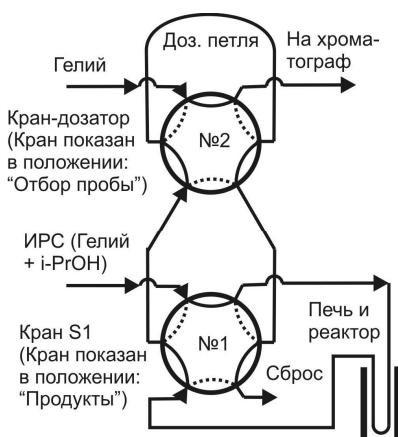


Рис. 7.4. Система кранов

Система коммуникаций состоит из двух 6-портовых (6-ходовых) кранов. Кран 1 (S1) позволяет выбрать объект анализа: исходная реакционная смесь (ИРС) или смесь продуктов реакции (СПР). Кран 2 является краном-дозатором и служит для ввода пробы в хроматограф. Система коммуникаций управляет от компьютера и размещена в термошкафу, который имеет собственный регулятор температуры, не связанный с компьютером. Для большей

наглядности система двух 6-портовых кранов выделена из схемы установки и показана отдельно на рис. 7.4. Обратите внимание, что дозирующая петля присоединена к противолежащим портам крана 2. Подобно этому капилляры, соединяющие кран 2 с краном 1, также подсоединены к противолежащим портам крана 1, т. е. в обоих случаях используется принцип крана-дозатора.

Система управления и сбора данных работает под управлением компьютерной программы Himlab-3. Перед началом работы следует посмотреть видеофильм, размещённый на компьютере в лаборатории и прилагаемый к пособию, в котором подробно объяснён порядок обращения с установкой и порядок работы с программой.

Включение установки (выполняет персонал кафедры)

1. Отключить тумблер «Питание детектора» на хроматографе.
2. Выкрутить (закрыть) редукторы.
3. Открыть вентиль на баллоне с гелием, редуктором установить давление 3 атм.
4. Открыть вентиль на баллоне с реакционной смесью (10 % водорода в гелии), установить давление 3 атм.
5. Включить электрический щиток.
6. Включить компьютер и блоки установки (не включать силовую часть регулятора температуры РПН-4).
7. Закрыть теплоизолирующую крышку внутри термошкафа.
8. Включить хроматограф (не включать «Питание детектора»).
9. Проверить наличие и расход газа-носителя хроматографа.
10. Открыть программу HimLab3 на компьютере.
11. В окнах программы установить следующие параметры:
 - в окне «Не, Уставка» – 1,0 мл/с, «Способ» – линейно;
 - в окне «Т реактора» – 20 °C, «Способ» – скачком,
 - в окне «Автоопрос» – 25 (соответствует 0,5 с), действие – включить;
 - в окне «Wax»: период – 25, кран – 10 (т. е. 10 с в положении «ввод»).
12. Проверить уровень спирта и загрузить лёд в дьюар в сатураторе.
13. Через 10 минут:
 - включить силовой блок РПН-4;
 - задать температуру реактора 130 °C (скачком);

- поставить кран на сатураторе в положение «Через»;
 - проверить расход газа-носителя хроматографа (30 мл/мин);
 - включить «Питание детектора».
14. Через 30 мин проверить положение нулевой линии на хроматограмме. В окне «Ноль» задать значение 90 и нажать кнопку «Уст.» (установить).

Выключение установки (выполняет персонал кафедры):

1. Задать: температура реактора – 0 °C, «Способ» – скачком.
2. Закрыть подачу спирта (кран – в положение «Мимо»).
3. Задать: расход гелия – 1,0 мл/с; «Способ» – линейно.
4. Отключить питание детектора.

После охлаждения реактора:

1. Закрыть программу HimLab-3.
2. Выкрутить редукторы.
3. Закрыть вентили на баллонах.
4. Выключить компьютер и сетевой фильтр.
5. Выключить всё, в том числе электрический щиток.

Порядок работы

Студенты начинают работу, когда установка уже включена.

Основная часть измерений выполняется при работе установки под управлением программы-таймера, однако в начале работы рекомендуется записать несколько хроматограмм вручную. Для этого:

- визуально проверить наличие расхода газовой смеси (в сатураторе с изопропанолом должны быть видны пузырьки);
- измерить расход газовой смеси с помощью пенника и сопоставить со значениями в окнах программы Himlab. Начальный расход смеси – 1,0 мл/с;
- проверить положение нулевой линии на хроматограмме. Нажать кнопку «Ноль» – появится окошко, имитирующее шкалу стрелочного прибора, стрелка должна быть примерно в середине шкалы;
- проконтролировать температуру реактора; начальная температура – 130 °C;
- задать положение крана 1: «Исходная смесь». Поле для управления краном 1, обозначенное «S1», находится в главном окне программы, справа от кнопки «Wax». Нужно щёлкнуть по полю «S1» и выбрать положение крана «Вверх»;

- запустить запись хроматограммы, через 120 сек остановить запись, последний пик соответствует изопропанолу;
- задать положение крана 1: «Вниз», «Продукты»;
- запустить запись хроматограммы, через 120 сек остановить запись; последние два пика соответствуют ацетону и изопропанолу;
- перед началом записи под управлением программы-таймера ещё раз проконтролировать положение нулевой линии на хроматограмме.

Проведение опыта под управлением программы-таймера показано в видеофильме. Чтобы провести опыт при температуре реактора 130 °C, необходимо выполнить следующие действия.

1. В основном окне программы нажать «Файл», «Запустить программу». Выбрать программу 130.tmr, нажать «Открыть», посмотреть текст программы. В поле «Идентификатор» написать номер группы, фамилию и температуру опыта. Для запуска программы-таймера нажать «OK».

2. Программа выполняет регистрацию и запись хроматограмм ИРС и СПР при заданной температуре и нескольких значениях потока ИРС. Результаты сохраняются в папке «C:\data 2013 therm» или аналогичной. Посмотреть их можно из программы Himlab. В используемой третьей версии этой программы просмотр данных возможен только после завершения работы программы-таймера.

3. Для просмотра данных нужно нажать «Выбор» и выбрать из списка текущий опыт (он последний в списке). В поле справа появится список хроматограмм, которые были записаны в данном опыте. Если выбрать одну из хроматограмм, то ниже появляются её параметры, в том числе площади пиков. Во многих случаях этого достаточно и саму хроматограмму можно не открывать.

4. Для начала работы по оформлению отчёта по работе необходимо выписать результаты каждого опыта: температуру реактора, расход газа, площади пиков изопропанола в исходной смеси и продуктах, а также площадь пика ацетона в продуктах. Целесообразно выписать эти данные до начала запуска опыта при следующей температуре, так как при работе программы-таймера просмотр записанных ранее данных невозможен. Обработку данных (например, с использованием программ Excel и Origin) можно выполнять одновременно с проведением опыта.

5. Провести опыты при температурах 120 и 110 °С, используя программы 120.tmr и 110.tmr.

Наряду с реакцией дегидрирования, с небольшой скоростью может идти и реакция дегидратации. Первые два пика на хроматограмме – это её продукты: пропилен и дизопропиловый эфир. Следующие два пика – это ацетон и изопропанол. Ещё один небольшой пик – побочный продукт.

Для расчёта константы равновесия реакции дегидрирования необходимо вычислить концентрацию изопропанола в исходной смеси. Следует учесть, что продукт реакции (водород) уже содержится в исходной реакционной смеси. Его доля в исходной смеси составляет 10 %. Концентрация водорода в продуктах реакции складывается из водорода, содержащегося в ИРС, и водорода, образовавшегося при разложении изопропанола. Изменением объёма реакционной смеси при протекании реакции можно пренебречь, поскольку концентрация спирта в ИРС мала.

Обработка результатов

Давление паров спирта в исходной смеси может быть найдено по известной температуре сaturатора $T_{\text{сат}} = 0$ °С, если воспользоваться справочными данными о давления паров изопропанола от температуры, приведёнными в табл. 7.2. Значение давления паров при промежуточной температуре можно рассчитать, используя уравнение Клаузиуса – Клапейрона.

Таблица 7.2

Зависимость давления пара изопропанола от температуры

P мм рт ст.	1	10	40	100	760
T °С	-26,1	2,4	23,8	39,5	82,5

Зная площадь пика спирта в исходной смеси ($S_{\text{сп}}^0$) и давление паров спирта в атм в исходной смеси ($P_{\text{сп}}^0$), можно определить калибровочный коэффициент $f = P_{\text{сп}}^0 / S_{\text{сп}}^0$ и использовать его для расчёта давления паров спирта и ацетона в продуктах реакции. Небольшим различием между калибровочными коэффициентами для спирта и ацетона можно пренебречь.

Если система не достигла равновесного состояния, то величина, вычисленная по уравнению (7.8), не есть константа равновесия. В этом случае она называется *произведением реакции*. При увеличе-

ний времени контакта реагентов с катализатором произведение реакции стремится к константе равновесия. Таким образом, для определения K_P нужно знать начальное давление паров спирта и исследовать зависимость степени превращения от времени контакта. Степень превращения не должна зависеть от времени контакта. Если имеется слабая зависимость, нужно экстраполировать $P_{\text{ац}}$ и $P_{\text{сп}}$ к большим временам контакта (малой скорости потока).

После расчёта констант равновесия K_P при трёх температурах следует построить график зависимости $\ln K_P$ от $1000/T$ и найти стандартную энタルпию реакции $\Delta_r H^0$. Полученные значения K_P и $\Delta_r H^0$ следует сопоставить с их значениями, рассчитанными по справочным данным. При расчёте рекомендуется использовать метод Тёмкина – Шварцмана и уравнение Кирхгофа.

7.4.2. Работа ГХ-2. Определение константы равновесия реакции гидрирования ацетона

При выполнении работы можно пользоваться описанием работы ГХ-1, но вместо реакции дегидрирования изопропанола изучают реакцию гидрирования ацетона. Концентрацию водорода в используемой исходной реакционной смеси необходимо узнать у преподавателя. Самостоятельно написать выражение для константы равновесия реакции и определить, пользуясь справочными данными, давление паров ацетона при температуре сатуратора $T_{\text{сат}} = 0^\circ\text{C}$.

Эта лабораторная работа может выполняться самостоятельно или как часть курсовой работы, включающей также работу ГХ-1.

7.5. Контрольные вопросы

- Схема экспериментальной установки. Нарисуйте схему, включающую реактор и 6-ходовые краны 1 и 2.
- Регулятор расхода газа. Масс-флю-контроллер, принцип работы.
- Газовая хроматография, устройство хроматографа.
- Определение константы равновесия химической реакции из опытных данных.
- Расчёт константы равновесия по справочным данным.
- Расчёт стандартной энталпии реакции $\Delta_r H^0$.
- Расчёт равновесного состава на примере реакции дегидрирования изопропанола.

8. ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ПРАКТИКУМА. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЁТА О РАБОТЕ. ЗАЩИТА КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Порядок прохождения практикума. Практикум по химической термодинамике и химической кинетике на факультете естественных наук НГУ является частью учебного плана 5–б-го семестров. В каждом из семестров студенты выполняют 5 лабораторных работ, которые оцениваются по 11-балльной системе, и получают за работу от 0 до 5 баллов с дискретностью 0,5 балла. После этого студенты в течение 3–4 занятий выполняют курсовую работу и защищают её. Курсовая работа может выполняться на кафедре или в одном из институтов СО РАН. В последнем случае заведующий лабораторией института письменно извещает руководителя практикума или заведующего кафедрой о теме работы и о проведённом инструктаже по технике безопасности при выполнении курсовой работы. Перед защитой курсовой работы по химической термодинамике проводится коллоквиум. Студентам, которые набрали после выполнения пяти лабораторных работ менее 21 балла, вместо курсовой работы может быть предложено выполнить ещё две лабораторные работы.

Этапы выполнения лабораторной работы. В начале занятия студенты демонстрируют преподавателю свою готовность к выполнению работы: рассказывают о цели работы, последовательности действий при её выполнении и порядке обработки экспериментальных данных. Затем получают оценку за этот этап и допускаются к работе. После завершения измерений студенты обязательно предъявляют преподавателю полученные данные. После этого студенты, как правило, в тот же день оформляют отчёт о работе и защищают его, т. е. делают доклад, отвечают на вопросы, получают оценку за работу и задание на следующую неделю.

Таблица 8.1
Оценка лабораторной (курсовой) работы

Что оценивается	Баллы		
	0	$\frac{1}{2}$	1
Готовность к работе	0	$\frac{1}{2}$	1
Полученные результаты	0	$\frac{1}{2}$	1
Оформление отчёта о работе	0	$\frac{1}{2}$	1
Доклад о работе	0	$\frac{1}{2}$	1
Ответы на вопросы	0	$\frac{1}{2}$	1

Оформление отчёта о лабораторной работе. Отчёт о работе должен быть кратким, но содержательным, т. е. объём представленных данных должен быть достаточен для проверки полученных результатов. Отчёт состоит из следующих разделов.

1. «*Заключение к работе ...*». Содержит основные результаты работы, а также сведения, которые обычно выносятся на титульную страницу. Объём – одна или две страницы. Образец оформления «Заключения» имеется на компьютерах в лаборатории физ. химии.

2. *Краткая теория.* Следует указать цель работы и привести только те сведения, которые потребуются по ходу доклада о работе. Копирование в отчёт больших кусков текста методического пособия не приветствуется.

3. *Экспериментальная часть* (может быть частью предыдущего раздела). Кратко описываются: метод исследования, используемые приборы и оборудование, исследуемый процесс, исследуемые соединения. Должно быть ясно, какое вещество и какой процесс исследовались.

4. *Первичные данные:* спектры, кинетические кривые, кривые титрования, таблицы, концентрации исходных растворов и т. д. Выбирается разумный способ представления данных, чтобы этот раздел не был чересчур громоздким.

5. *Результаты и обсуждение.* В этом разделе приводятся таблицы, графики и другие материалы, показывающие процесс обработки данных, в результате которого достигается цель работы. Оси на графиках должны быть подписаны. В крайнем случае, допускается делать надписи на графиках от руки.

Отчёт о работе в обязательном порядке должен содержать все первичные экспериментальные данные, которые были получены во всём исследованном диапазоне. Выпадающие точки и участки кривых, не ложащиеся на линейную анаморфозу, не должны выбрасываться. Во многих случаях их появление неизбежно и информативно. Программа Origin позволяет при расчёте констант игнорировать часть обрабатываемого массива данных без удаления с графиков сомнительных участков кривых. Обоснованность и целесообразность этого можно обсудить с преподавателем в ходе сдачи работы.

При оформлении графиков следует исходить из принципа, что график должен быть в основном понятен без чтения текста.

Поэтому он должен иметь заголовок или подпись, оси должны быть подписаны, а кривые, если их несколько, обозначены цифрами или буквами. Отчёт должен быть скреплён и подписан исполнителями.

Отчёт о лабораторной работе оформляется на листах формата А4 с использованием компьютера. Для построения графиков рекомендуется использовать графические редакторы Origin-5, Origin-8 или SciDaViz (open Origin).

Электронный вариант отчёта (только «Заключение» или полная версия, в которой первые страницы представляют собой «Заключение») должен быть отправлен по адресу labi-phys-chem@mail.ru до защиты лабораторной работы.

Отчёт о курсовой работе начинается с титульного листа, и содержит краткий литературный обзор, экспериментальную часть, первичные данные и раздел, где показана обработка полученных данных, правильно оформленные графики, оценку точности полученных результатов, обсуждение и выводы.

Защита курсовой работы. Курсовая работа выполняется студентами индивидуально или в паре. На доклад о работе отводится 10 мин. Ещё 10 мин отводится на вопросы и дискуссию.

Для защиты должна быть подготовлена презентация в программе PowerPoint. Для показа презентации можно использовать компьютеры, имеющиеся на кафедре, или собственный ноутбук.

Докладчик должен продемонстрировать владение материалом. Допустимо использовать план или тезисы доклада. Чтение доклада полностью по бумажке может повлиять на оценку работы.

Типичными ошибками, существенным образом влияющими на оценку лабораторной и курсовой работы, являются следующие:

- из текста и доклада не ясно, с каким веществом велась работа;
- не указаны условия выполнения работы (например, давление газов, концентрации растворов и т. п.);
- отсутствуют первичные данные;
- при обработке данных перепутаны единицы измерения, например, кельвины и градусы Цельсия;
- графики построены или оформлены с нарушением общепринятых требований;
- не подписаны оси на графиках;
- не подписаны колонки в таблицах;
- отсутствует название таблицы или подпись к рисунку;

- отсутствует оценка точности полученных данных, приведено явно избыточное или недостаточное количество значащих цифр;
- отсутствует заключение (выводы), итоговые численные данные приведены без указания их размерности или неверно указан знак числа;
- в работе использованы чужие результаты или данные взятые из литературы без ссылки на источник.

9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

1. Дать определения понятиям:
 - термодинамическая система;
 - термодинамический параметр;
 - функция состояния;
 - характеристическая функция;
 - термодинамический процесс;
 - равновесный процесс;
 - неравновесный процесс.
2. Типы термодинамических систем (по их взаимодействию с внешней средой).
3. Перечислить типы процессов (по постоянству внешних параметров).
4. Дать определения понятиям:
 - внутренняя энергия;
 - работа, работа расширения, полезная работа;
 - теплота;
 - энталпия;
 - энтропия;
 - энергия Гиббса;
 - энергия Гельмгольца;
 - константа равновесия;
 - химический потенциал;
 - активность, летучесть, коэффициент активности (летучести).
5. Термическое и калорическое уравнения состояния. Показать, как термическое уравнение состояния связано с калорическим.
6. При каких условиях теплота процесса равна:

- а) изменению энталпии системы ΔH ;
 б) изменению внутренней энергии системы ΔU ;
 в) стандартной энталпии процесса ΔH° ?
7. Дать определения стандартным термодинамическим функциям: стандартная энталпия образования вещества, стандартная энергия Гиббса образования вещества, стандартная энтропия.
8. Почему в справочниках приведены значения стандартных энталпий и энергий Гиббса образования веществ, а аналогичной функции образования для энтропии не вводится, вместо неё даётся стандартное значение энтропии S° ?
9. Как зависит энталпия вещества от температуры?
10. Как зависит энтропия вещества от температуры?
11. Как зависит энергия Гиббса вещества от температуры?
12. Фундаментальные уравнения для четырёх термодинамических потенциалов (U, H, F, G).
13. Чему равны частные производные: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$?
14. Выведите одно из соотношений Максвелла.
15. Равновесие в системе может достигаться при:
- минимальном значении G ;
 - минимальном значении U ;
 - минимальном значении H ;
 - максимальном значении S .
- Когда справедливо каждое из этих утверждений?
16. Как выражается константа равновесия K_P через энергию Гиббса процесса?
17. Как зависит химический потенциал μ_i от $T; P$; активности a_i ?
18. Уравнение Гиббса – Дюгема.
19. Как константа равновесия зависит от температуры?
20. Какова размерность констант равновесия?
21. При каких условиях константа равновесия K_P зависит от давления?

22. Какие из приведённых ниже критериев определяют возможность самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса:
- $\Delta G^\circ < 0$;
 - $\Delta G < 0$;
 - $K \geq 1$;
 - $K > \Pi$;
 - $\Delta S > 0$;
 - $\text{ЭДС} > 0$?
23. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Как изменится вариантность системы, если $P = \text{const}$?
24. Дайте определения понятиям: компонент; независимый компонент; фаза.
25. Могут ли в однокомпонентной системе одновременно сосуществовать в равновесном состоянии пар, жидкость и две твёрдые полиморфные модификации; три твёрдые полиморфные модификации?
26. Сколько тройных точек может присутствовать на фазовой диаграмме однокомпонентной системы?
27. Какие функции смешения равны нулю для идеального раствора: а) энталпия; б) энтропия; в) объём; г) энергия Гиббса?
28. Какие растворы называются идеальными, регулярными, атермальными?
29. Сформулируйте критерий термодинамического соответствия Редлиха – Кистера.
30. Как по известному равновесному давлению пара над жидкостью при двух температурах найти значение давления пара при третьей температуре?
31. Почему температура кипения раствора, содержащего нелетучий компонент, повышается (по сравнению с индивидуальным растворителем), а температура плавления такого раствора понижается?
32. Почему величины криоскопических констант больше, чем эбулиоскопических?

33. Почему наличие примеси всегда понижает температуру плавления?
34. Почему растворимость газов в жидкостях всегда уменьшается с повышением температуры, а растворимость твёрдых веществ чаще (но не всегда) возрастает?
35. Перегонка с водяным паром. Почему перегонка с водяным паром приводит к уменьшению температуры, необходимой для перегонки? В каких случаях необходимо применять перегонку с водяным паром?
36. Отличается ли равновесное давление пара некоторого твёрдого вещества от его равновесного давления над насыщенным раствором этого вещества?
37. Сформулируйте «правило рычага» для расчёта равновесного состава двухкомпонентных систем.
38. Однокомпонентные многофазные системы:
 - а) уравнение Клапейрона – Клаузиуса;
 - б) фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Схематично изобразите фазовые диаграммы воды и серы;
 - в) критическое состояние вещества. Критические параметры.
39. Многокомпонентные, многофазные системы:
 - а) как экспериментально получают данные для построения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем?
 - б) приведите примеры «идеальных» двухкомпонентных систем при фазовых равновесиях «жидкость – пар», «жидкость – твёрдое тело». Какой вид имеют их фазовые диаграммы в координатах «температура – состав»?
 - в) приведите примеры двухкомпонентных систем, образующих реальные жидкие (равновесие «жидкость – пар») или твёрдые (равновесие «жидкость – твёрдое тело») растворы. Какой вид имеют их фазовые T - x -диаграммы?
40. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Основные допущения, вывод уравнения изотермы.
41. Изотерма адсорбции БЭТ. Основные допущения, вывод уравнения изотермы.

10. СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ

Рекомендуемая литература

1. *Пармон В. Н.* Лекции по химической термодинамике: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2004.
2. *Пархомчук Е. В., Рогов В. А., Садыков В. А., Пармон В. Н.* Химическая термодинамика для геологов: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2012.
3. *Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н.* Термодинамика для химиков: Учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 1999. Ч. 1, 2.
4. *Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н.* Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000.
5. *Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н.* Термодинамика для химиков. 2-е изд. М.: Коллесс, 2004.
6. *Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. 3-е изд. М.: Химия, 1975.
7. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2013.
8. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. *Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой.* СПб.: Иван Федоров, 2003.
10. *Шаронов В. Е.* Компьютер для химика: Учеб.-метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2003.

Учебные видеофильмы

1. *Ложкина Н. В., Рогов В. А.* Кондуктометрическое титрование. (Лабораторная работа Кн-1). Новосибирск: НГУ, 2012.
2. *Ложкина Н. В., Рогов В. А.* Определение pK_a уксусной кислоты кондуктометрическим методом. (Лабораторная работа Кн-2). Новосибирск: НГУ, 2012.
3. *Сапрыгина Н. Н., Крашенинина О. А., Рогов В. А.* Определение коэффициента активности соляной кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-1). Новосибирск: НГУ, 2008.

4. Шлотгауэр А. А., Соломина С. А., Рогов В. А. Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-2). Новосибирск: НГУ, 2008.
5. Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Рогов В. А. Спектрофотометр Cary-50 в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1 и С-2). Новосибирск: НГУ, 2009.
6. Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Рогов В. А. Спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1 и С-2). Новосибирск: НГУ, 2009.
7. Лукина М. В., Епанчинцева А. В., Рогов В. А. Определение константы диссоциации бромтимолового синего. Спектрофотометр Agilent HP 8354. (Лабораторная работа С-3). Новосибирск: НГУ, 2008.
8. Рогов В. А., Дубовицкая В. П. Равновесие жидкость – пар в однокомпонентной системе. (Лабораторная работа Ф-1). Новосибирск: НГУ, 2013.
9. Рогов В. А., Резепова Д. О., Дубовицкая В. П. Равновесие жидкость – пар в бинарных системах. (Лабораторная работа Ф-2). Новосибирск: НГУ, 2013.
10. Чубаров А. С., Шевелёв Г. Ю., Филоненко Г. А., Рогов В. А. Дифференциальный термический анализ. Новосибирск: НГУ, 2008.
11. Рогов В. А., Грекова А. Д., Арзуманов С. С., Усатенко Д. О., Столярова Е. А. Фазовая диаграмма системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$. (Лабораторная работа Ф-3). Новосибирск: НГУ, 2013.
12. Грекова А. Д., Рогов В. А. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте. (Лабораторная работа А-3). Новосибирск: НГУ, 2013.
13. Шаверина А. В., Захаров Б. А., Рогов В. А. Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом. (Лабораторная работа А-4). Новосибирск: НГУ, 2008.
14. Рогов В. А. Каталитическая установка с проточным реактором. (Лабораторная работа ГХ-1). Новосибирск: НГУ, 2008.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
О создании Практикума и Лаборатории физической химии на факультете естественных наук НГУ	5
1. КОНДУКТОМЕТРИЯ	9
1.1. Основные понятия и законы	9
1.2. Измерение электропроводности растворов электролитов	14
1.3. Лабораторные работы Кн-1 и Кн-2	19
1.4. Контрольные вопросы	29
Библиографический список	29
Приложение 1.1	30
2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	31
2.1. Введение	31
2.2. Лабораторные работы П-1–П-3	55
2.3. Контрольные вопросы	66
Библиографический список	67
Приложение 2.1	68
Приложение 2.2	72
3. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	73
3.1. Применение оптической спектроскопии для исследования химических равновесий в растворах	73
3.2. Лабораторные работы С-1–С-4	84
3.3. Контрольные вопросы	101
3.4. Работа со спектрофотометрами (регистрация спектров)	102
Библиографический список	111
Приложение 3.1	111
4. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬ- НЫЕ СПЕКТРЫ	112
4.1. ИК-спектры двухатомных молекул в газе	114
4.2. Методики регистрации ИК-спектров	124
4.3. Элементы статистической термодинамики	131
4.4. Лабораторные работы ИК-1 и ИК-2	137

4.5. Контрольные вопросы	142
Библиографический список	143
Приложение 4.1	143
Приложение 4.2	146
5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	147
5.1. Основные понятия, определения, законы	147
5.2. Лабораторные работы Ф-1–Ф-3	164
5.3. Контрольные вопросы	177
Библиографический список	178
Приложение 5.1	178
6. АДСОРБЦИЯ	179
6.1. Термодинамика поверхностных явлений	179
6.2. Лабораторные работы А-1–А-4	190
6.3. Контрольные вопросы	208
Библиографический список	209
7. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ. ГАЗОВАЯ ХРОМАТО- ГРАФИЯ	210
7.1. Газовая хроматография	210
7.2. Химическое равновесие. Константа равновесия	213
7.3. Каталитическое дегидрирование спиртов	215
7.4. Лабораторные работы ГХ-1 и ГХ-2	217
7.5. Контрольные вопросы	225
8. ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ПРАКТИКУМА. ТРЕБО- ВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЁТА О РАБОТЕ. ЗАЩИТА КУРСОВОЙ РАБОТЫ.....	226
9. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ	229
10. СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ	233

Учебное издание

**Рогов Владимир Алексеевич, Рудаков Елисей Сергеевич,
Арзуманов Сергей Суренович, Грекова Александра Дмитриевна,
Зеленина Людмила Николаевна, Лузгин Михаил Владимирович,
Минюкова Татьяна Петровна, Пархомчук Екатерина Васильевна,
Степанов Александр Григорьевич, Трухан Сергей Николаевич,
Шаронов Василий Евгеньевич, Шубин Александр Аркадьевич**

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ НГУ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА
Часть 1
Химическая термодинамика**

Учебно-методическое пособие

Редактор Е. П. Войтенко
Оригинал-макет Н. В. Ложкиной

Подписано в печать 24.04.2013 г.
Формат 60x84 1/16 Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 14,8. Усл. печ. л. 13,7. Тираж 150 экз.
Заказ № 133

Редакционно-издательский центр НГУ.
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.