

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ
И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ»

Кафедра общей химии

ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Часть I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие
для аудиторной и внеаудиторной работы
студентов фармацевтического факультета

Краснодар
2008

ГОУ ВПО
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ
И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ»

Кафедра общей химии

Шельдешов Н.В., Балачевская О.В., Хосроева Д.А.

ЗАДАЧИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Часть I

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие
для аудиторной и внеаудиторной работы
студентов фармацевтического факультета

Рекомендовано Учебно-методическим объединением по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 060108 (040500) – Фармация

Краснодар
2008

Составители:

доктор хим. наук, профессор Н.В. Шельдешов,
канд. пед. наук, ассистент О.В. Балачевская,
канд. хим. наук, ассистент Д.А. Хосроева

Под редакцией зав. кафедрой общей химии КГМУ, профессора,
д.п.н. **Т.Н. Литвиновой**

Рецензенты:

- зав. кафедрой общей и биорганической химии Волгоградской государственной медицинской академии, профессор, д.х.н. **А.К. Брель.**
- зав. кафедрой биорганической и биофизической химии Ярославской медицинской академии, к.б.н. **Т.Ю. Широкова.**

Задачи по физической и коллоидной химии: часть I Физическая химия: Учебно-методическое пособие. – Краснодар, КГМУ, 2008 – 350 с.

Учебно-методическое пособие составлено на основе примерной программы по дисциплине физическая и коллоидная химия, утвержденной в 2002 г., и предназначено для студентов фармацевтического факультета.

Решение УМО МЗ и СР РФ
УМО – 790
16.11.07

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	12
ВВОДНЫЙ БЛОК ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ.....	13
1. Элементы теории вероятности и математической статистики	13
Примеры решения задач.....	20
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	22
2. Ошибки измерений.....	23
Примеры решения задач.....	27
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	28
3. Округление чисел	28
Примеры решения задач.....	31
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	31
4. Построение графиков	32
Примеры решения задач.....	43
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	45
5. Расчет коэффициентов прямой	46
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	59
6. Линеаризация	60
Примеры решения задач.....	62
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	65
7. Нахождение производных и интегрирование	65
Примеры решения задач.....	67
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	70
1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	71
МОДУЛЬ 1 ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ	71
1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ	71
1.1.1. Первое начало термодинамики	72
Основные уравнения.....	72
Примеры решения типовых задач	76
Задачи для самостоятельного решения	81
1.1.2. Термохимия.....	82

Основные уравнения.....	82
Примеры решения типовых задач	86
Задачи для самостоятельного решения	89
1.1.3. Второе начало термодинамики. Энтропия	91
Основные уравнения.....	91
Примеры решения типовых задач	94
Задачи для самостоятельного решения	97
1.1.4. Термодинамические потенциалы. Функции Гиббса, Гельмгольца.....	97
Основные уравнения.....	97
Примеры решения типовых задач	102
Задачи для самостоятельного решения	103
1.2. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ	104
1.2.1. Изотерма химической реакции. Расчет констант равновесия химических реакций по термодинамическим таблицам	105
Основные уравнения.....	105
Примеры решения типовых задач	107
Задачи для самостоятельного решения	110
1.2.2. Зависимость констант равновесия реакций от температуры. Расчет равновесного выхода продуктов реакции	111
Основные уравнения.....	111
Примеры решения типовых задач	113
Задачи для самостоятельного решения	117
МОДУЛЬ 2 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	118
1.3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ	118
1.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Уравнения Клапейрона, Клапейрона – Клаузиуса.....	119
Основные уравнения.....	119
Примеры решения типовых задач	122
Задачи для самостоятельного решения	124
1.3.2. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах, перегонка	125

Основные уравнения.....	125
1.3.3. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах.	
Экстракция	135
Примеры решения типовых задач	138
Задачи для самостоятельного решения	143
МОДУЛЬ 3 КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.	
ЭЛЕКТРОХИМИЯ	148
1.4. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ, ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КОЛЛИГАТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ.....	148
1.4.1. Давление пара растворителя над разбавленными растворами. Закон Рауля.....	149
Основные уравнения.....	149
Примеры решения задач.....	151
Задачи для самостоятельного решения	153
1.4.2. Осмотическое давление растворов	154
Основные уравнения.....	154
Примеры решения задач.....	156
Задачи для самостоятельного решения	158
1.4.3. Криоскопия. Эбуллиоскопия.....	159
Основные уравнения.....	159
Криоскопия.....	159
Эбуллиоскопия.....	160
Экспериментальные методы определения молярных масс и изотонического коэффициента методом эбуллиоскопии и криоскопии	160
Примеры решения задач.....	162
Задачи для самостоятельного решения	164
1.5. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ..	165
1.5.1. Теория растворов сильных электролитов Дебая – Хюккеля	165
Основные уравнения.....	165
Примеры решения задач.....	168
Задачи для самостоятельного решения	169
1.5.2. Буферные системы и растворы	170
Основные уравнения.....	170

Примеры решения задач.....	173
Задачи для самостоятельного решения	175
1.6. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	176
1.6.1. Электропроводность растворов электролитов	176
Основные уравнения.....	176
Примеры решения задач.....	185
Задачи для самостоятельного решения	189
1.6.2. Электродные потенциалы и электродвижущие силы гальванических элементов.....	191
1.6.2.1. Электроды и электродные потенциалы	191
Основные уравнения.....	191
Примеры решения задач.....	199
Задачи для самостоятельного решения	201
1.6.2.2. Гальванические элементы и ЭДС	202
Основные уравнения.....	202
Примеры решения задач.....	207
Задачи для самостоятельного решения	209
 МОДУЛЬ 4 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И КАТАЛИЗ	 211
1.7. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	211
1.7.1. Скорость реакции	211
Основные уравнения.....	211
Скорость реакции	211
Расчет скорости реакции по экспериментальным данным, заданным в виде таблицы	213
Расчет скорости реакции по экспериментальным данным, заданным в виде графика.....	213
Примеры решения задач.....	214
Задачи для самостоятельного решения	217
1.7.2. Формальная кинетика необратимых реакций нулевого, первого, второго порядков.....	218
Основные уравнения.....	218
Основной постулат химической кинетики – закон действия масс для кинетики	218
Молекулярность химической реакции	219
Реакция нулевого порядка	220

Реакция первого порядка	221
Реакция второго порядка	222
Примеры решения задач.....	223
Задачи для самостоятельного решения	227
1.7.3. Методы определения порядков и констант скоростей реакций	228
Основные уравнения.....	228
Интегральные методы	229
Метод подстановки.....	229
Графический метод.....	230
Определение порядка реакции по периоду полупревращения	231
Дифференциальные методы	232
Метод Вант-Гоффа	232
Примеры решения задач.....	233
Задачи для самостоятельного решения	239
1.7.4. Зависимость скорости реакции от температуры	241
Основные уравнения.....	241
Правило Вант-Гоффа	241
Уравнение Аррениуса	242
Метод ускоренного определения срока годности лекарственных препаратов	243
Примеры решения задач.....	244
Задачи для самостоятельного решения	247
1.7.5. Сложные реакции	248
Примеры решения задач.....	252
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	254
1.7.6. Ферментативный катализ	254
Примеры решения задач.....	256
Задачи и упражнения для самостоятельного решения	258
МОДУЛЬ 5 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ.259	
1.8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ.....	259
1.8.1. Термодинамика поверхностного слоя.....	260
Основные уравнения.....	260
Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение	260

Методы определения поверхностного натяжения на легкоподвижных границах фаз	263
Краевой угол смачивания	264
Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Связь поверхностной энергии Гиббса и поверхностной энтальпии.....	272
Энтальпия смачивания и коэффициент гидрофильности	273
Примеры решения задач.....	276
Задачи для самостоятельного решения	277
1.8.2. Адсорбция на границе «жидкость – газ»	278
Основные уравнения.....	278
Уравнение изотермы адсорбции Гиббса.....	278
Изотерма поверхностного натяжения	279
Поверхностно-активные, поверхностно-инактивные вещества, их молекулярное строение.....	280
Ориентация молекул в поверхностном слое	281
Адсорбция на границе «жидкость – газ». Уравнение Ленгмюра.....	283
Определение площади, занимаемой молекулой поверхностно-активного вещества в насыщенном адсорбционном слое, и максимальной длины молекулы ПАВ	286
Уравнение Шишковского	286
Правило Дюкло – Траубе.....	287
Примеры решения задач.....	288
Задачи для самостоятельного решения	291
1.8.3. Адсорбция на границе «твердое тело – газ» и «твердое тело – жидкость»	292
Основные уравнения.....	292
Мономолекулярная адсорбция, уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха	292
Полимолекулярная адсорбция	295
Капиллярная конденсация	297
Адсорбция электролитов. Неспецифическая (эквивалентная) адсорбция ионов. Избирательная адсорбция ионов. Правило Панета – Фаянса.....	300

Ионный обмен. Иониты и их классификация. Обменная емкость. Применение ионитов в фармации	302
Примеры решения задач	306
Задачи для самостоятельного решения	314
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	317
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	322
1. Основные единицы измерения физических величин	322
2. Основные физические постоянные	323
3. Основные математические формулы дифференциального и интегрального исчисления	323
Таблица производных элементарных функций	323
Основные правила дифференцирования	323
Основные правила интегрирования.....	324
4. Критические значения коэффициента Стьюдента t	325
5. Критические значения критерия Фишера F для $\alpha = 0,05$	326
6. Стандартные энтальпии плавления и испарения при температуре фазового перехода.....	327
7. Константы Генри (Па) при 25°C	328
8. Криоскопические и эбуллиоскопические константы	328
9. Термодинамические свойства простых веществ, ионов и соединений	329
Простые вещества и ионы	329
Неорганические соединения.....	332
Органические соединения	336
Углеводороды	336
Кислородсодержащие соединения	338
Галогенсодержащие соединения	339
Азотсодержащие соединения	340
10. Теплота сгорания питательных веществ в живом организме и в калориметре	341

11. Криоскопические и эбуллиоскопические константы	341
12. Удельная электрическая проводимость растворов KCl	341
13. Предельные молярные подвижности ионов в водном растворе при 25°C.....	342
14. Молярная электропроводность разбавленных водных растворов электролитов при 25°C	343
15. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C	344
16. Константы диссоциации слабых оснований при 25°C.....	345
17. Стандартные электродные потенциалы при 25°C	346
18. Основные физические постоянные	347
19. Плотность ПАВ в жидком состоянии	347
20. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры	348
ЛИТЕРАТУРА	349

ВВЕДЕНИЕ

Специалист в области фармацевтической химии должен не только знать физико-химические законы, но и уметь применять их для решения конкретных задач. Расчетные задачи, содержащиеся в учебно-методическом пособии, позволяют глубже понять теоретический материал и получить практические навыки физико-химических расчетов.

Данное пособие содержит методы математической и статистической обработки результатов эксперимента, необходимые для изучения физической и коллоидной химии и других специальных дисциплин. Вводный блок нацелен на углубление навыков, приобретенных студентами в процессе изучения математики (операции дифференцирования, нахождения производных, интегрирования). Кроме этого, студенты повторяют основные методы графической обработки данных (построение графиков, определение коэффициентов уравнения прямой по экспериментальным данным), метод линеаризации, применяют электронные таблицы *Excel* для определения параметров линейных уравнений методом наименьших квадратов. Данные компоненты содержания вводного блока находят применение в учебно-исследовательских лабораторных работах, практических и семинарских занятиях по физической и коллоидной химии на фармацевтическом факультете.

В каждом разделе учебно-методического пособия содержится краткое теоретическое введение, содержащее сведения, необходимые для решения задач, и основные расчетные формулы. В конце каждой темы приведены решения типовых задач и задачи для самостоятельного решения с ответами, что помогает студентам лучше понять теоретический материал.

В конце учебно-методического пособия находится список основной и дополнительной литературы, а также предметный указатель, который позволяет быстро найти необходимую информацию в тексте.

ВВОДНЫЙ БЛОК

ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Элементы теории вероятности и математической статистики

Теория вероятностей – это раздел математики, изучающий объективные закономерности случайных событий и случайных величин. На основе теории вероятностей построена математическая статистика, занимающаяся разработкой методов сбора, описания и обработки результатов эксперимента.

В основе статистики лежит представление, что каждая группа экспериментальных значений любого данного типа есть случайная *выборка* из бесконечного числа сходных значений, называемого *генеральной совокупностью*. Например, при анализе трех растворов с истинной общей концентрацией уксусной кислоты, равной 0,10000 М, могут быть получены значения 0,1001, 0,0998 и 0,1003 М. Выборка состоит из трех чисел; генеральная совокупность включает все числа, которые могли бы быть получены при выполнении этого анализа тем же методом бесконечное число раз.

Во многих случаях в физико-химических измерениях частота появления чисел при большом количестве измерений описывается нормальным *законом распределения случайных величин Гаусса* (рис. 1):

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx, \quad (1)$$

где dN/N – часть генеральной совокупности, включающая числа в интервале между x и $x + dx$, μ – среднее из всех чисел генеральной совокупности, σ – стандартное отклонение генеральной совокупности, $\exp(a) = e^a$.

Распределение Гаусса называется нормальным в силу того, что многие распределения, отражающие самые разнообразные явления случайного характера, протекающие в природе, подчиняются этому закону. Согласно статистической теории ошибок при условии выполнения нормального закона среднее арифмети-

ческое из результатов измерений является наиболее вероятным значением измеряемой величины и это значение тем ближе к истинному значению μ , чем больше проведено измерений.

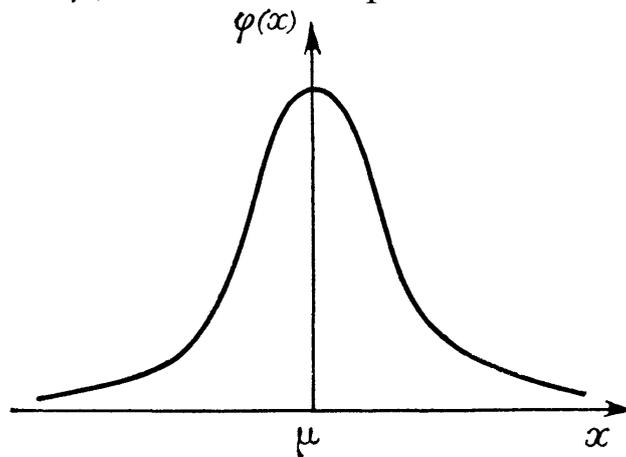


Рис. 1. Кривая плотности вероятности нормально распределенной случайной величины x

Кривая нормального распределения (рис. 1) имеет колоколообразный вид и симметрична относительно $x = \mu$. Это означает, что положительные отклонения при измерении этой величины так же вероятны, как и ее отрицательные отклонения. Площадь под кривой нормального распределения равна 1, следовательно, любое значение x лежит между $-\infty$ и $+\infty$.

Чтобы получить результат, как можно более близкий к истинному значению определяемой величины, измерения выполняются многократно и из них находят *среднее арифметическое значение* \bar{x} от всех измерений x_1, x_2, \dots, x_n :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}, \quad (2)$$

где n – количество выполненных измерений (*объем выборки*).

Удобной количественной мерой рассеяния случайной величины является *дисперсия*. *Дисперсия отдельного измерения* определяется по формуле:

$$s_{x_i}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (3)$$

Величина $n - 1$ в уравнении называется *числом степеней свободы* f .

Дисперсия среднего значения случайной величины рассчитывается по формуле:

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{s_{x_i}^2}{n}. \quad (4)$$

Дисперсию удобно использовать в тех случаях, когда возникает задача сравнения двух методов измерения, например, сопоставить точность приборов, оценить равносильность методов и тому подобное. Предпочтение отдается тому методу, который обеспечивает наименьшее рассеяние результатов исследования, то есть наименьшую дисперсию.

В физико-химических расчетах часто используют *среднее квадратичное отклонение отдельного измерения* от среднего:

$$s_{x_i} = \sqrt{s_{x_i}^2}, \quad (5)$$

и *среднее квадратичное отклонение среднего* от истинного значения измеряемой величины:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{s_{\bar{x}}^2}, \quad (6)$$

так как они имеют такую же размерность, как и измеряемая величина.

Среднее квадратичное отклонение отдельного измерения s_{x_i} является аналогом стандартного отклонения σ генеральной совокупности и тем ближе к нему, чем больше проведено измерений, т.е. чем больше объем выборки.

Подставляя уравнение (3) в уравнение (5), получаем выражение для среднего квадратичного отклонения отдельного измерения:

$$s_{x_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (7)$$

В этой формуле суммируются квадраты *единичных отклонений*. Единичные отклонения называются также абсолютной

ошибкой отдельного измерения. Они рассчитываются как отклонение отдельного измерения от среднего арифметического.

Дисперсия входит в уравнение для расчета *критерия Фишера*, который используется для выяснения того, принадлежат ли две выборки случайной величины одной и той же генеральной совокупности:

$$F = \frac{s_N^2}{s_D^2}, \quad (8)$$

где s_N и s_D – выборочные стандартные отклонения для двух выборок, причем $s_N^2 > s_D^2$. Рассчитанное по экспериментальным данным значение F сравнивают с *критическим значением*, которое находят по таблице значений критерия Фишера (Приложение 5). Если рассчитанное значение F меньше найденного в таблице, можно утверждать, что между обоими сравниваемыми значениями s различие не значимо.

Поскольку часто проводится не слишком много измерений нормально распределенной случайной величины, то параметры генеральной совокупности μ и σ , их аналогами для малой выборки являются \bar{x} и s_{x_i} , известны не точно.

В малых выборках случайная величина распределена не по закону нормального распределения, а по *распределению Стьюдента* (рис. 2), которое переходит в нормальное распределение при бесконечно большом числе измерений.

Доверительный интервал (доверительный интервал среднего) – это интервал, в котором с заданной доверительной вероятностью P находится истинное значение определяемой величины μ :

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x},$$

где $\Delta\bar{x}$ – полуширина доверительного интервала, которая определяется по формуле:

$$\Delta\bar{x} = t_\alpha s_{\bar{x}}, \quad (9)$$

где t_α – коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности P и объема выборки n .

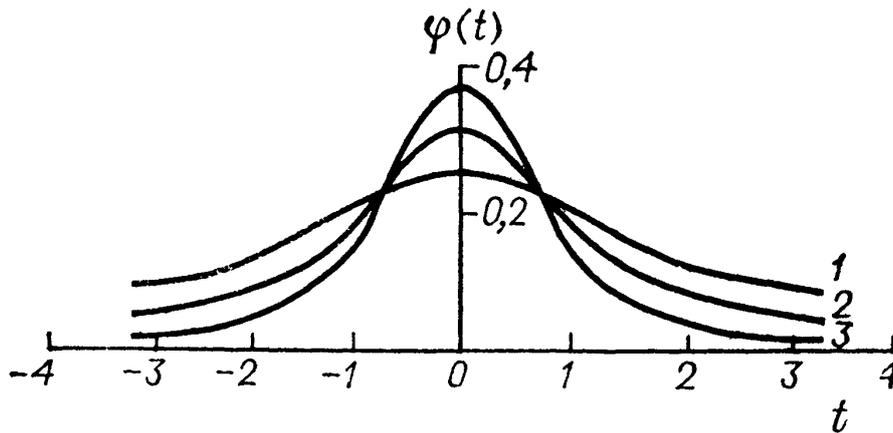


Рис. 2. Зависимость плотности вероятности $\varphi(t)$ от ширины доверительного интервала t для распределения Стьюдента при разном числе степеней свободы f , равном 1, 2 и 3

Доверительная вероятность P – вероятность нахождения истинного значения определяемой величины в пределах доверительного интервала:

$$\bar{x} - t_{\alpha} s_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t_{\alpha} s_{\bar{x}}. \quad (10)$$

Например, доверительный интервал для вероятности 95% определяется неравенством:

$$\bar{x} - t_{0,05} s_{\bar{x}} < \mu < \bar{x} + t_{0,05} s_{\bar{x}}. \quad (11)$$

В этот интервал истинное значение определяемой величины μ попадает в 95% случаев. Смысл доверительного интервала из этого примера достаточно ясен: мы не знаем точно, чему равно истинное значение измеряемой величины, но можем указать с заданной вероятностью интервал, в котором оно находится.

Этот способ определения доверительного интервала с помощью критерия Стьюдента можно применять только в том случае, когда измеряемая величина распределена по нормальному закону.

Физико-химические измерения, как правило, подвержены воздействию случайных факторов и поэтому их результат имеет вероятностный характер. Следовательно, должна быть указана некоторая вероятность P , которая соответствует *уровню значимости* $\alpha = 1 - P$, означающая, что ошибка измерения не превзойдет критическое значение. Основанием для выбора того или иного значения α чаще все-

го служат соображения практического характера, с учетом которых значение α обычно выбирают из интервала $[0,001; 0,1]$.

Значения коэффициентов Стьюдента t для соответствующих доверительных вероятностей P при различных числах степеней свободы f приводятся в таблицах (Приложение 4). Причина зависимости t от P очевидна: чем выше доверительная вероятность, тем шире должен быть доверительный интервал с тем, чтобы можно было гарантировать попадание в него значения величины x . Поэтому с ростом P значения t возрастают. Зависимость t от f объясняется следующим образом. Поскольку $s_{\bar{x}}$ – величина случайная, то в силу случайных причин ее значение может оказаться заниженным. В этом случае и доверительный интервал окажется более узким, и попадание в него значения величины x уже не может быть гарантировано с заданной доверительной вероятностью. Чтобы исключить подобную ошибку следует расширить доверительный интервал и для этого увеличить значение t – тем больше, чем менее надежно известно значение $s_{\bar{x}}$, то есть чем меньше число его степеней свободы. Поэтому с уменьшением f величина t возрастает. В практике физико-химических измерений обычно расчеты проводят для доверительной вероятности $P = 0,95$ и реже для $P = 0,99$ или $0,999$, число измерений редко превышает 10 – 15.

Если измерение повторяется в других условиях, с другой аппаратурой, по другой методике или другим экспериментатором, вероятность получения того же результата мала. Действительно, в двух сериях измерений могут получиться разные ошибки и разные результаты. Часто важно знать, есть ли разница между значениями дисперсии и средних значений измеряемой величины или на языке статистики, принадлежат ли выборки одной и той же генеральной совокупности. Для сравнения двух выборочных дисперсий отклонений служит критерий Фишера (уравнение (8)).

Рассмотрим пример расчета критерия Фишера. Два фармацевта при определении концентрации уксусной кислоты получили приведенные ниже результаты.

	$c_1,$ моль/л	$c_2,$ моль/л	$c_3,$ моль/л	$c_4,$ моль/л	$\bar{x},$ моль/л	$s^2 \cdot 10^8$ (моль/л) ²
фармацевт А	0,1009	0,1006	0,1004	0,1010	0,10073	2,74
фармацевт Б	0,1003	0,1003	0,1005	0,1004	0,10038	0,924

Значимо ли различие между дисперсиями результатов, полученных разными фармацевтами?

$$\text{Поскольку } s_A^2 > s_B^2, \text{ то } F = \frac{2,74 \cdot 10^{-8}}{0,924 \cdot 10^{-8}} = 8,27.$$

Критическое значение F при уровне значимости 0,05 и при трех степенях свободы для каждой из дисперсий равно 9,28. Рассчитанное по экспериментальным данным значение F оказалось меньше табличного. Это означает, что при доверительной вероятности 95% разница между дисперсиями двух серий результатов незначима.

Для того чтобы выяснить, значима ли разница между двумя средними значениями измеряемой величины в двух сериях измерений применяют критерий Стьюдента t :

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_{\bar{x}_1}^2 + s_{\bar{x}_2}^2}}. \quad (12)$$

Значение t , рассчитанное по уравнению (12), следует сравнить с критическим значением при $f = n_1 + n_2 - 2$ степенях свободы и заданной доверительной вероятности.

Для рассмотренного выше примера, где

$$n_A = 4, \quad s_{\bar{x}_1} = \frac{s_{x_{1,i}}}{\sqrt{n}} = \frac{2,74 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{4}} = 1,37 \cdot 10^{-4},$$

$$n_B = 4, \quad s_{\bar{x}_2} = \frac{0,924 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{4}} = 0,46 \cdot 10^{-4},$$

критерий Стьюдента равен:

$$t = \frac{|0,10073 - 0,10038|}{\sqrt{(1,37 \cdot 10^{-4})^2 + (0,46 \cdot 10^{-4})^2}} = 2,42.$$

Число степеней свободы равно $4 + 4 - 2 = 6$. В таблице (Приложение 4) находим, что $t_{кр} = 2,447$ при доверительной вероятности 95%. Так как $t < t_{кр}$, то это означает, что между средними значениями с вероятностью 95% имеется значимая разница.

Примеры решения задач

1. Для изучения ошибки работы рН-метра в кислой и щелочной средах проведены измерения рН в шести порциях буферного раствора I и в шести порциях буферного раствора II и получены следующие результаты:

рН раствора I	3,82	3,86	3,83	3,80	3,81	3,86
рН раствора II	9,18	9,13	9,15	9,18	9,16	9,14

Рассчитайте дисперсии измерений рН этих растворов. Значимо ли различие между дисперсиями?

Решение:

По формуле (2) рассчитываем среднее арифметическое значение рН растворов:

$$\text{рН}_{\text{ср,1}} = \frac{3,82 + 3,86 + 3,83 + 3,80 + 3,81 + 3,86}{6} = 3,83;$$

$$\text{рН}_{\text{ср,2}} = \frac{9,18 + 9,13 + 9,15 + 9,18 + 9,16 + 9,14}{6} = 9,156.$$

Выборочные дисперсии отдельных измерений рассчитываем по формуле (3):

$$s_{x_{1,i}}^2 = 0,00064 = 6,4 \cdot 10^{-4}; \quad s_{x_{2,i}}^2 = 0,000413 = 4,13 \cdot 10^{-4}.$$

Отношение дисперсий определяем по формуле (8):

$$F = \frac{s_{x_{1,i}}^2}{s_{x_{2,i}}^2} = \frac{6,4 \cdot 10^{-4}}{4,13 \cdot 10^{-4}} = 1,55.$$

Это значение меньше критического значения критерия Фишера $F_{0,05} = 5,1$, что позволяет считать различие между дисперсиями незначимым.

2. В результате кислотно-основного титрования были получены следующие объемы титранта (мл):

№ измерения	1	2	3	4	5	6	7
V, мл	15,3	15,3	15,2	15,3	15,1	15,4	15,3

Рассчитайте среднее арифметическое значение измеряемой величины, стандартное отклонение отдельного измерения, стандартное отклонение среднего и доверительный интервал.

Решение:

Используя уравнение (2), рассчитаем среднее арифметическое значение измеряемой величины – объема титранта:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_7}{7} = \\ &= \frac{15,3 + 15,3 + 15,2 + 15,3 + 15,1 + 15,4 + 15,3}{7} = 15,27 \text{ мл}.\end{aligned}$$

Рассчитываем стандартное отклонение отдельного измерения по уравнению (7):

$$\begin{aligned}s_{x_i} &= \sqrt{\frac{(0,0009 + 0,0009 - 0,0049 + 0,0009 - 0,0289 + 0,0289 + 0,0009)}{7 - 1}} = \\ &= \sqrt{\frac{0,0025}{6}} = 0,020.\end{aligned}$$

Стандартное отклонение среднего значения случайной величины определяется по формуле (4) и равна:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{0,020}{7}} = 0,0534.$$

Для расчета доверительного интервала необходимо определить по формуле (9) его полуширину:
 $\Delta\bar{x} = 4,317 \cdot 0,0534 = 0,230$,

где t_α – критическое значение критерия Стьюдента при $f = n - 1 = 7 - 1 = 6$, определенное по таблице (Приложение 4) для вероятности 95%.

Доверительный интервал для вероятности 95% определяется неравенством (11) и равен: $15,27 - 0,230 < \mu < 15,27 + 0,230$.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. При определении вязкости растворов желчных кислот получили следующие результаты:

№ измерения	1	2	3	4	5
n (число капель)	124	123	124	122	124

Определите среднее арифметическое значение числа капель.

(Ответ: 123,4)

2. Фармацевт сделал пять измерений рН раствора и получил следующие значения: 3,87; 3,89; 3,86; 3,88 и 3,86. Определите среднее арифметическое значение рН, среднее квадратичное отклонение отдельного измерения, среднее квадратичное отклонение среднего и доверительный интервал для среднего арифметического.

(Ответ: 3,87; 0,013; 0,051; $3,87 - 0,141 < \mu < 3,87 + 0,141$)

3. При измерении константы скорости некоторой реакции в пяти опытах получены значения 0,100; 0,105; 0,101; 0,108 и 0,100 с^{-1} . После изменения методики в шести дополнительных опытах в тех же условиях были получены значения 0,097; 0,099; 0,098; 0,095; 0,096 и 0,097 с^{-1} . Значимо ли различие между дисперсиями в двух сериях измерений?

(Ответ: разница между дисперсиями двух серий результатов незначима)

4. Два фармацевта по однотипной методике проводили физико-химическое исследование природных сорбентов. После титрования фильтрата раствором щелочи получили следующие результаты, V (мл):

фармацевт 1	21,6	21,1	21,4	21,7	21,9			
фармацевт 2	22,0	20,6	21,3	20,4	21,2	21,5	21,4	20,9

Можно ли считать значимым различие между средними значениями объемов титранта, полученными двумя фармацевтами?

(Ответ: разница между дисперсиями двух серий результатов значима)

2. Ошибки измерений

Источники ошибок измерений могут быть самыми разнообразными: ошибка измерительных приборов, неопытность экспериментатора, расчет по формулам. По источникам ошибки измерений подразделяют на грубые, систематические и случайные.

Грубые ошибки или *промахи* вызваны нарушениями основных условий измерения, несоблюдением методики проведения эксперимента или небрежностью в работе. Результат, содержащий грубую ошибку, резко отличается по значению от остальных измерений. Грубые ошибки устраняются при повторном проведении эксперимента с соблюдением всех требуемых условий, предусмотренных методикой.

Систематические ошибки могут быть вызваны неполадками в работе измерительных приборов (приборные ошибки), обусловлены несовершенством метода измерений (методические ошибки), при использовании неточно откалиброванной посуды, при титровании раствором с неправильно установленным титром или загрязнения реагентов. Систематическая ошибка влияет на среднее серии измерений, вызывая завышение или занижение каждого результата. Например, смещен ноль шкалы прибора и все результаты измерений отличаются от действительных на величину этого смещения. Систематические ошибки могут быть устранены введением соответствующих поправок в результаты измерений.

Случайные ошибки измерений неизбежны. Случайные ошибки возникают вследствие неспособности экспериментатора полностью контролировать условия (изменение температуры, давления, влажности воздуха) или абсолютно воспроизводимо считывать результаты измерений со шкалы прибора. Они могут привести к завышению или занижению результатов и повлиять на среднее нескольких результатов, но при увеличении числа результатов положительные ошибки стремятся компенсировать отрицательные, а среднее стремится к истинному значению.

Рассмотрим систематическую и случайную ошибки, которые могут возникнуть при проведении обычного эксперимента, например, при титровании фильтрата (водного раствора уксусной кислоты), полученного после адсорбции активированным углем,

стандартным раствором гидроксида натрия. Это сравнительно простой эксперимент; многие другие эксперименты включают большее число стадий.

Вероятность возникновения случайной и систематической ошибки возможна на каждом этапе эксперимента. Например, при измерении объема уксусной кислоты, взятого для титрования. При отборе каждой пробы одной и той же пипеткой возникает систематическая ошибка, если только средний объем выливаемой жидкости не будет точно таким, каким его считают. Пипетки градуируют при изготовлении, но полностью полагаться на точность градуировки нельзя. Для пипетки высшего качества объемом 25 мл эта цифра может быть дана с ошибкой $\pm 0,025$ мл при температуре (обычно 25 °C), при которой пипетка, по мнению изготовителя, будет использоваться. Соответствующая относительная ошибка равна $\pm \frac{0,025}{25} = \pm 1 \cdot 10^{-3}$, или $\pm 0,1\%$. Результат может откло-

няться на 0,1% от истинного значения в том или другом направлении. Систематическая ошибка будет значительно больше, если пипеткой пользоваться неправильно (неверно устанавливая мениск или спуская жидкость слишком быстро), если подвергали ее действию очень концентрированных кислот или щелочей, разъедавших ее внутри, или нагревая, после чего могут потребоваться недели или месяцы, чтобы вернуть ее к первоначальному объему. Пипетку невозможно каждый раз заполнить точно до одного и того же уровня и вылить из нее раствор совершенно одинаково, что также приводит к появлению случайной ошибки. Даже самые аккуратные исполнители, работающие в самых лучших условиях, не смогли бы получить абсолютно идентичные объемы проб для последовательных титрований. Разница в этих объемах зависит от квалификации и аккуратности экспериментатора, она может достигать 0,1 или 0,2 мл или не превышать примерно 0,003 мл. Если не контролировать изменения температуры отбираемого пипеткой раствора, случайная ошибка возрастает, потому что при увеличении температуры увеличивается объем пипетки, а также увеличивается объем раствора. Для пипетки из мягкого стекла и разбавленного водного раствора повышение температуры на 1°С приводит к увеличению ее объема на 0,003% и уменьшению concentra-

ции раствора на 0,026% и, таким образом, к уменьшению количества отобранного вещества на 0,023%.

Ошибки можно допустить на любом этапе работы, для уменьшения систематической и случайной ошибки нужна обычно несколько большая тщательность. Изменение какой-либо детали методики может повлиять и на систематическую и на случайную ошибку.

Абсолютная ошибка Δx_i – это значение разности между результатом измерения x_i и средним арифметическим значением \bar{x} , которая тем ближе к истинному значению измеряемой величины μ , чем больше проведено измерений:

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x} . \quad (13)$$

Абсолютную ошибку выражают в единицах измеряемой величины, то есть Δx имеет размерность ту же, что и x .

Относительная ошибка $\frac{\Delta x_i}{x_i}$ – это отношение абсолютной ошибки Δx_i к полученному значению измеряемой величины x_i :

$$\frac{\Delta x_i}{x_i} . \quad (14)$$

Относительная ошибка – безразмерная величина, она может быть выражена в процентах.

Правильность результата, то есть наличие систематической ошибки, легко проверить, пользуясь справочными или паспортными данными химической посуды и оборудования. Это позволяет находить поправки, с помощью которых можно получить результаты, не содержащие систематической ошибки.

Случайные ошибки, в отличие от систематических исключить нельзя, но, увеличивая количество измерений, можно уменьшить среднее значение случайной ошибки и, в итоге, повысить точность результата измерения.

Измерения могут быть прямые и косвенные.

Ошибки прямых измерений возникают в том случае, если величина измеряется непосредственно без расчета по формуле. Виды ошибок, возникающих при прямых измерениях, рассмотрены

в разделе 1 «Элементы теории вероятностей и математической статистики».

Ошибки косвенных измерений. Косвенными называют такие измерения, при которых вначале проводят прямые измерения некоторых величин (x_1, x_2, \dots), а затем, используя эти значения, рассчитывают по формуле другую величину y .

Результаты большинства физико-химических определений представляют собой итоги косвенных измерений, поскольку даже простой расчет массовой доли компонента в пробе проводится по формуле:

$$y = \frac{x_1}{x_2} \cdot 100\% , \quad (15)$$

где y – массовая доля компонента; x_1 – масса компонента, найденная в ходе анализа; x_2 – исходная навеска пробы.

Если расчеты по формуле включают в себя несколько измеряемых величин, то необходимо учитывать относительную и абсолютную ошибку каждой измеряемой величины. Например, при определении молярной массы вещества M по увеличению температуры кипения ΔT_k разбавленного раствора используют формулу:

$$M = \frac{1000Eg}{G\Delta T_k} ,$$

где E – эбулиоскопическая постоянная; g – масса растворенного вещества; G – масса растворителя. Если считать, что величина E – справочная величина и является точной, то ошибка в расчете молярной массы ΔM будет функцией ошибок непосредственно измеряемых величин Δg , ΔG и $\Delta(\Delta T_k)$. В том случае, когда ошибки не являются случайными и в правой части формулы есть только деление и умножение величин, относительная ошибка рассчитываемой величины будет равна сумме относительных ошибок величин, входящих в правую часть:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta(\Delta T_k)}{\Delta T_k} ,$$

то есть равна сумме относительных ошибок измеренных величин.

Примерами ошибок, которые не являются случайными, могут быть максимальные ошибки, возникающие при отсчете объе-

ма раствора по бюретке или пипетке, при измерении температуры, определении рН с помощью рН-метра и в других аналогичных случаях. Такие ошибки называются иногда *приборными*. Все методы, в которых используются градуировочные графики, эталоны и стандарты, приводят, в конечном счете, к косвенной оценке количеств определяемого компонента.

По ходу последовательных стадий эксперимента и соответствующих им расчетов погрешности накапливаются, и любой пересчет, использующий ранее полученные значения, может сопровождаться лишь возрастанием ошибок.

Примеры решения задач

Для нахождения ошибки рН-метра в кислой и щелочной средах проведены измерения рН стандартных буферных растворов:

№	1	2	3	4	5	6
рН раствора I	3,82	3,86	3,83	3,80	3,81	3,86

Истинное значение рН равно 3,80. Рассчитайте среднее арифметическое значение рН, абсолютную ошибку между результатом измерения и средним арифметическим значением, абсолютную ошибку измерения рН между средним и истинным значением рН.

Решение:

Среднее арифметическое значение рН раствора равно (формула (2)):

$$\text{рН}_{\text{cp}} = \frac{3,82 + 3,86 + 3,83 + 3,80 + 3,81 + 3,86}{6} = 3,83.$$

Абсолютная ошибка между результатом измерения и средним арифметическим значением определяется по формуле (13) и равна:

$$\Delta \text{рН}_1 = \text{рН}_1 - \text{рН}_{\text{cp}} = 3,82 - 3,83 = -0,01;$$

$$\Delta \text{рН}_2 = \text{рН}_2 - \text{рН}_{\text{cp}} = 3,86 - 3,83 = 0,03;$$

$$\Delta \text{рН}_3 = \text{рН}_3 - \text{рН}_{\text{cp}} = 3,83 - 3,83 = 0;$$

$$\Delta \text{рН}_4 = \text{рН}_4 - \text{рН}_{\text{cp}} = 3,80 - 3,83 = -0,03;$$

$$\Delta p\text{H}_5 = p\text{H}_5 - p\text{H}_{\text{cp}} = 3,81 - 3,83 = -0,02;$$

$$\Delta p\text{H}_6 = p\text{H}_6 - p\text{H}_{\text{cp}} = 3,86 - 3,83 = -0,03.$$

Абсолютная ошибка измерения рН между средним и истинным значением рН равна:

$$\Delta p\text{H} = p\text{H}_{\text{cp}} - p\text{H}_{\text{станд}} = 3,83 - 3,80 = 0,03.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Энтальпия растворения безводной соли, найденная в результате эксперимента, равна 16,13 кДж/моль, а рассчитанная по стандартным значениям энтальпий равна 17,05 кДж/моль. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку измеренной величины. (Ответ: $-0,92$ кДж/моль; 5,39%)

2. При титриметрическом определении концентрации уксусной кислоты после адсорбции, были получены следующие объемы щелочи:

№ измерения	1	2	3	4	5
V, мл	9,2	9,3	9,2	9,3	9,1

Рассчитайте абсолютную ошибку результатов измерений, учитывая, что рассчитанное значение объема щелочи равно 9,18 мл. (Ответ: 0,04 мл)

3. Округление чисел

В учебно-исследовательских работах студентов, как и в любых научных исследованиях, всегда требуется приводить абсолютные и относительные ошибки измеряемых величин. Однако в условиях расчетных задач курса физической и коллоидной химии практически никогда не приводятся погрешности значений исходных величин. Это связано с тем, что при решении задач основное внимание уделяется пониманию изучаемых явлений, а также применению уравнений для физико-химических расчетов. В этом случае для правильной записи промежуточных и окончательного результатов расчетов сохраняют определенное число значащих цифр.

Значащими цифрами называют все отличные от нуля цифры в десятичном изображении числа и нули, расположенные между ними и в конце числа. Нули, стоящие в конце числа, указывают на точность. Нули, стоящие левее первой отличной от нуля цифры, не являются значащими цифрами. Например, числа 0,00035 и 7,2 имеют по две значащие цифры, число 5,30 имеет три, а число 81,04 – четыре значащие цифры. Нули, записанные в конце целого числа, в одних случаях могут быть значащими, а в других незначащими цифрами. Например, если число 1600 задано с точностью до единиц, то оно имеет четыре значащие цифры, а если – с точностью до сотен, то две. В последнем случае нули не являются значащими цифрами. Для того чтобы по записи числа можно было определить количество значащих цифр, рекомендуется представлять числа в виде произведения двух сомножителей в нормальной форме (запятая поставлена после первой слева значащей цифры). В таком представлении количество значащих цифр числа равно количеству значащих цифр первого сомножителя. Так, число $4,00 \cdot 10^5$ имеет три значащих цифры.

Результаты измерений и приближенных расчетов всегда записывают так, что последняя значащая цифра результата содержит ошибку, то есть недостоверна.

При решении задач ограничиваются только округлением чисел, получившихся при расчетах, причем так, чтобы только последняя цифра числа содержала ошибку, то есть правильной является запись, при которой последняя цифра приближительна, а предпоследняя – точна: 23,7 см и 38,623°C.

Рассмотрим правила округления, которыми следует руководствоваться при арифметических действиях.

Погрешность суммы или разности определяется ошибкой числа, у которого меньше значащих цифр. Например, при сложении чисел 50,1; 2 и 0,55 погрешность определяется ошибкой числа 2, следовательно, сумму чисел $50,1 + 2 + 0,55 = 52,65$ следует округлить до 53.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $4 \cdot 10^{-5}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ их следует представить следующим образом: $0,004 \cdot 10^{-2}$; $3,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,015 \cdot 10^{-2}$. Пользуясь правилом погрешности суммы, получаем

$$0,004 \cdot 10^{-2} + 3,00 \cdot 10^{-2} + 0,015 \cdot 10^{-2} = 3,02 \cdot 10^{-2},$$

поскольку ошибку суммы определяется значимостью числа $3,00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число значащих цифр.

Для оценки погрешности произведения или частного пользуются следующим правилом: погрешность произведения или частного определяет сомножитель с наименьшим числом значащих цифр. Например, при перемножении чисел 1,5 и 2,35 произведение должно содержать две значащие цифры, т.е. $1,5 \cdot 2,35 = 3,5$ (а не 3,525, как это получается при перемножении с помощью калькулятора).

Иногда это правило приводит к ошибочным выводам. Более строгий подход основан на сравнении относительных погрешностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная ошибка равна отношению абсолютной ошибки числа к самому числу. Относительная ошибка произведения (или частного) равна сумме относительных ошибок сомножителей. Например, нужно найти частное $98:87,25$. Относительные ошибки составляют:

$$1:98 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ и } 0,01:87,25 = 1 \cdot 10^{-4}.$$

Следовательно, относительная ошибка частного равна $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$.

С помощью калькулятора получаем 1,1232... . Абсолютная ошибка частного равна

$$1,1232... \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2},$$

то есть, ошибочна вторая цифра после запятой и частное следует округлить до 1,12. Заметим, что, если руководствоваться нестрогим правилом, следует оставить лишь две значащие цифры, т.е. округлить частное до 1,1. Однако в большинстве случаев это правило ошибочно.

При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное степени. Так, при возведении в квадрат она удваивается.

При извлечении корня также необходимо учитывать погрешность подкоренного числа. Относительная ошибка результата извлечения корня вдвое меньше относительной ошибки подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается, например $\sqrt{1,00} = 1,000$, так как относительная ошибка числа 1,00 равна $1 \cdot 10^{-2}$, а результата извлечения корня равна 0,005. Следовательно, абсолютная ошибка результата равна $1,00 \cdot 0,005 = 0,005$. Таким образом, неопределенность заклю-

чена в третьем знаке после запятой (в четвертой значащей цифре, а не в третьей, как в подкоренном числе).

Эти правила позволяют грубо оценить ошибку получаемой величины и поэтому в исследовательских работах их никогда не применяют, а рассчитывают абсолютные и относительные ошибки, в том числе с применением коэффициента Стьюдента.

Примеры решения задач

При приготовлении буферного раствора были слиты 10,1 мл раствора слабой кислоты, 2,55 мл раствора соли этой кислоты и 40 мл дистиллированной воды. Определите общий объем буферного раствора.

Решение:

Складываем объемы всех растворов:

$$40 + 10,1 + 2,55 = 52,65 \text{ мл.}$$

Точность суммы будет ограничиваться числом 40, так как у него вообще отсутствуют знаки после запятой, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53$ мл.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определите число значащих цифр:
1,01; 1,24200; 0,00013; 5,48; 15,0203; 6,8893; 7,00024.
2. Вычислите результат и сделайте правильно его округление:
а) $1,153 + 2,127 + 3,150$; б) $10,1412 - 10,0$;
в) $\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$; г) $1 \cdot 10^{-2} : 0,015 \cdot 10^{-5}$;
д) $5,18 \cdot 10^{-2} + 8,00 \cdot 10^{-3} + 7,269 \cdot 10^{-5}$.

4. Построение графиков

Наиболее выразительная, информативная и удобная форма представления экспериментальных данных – графическая. Графический метод обладает преимуществом наглядного представления о взаимной связи между изучаемыми величинами и позволяет непосредственно осуществлять ряд измерительных и вычислительных операций (интерполяция, экстраполяция, дифференцирование, интегрирование). Графики позволяют непосредственно обнаружить точки перегиба, максимумы и минимумы, периодичность и другие особенности, которые недостаточно отчетливо проявляются в таблицах. При этом чаще используется прямоугольная система координат. По оси абсцисс откладываются значения независимой переменной, а по оси ординат – значения функции этой переменной.

Размер графика должен быть не менее 10 см × 10 см. График должен быть квадратным или близким по форме к квадрату. Он выполняется на миллиметровой бумаге или с помощью компьютера (например, электронных таблиц Excel или других программ).

Если график строят вручную без применения компьютера, то его построение начинают с определения по исходным табличным данным минимального и максимального значения x и y для того, чтобы выбрать крайние значения масштабных точек по каждой из осей. Интервалы между значениями масштабных точек должны быть кратны 2, 4, 5 или 10. В этом случае удобно находить промежуточные значения между масштабными точками (рис. 3 и 4).

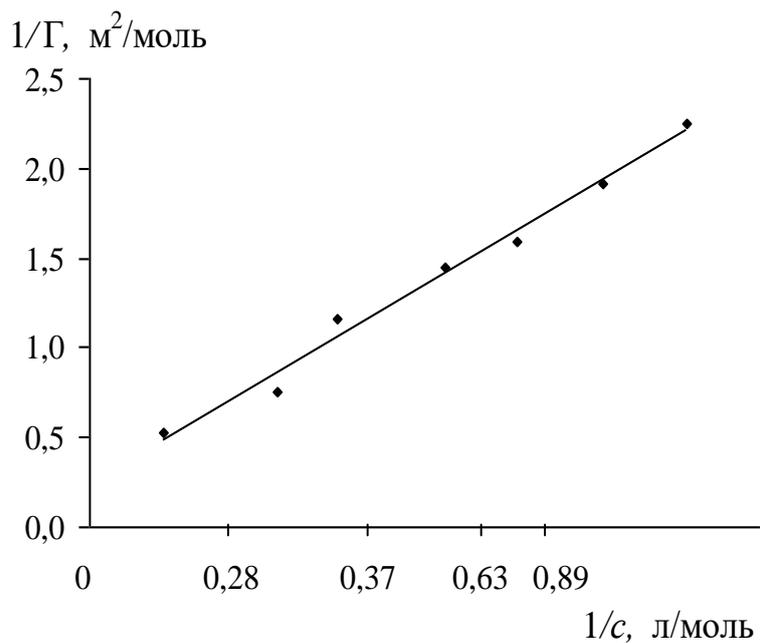


Рис. 3. График зависимости для определения констант уравнения адсорбции Ленгмюра. *Неправильно выбран масштаб по оси абсцисс: интервалы между масштабными точками выбраны случайным образом*

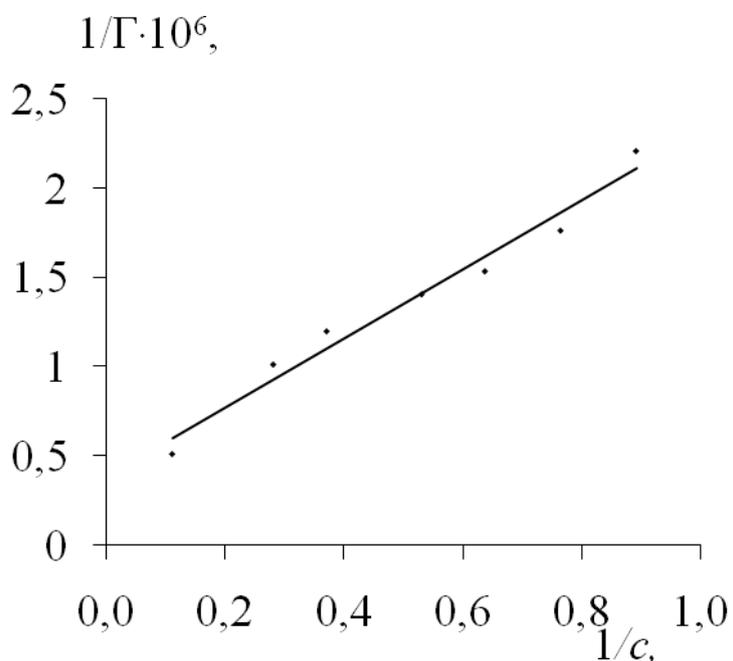


Рис. 4. График зависимости для определения констант уравнения адсорбции Ленгмюра. *Масштаб по оси абсцисс выбран правильно*

В целях сокращения неиспользуемой площади графика не следует начинать ось с нуля, когда величина по этой оси известна не с нулевого значения (рис. 5 и 6).

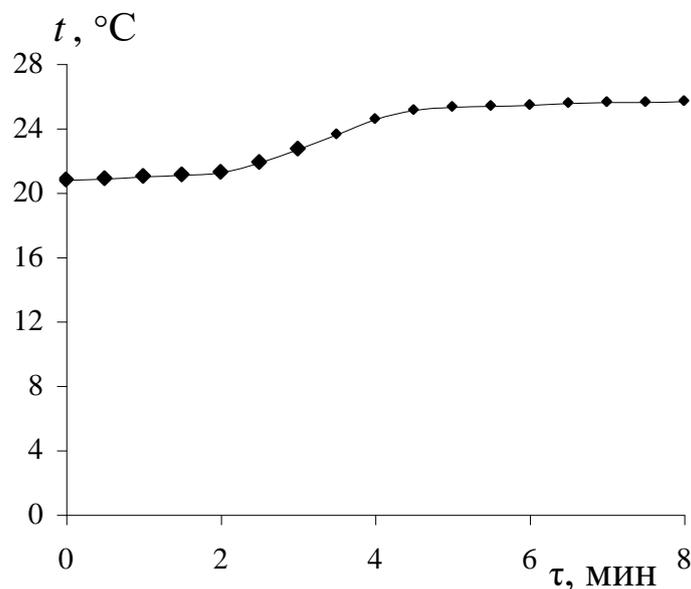


Рис. 5. Зависимость температуры в процессе растворения безводной соли от времени. *Неправильно выбран масштаб по оси ординат: в качестве минимального значения температуры необходимо было выбрать не 0°C , а 20°C*

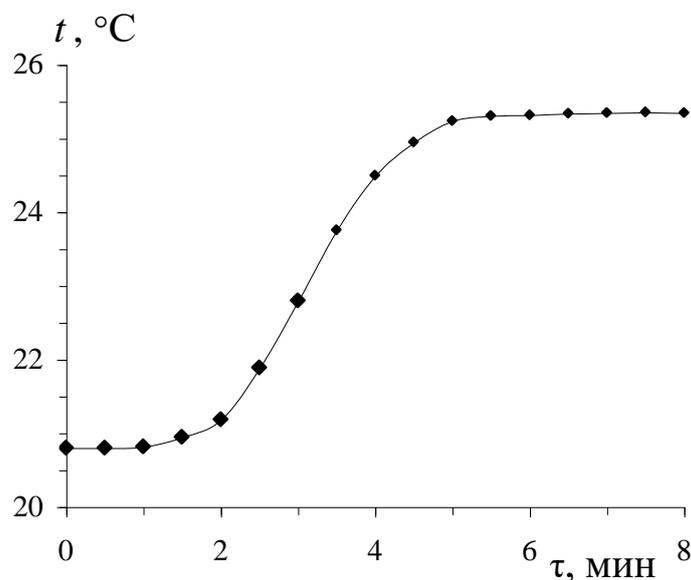


Рис. 6. Зависимость температуры в процессе растворения безводной соли от времени. *Масштаб по оси ординат выбран правильно*

Число масштабных точек на осях координат не должно быть избыточным или недостаточным (рис. 7, 8, и 9).

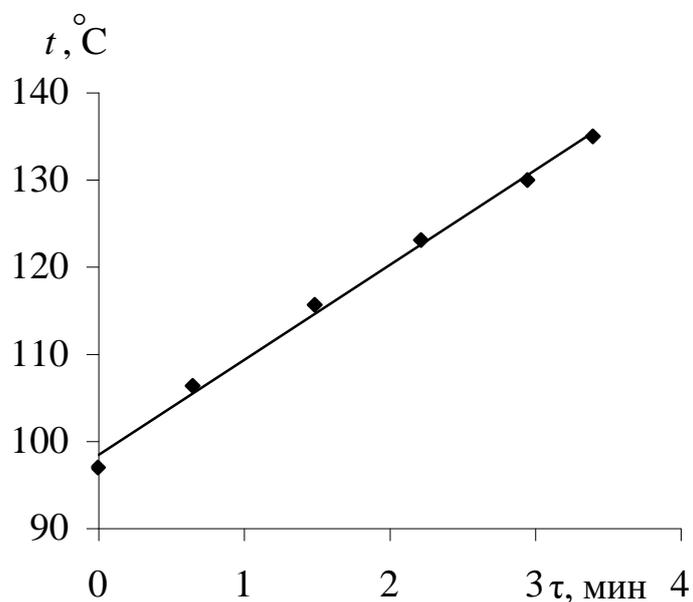


Рис. 7. Правильно выбран масштаб по обеим осям: достаточное число масштабных точек

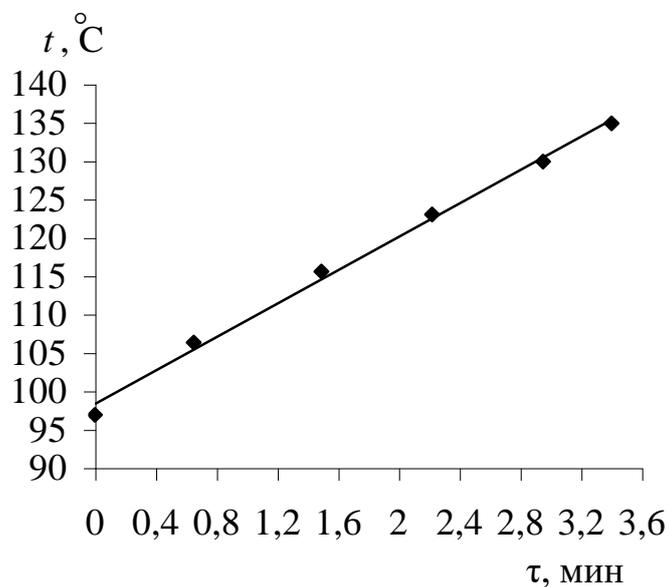


Рис. 8. Неправильно выбран масштаб по обеим осям: избыточное число масштабных точек

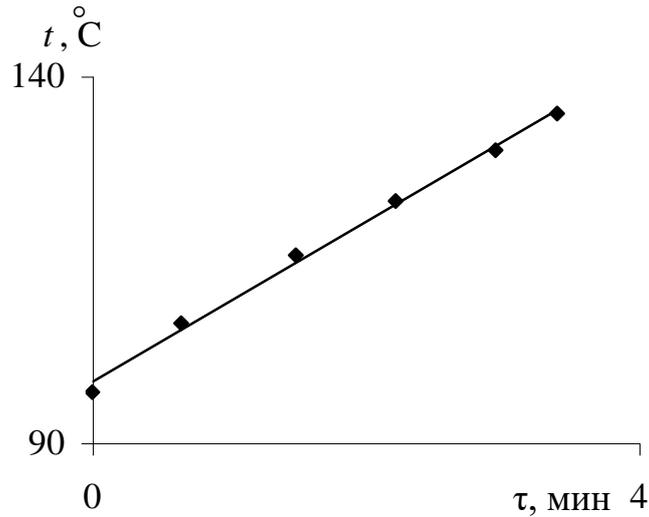


Рис. 9. *Неправильно выбран масштаб по обеим осям: недостаточное число масштабных точек*

Нельзя располагать масштабные точки на оси в логарифмическом масштабе, если необходим линейный масштаб по этой оси. Такая ошибка может возникать, если для приготовления растворов каждый последующий готовится разбавлением предыдущего в 2 раза (рис. 10 и 11).

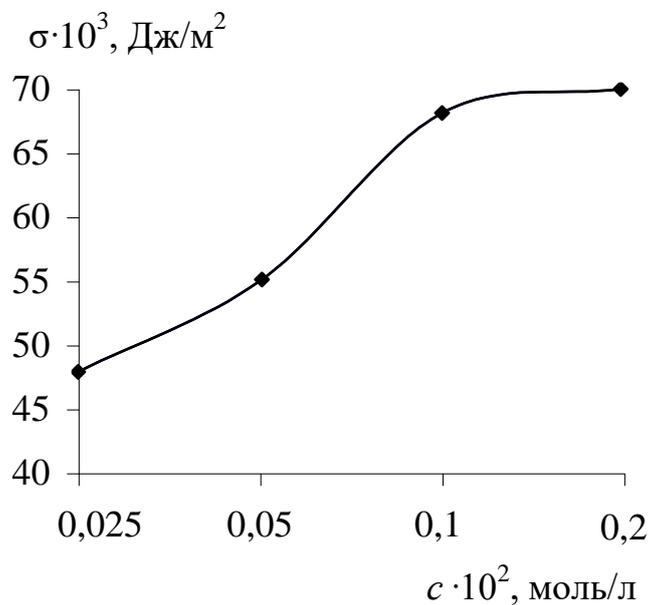


Рис. 10. *Неправильный график: масштабные точки по оси абсцисс расположены в логарифмическом масштабе, хотя их нужно было расположить в линейном масштабе*

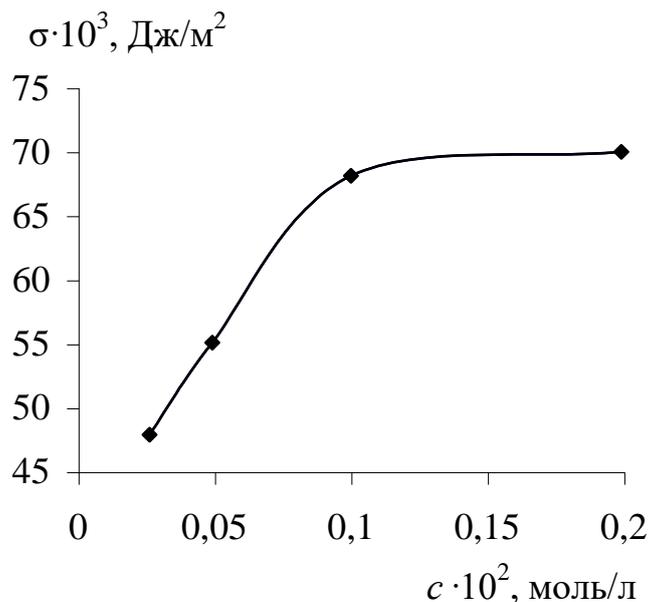


Рис. 11. *Правильный график*: точки по обеим осям расположены в линейном масштабе

В конце каждой оси должно находиться условное обозначение величины и ее размерность, например: c , ммоль/л. Если измеряемые величины намного больше или намного меньше единицы, то их записывают через множитель $10^{\pm n}$, который ставят рядом с условным обозначением или названием этих величин, например: $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м². Причем показатель степени записывается на графике (рис. 12) или в таблице (1) с противоположным знаком по отношению к исходному значению.

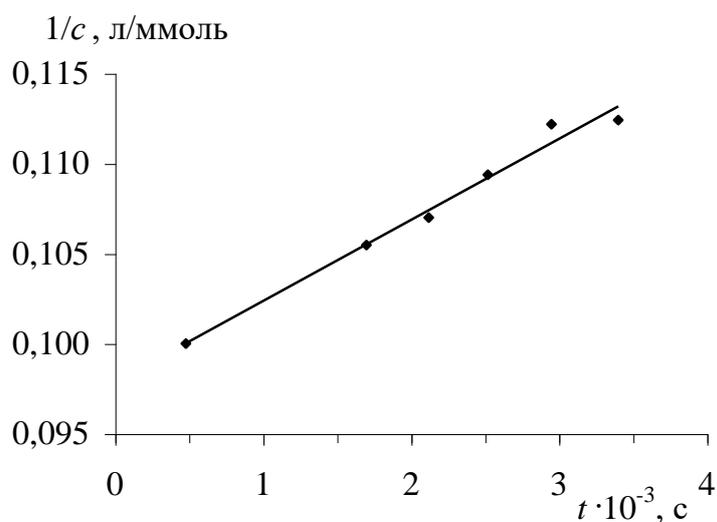


Рис. 12. Зависимость концентрации реагента от времени для химической реакции 2 порядка

Рассмотрим пример. Поверхностное натяжение воды при различных температурах приводится в справочнике в виде таблицы:

Таблица 1. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
20	72,75
21	72,59
22	72,44
23	72,28
24	72,13
25	71,97

Допустим, эксперимент проходил при температуре 25°C . Тогда σ воды при этой температуре равна:

$$\sigma \cdot 10^3 = 71,97; \quad \sigma = 71,97/10^3; \quad \sigma = 71,97 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Экспериментальные точки наносят на поле графика без указания их координат на поле и на осях (рис. 13).

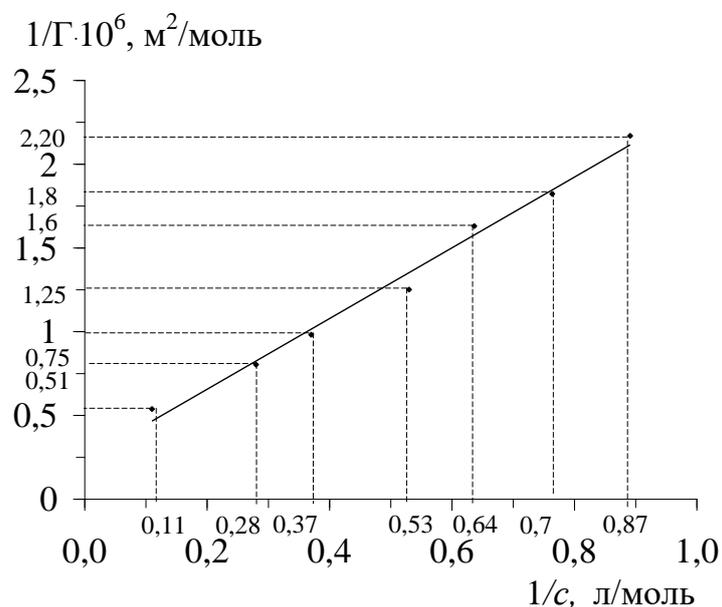


Рис. 13. График зависимости для определения констант уравнения адсорбции Ленгмюра. Рисунок оформлен неправильно: указаны координаты каждой экспериментальной точки

Часто графиком зависимости в физико-химических исследованиях является прямая линия. В этом случае ее проводят так, чтобы экспериментальные точки на рисунке лежали равномерно около проведенной прямой (рис. 14). Экспериментальные точки соединять ломаной линией, как правило, нельзя (рис. 14, кривая 2), так как разброс точек объясняется ошибками измерений. Однако в некоторых случаях, например, в термическом анализе кривые охлаждения имеют вид ломаных линий. По той же причине, в общем случае, все экспериментальные точки нельзя соединять плавной линией (рис. 14, кривая 3). Если график имеет сложный вид, например, содержит точки максимума, минимума, перегиба, то плавную линию в этих областях можно проводить только в том случае, если экспериментальных точек достаточно много. И в этом случае линия не должна проходить по всем точкам, то есть должна быть усредняющей.

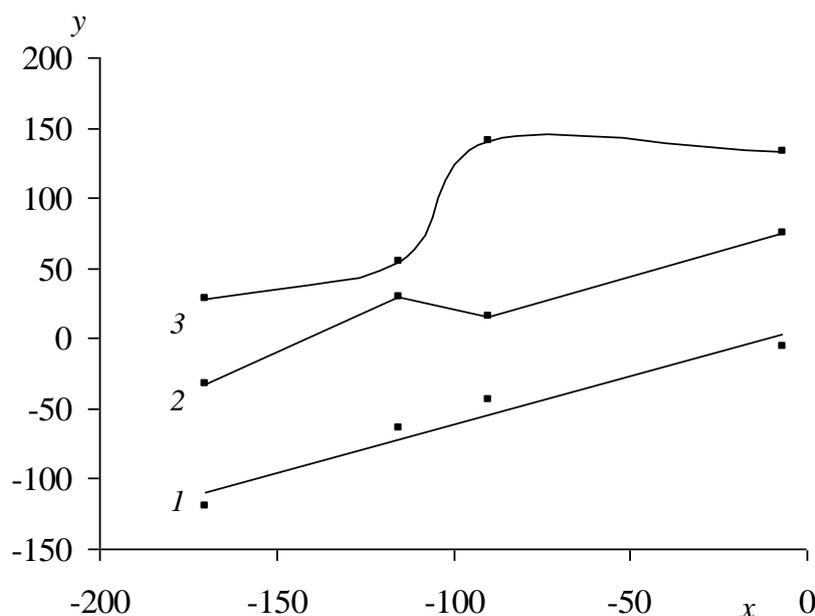


Рис. 14. Примеры построения линий по экспериментальным данным:

- 1 — правильно проведенная прямая, в том случае, когда заранее известно, что зависимость между y и x линейна;
- 2 — неправильный график: нельзя проводить зигзагообразную линию по всем точкам;
- 3 — неправильный график: нельзя строить плавную линию по всем точкам.

Подпись к рисунку должна содержать номер, название и расшифровку условных обозначений. Если рисунок один, пишется слово «Рис.» без номера.

График должен строиться так, чтобы он занимал большую часть рисунка (рис. 15 и 16).

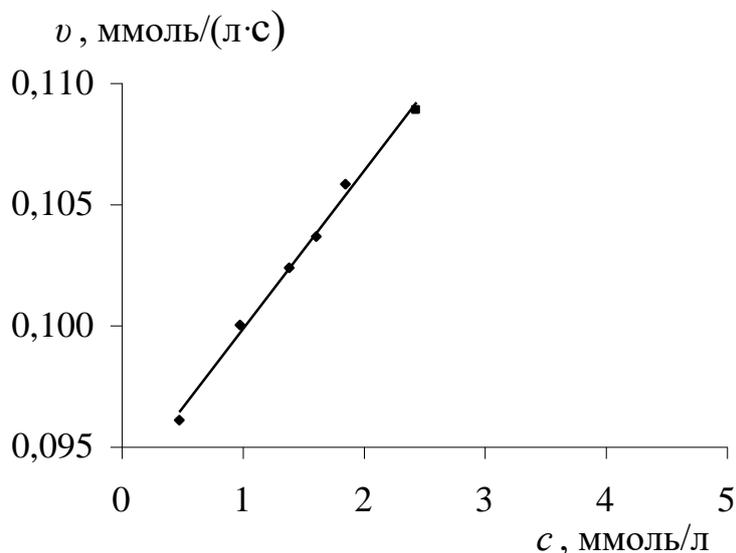


Рис. 15. Зависимости скорости реакции от концентрации реагента. *Неправильно выбрано максимальное значение концентрации по оси x : правая половина графика не используется*

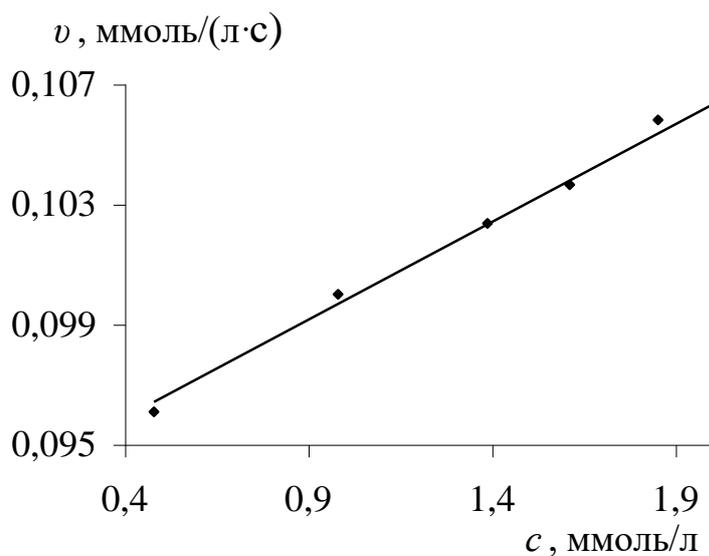


Рис. 16. Зависимости скорости реакции от концентрации реагента. *Правильно построенный график*

Даже если одна, или обе величины отрицательны, то и в этом случае обычно строят график в первом квадранте, то есть располагают оси слева и внизу (рис. 17).

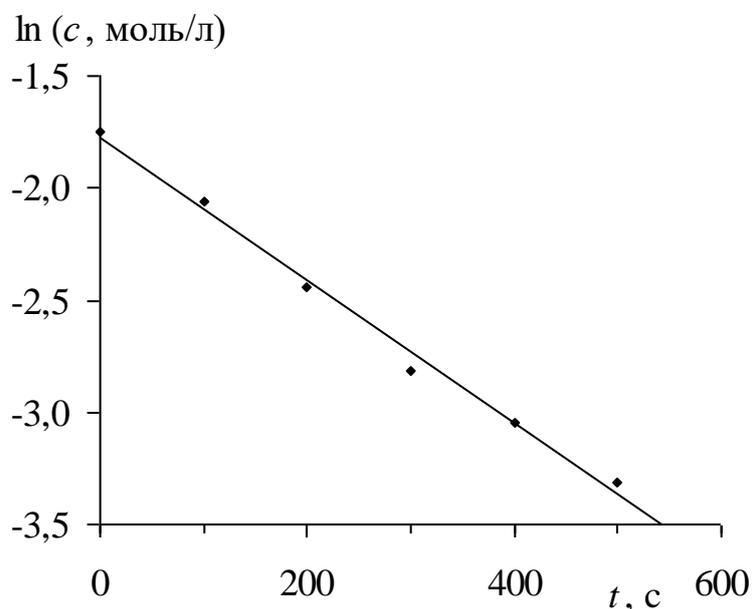


Рис. 17. Зависимость $\ln(c, \text{ моль/л})$ от времени. *Правильный график*

В физико-химических исследованиях часто возникает необходимость определения значения y по графику за пределами той области, где находятся экспериментальные точки. В этом случае применяют графическую экстраполяцию. Она наиболее надежна в случае линейной зависимости. Для этого прямую продолжают до требуемого значения x . Чаще всего экстраполируют до значения $x = 0$ (рис. 18), а если ось ординат проходит через эту точку, то экстраполируют на ось ординат (рис. 19).

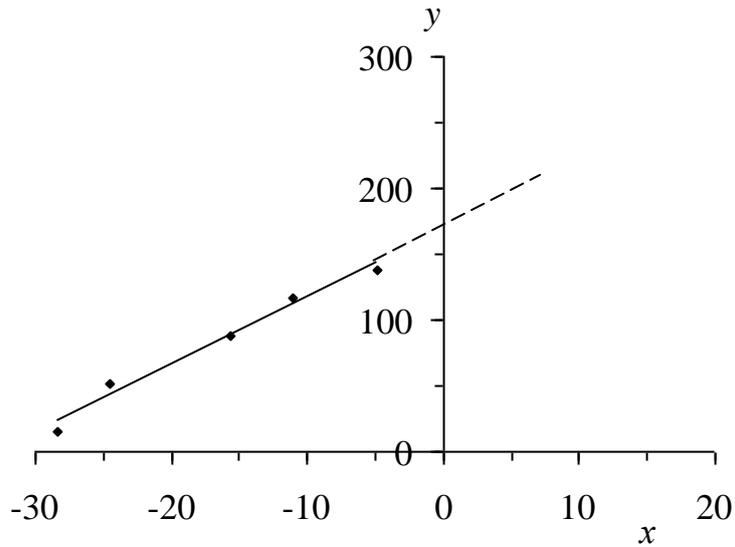


Рис. 18. Графическая экстраполяция для случая, когда значения по оси абсцисс отрицательные

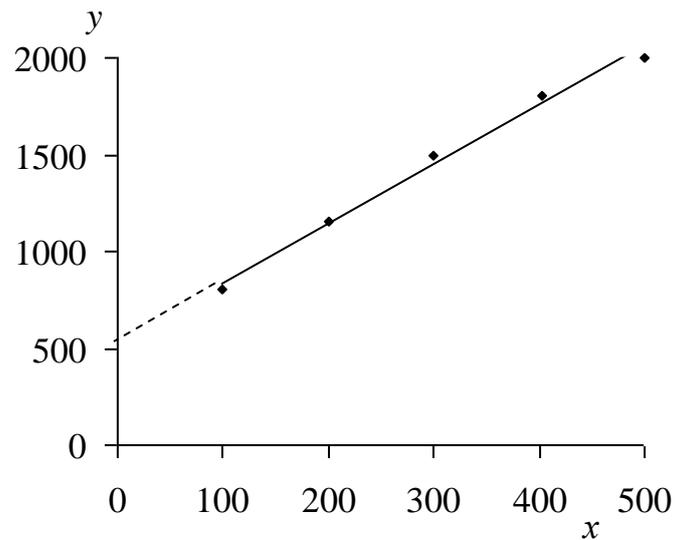


Рис. 19. Графическая экстраполяция для случая, когда значения по оси абсцисс положительные

Графическая интерполяция осуществляется непосредственным отсчетом по графику значения y при заданном значении x (или x при данном y) в тех пределах, в которых произведены измерения (рис. 20).

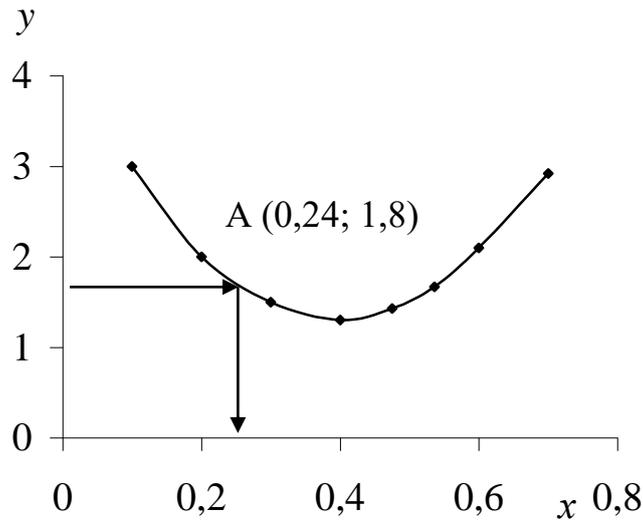


Рис. 20. Графическая интерполяция

Для получения достаточно надежных результатов на участках кривой с перегибами, с резко выраженным экстремумом необходимо иметь на них достаточно близко расположенные точки. Примерами графической интерполяции может служить определение поверхностного натяжения по графику его зависимости от температуры, плотности растворов при промежуточных значениях концентраций, которые не приведены в таблице, использование калибровочных кривых.

Примеры решения задач

1. Постройте график зависимости приведенной вязкости растворов от концентрации по следующим данным:

η , 1/г	2	3,9	4,3	6,5	8
c , г/л	10	20	30	40	50

Определите методом экстраполяции характеристическую вязкость растворов.

Решение:

Строим график зависимости η от c (рис. 21).

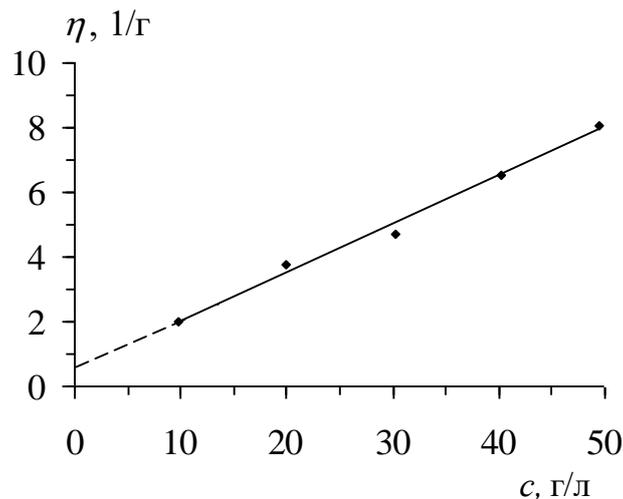


Рис. 21. График зависимости приведенной вязкости растворов от концентрации

Характеристическую вязкость определяем методом экстраполяции, то есть продолжаем прямую до пересечения с осью ординат, $[\eta] = 0,6$.

2. Определите значение давления насыщенного пара воды при температуре 37°C по справочным данным:

$t, ^{\circ}\text{C}$	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	50,0	55,0
$P, \text{Па}$	1704,1	2336,8	3166,3	4241,7	5621,7	7374,9	12335	15740

Решение:

Строим график зависимости давления насыщенного пара воды от температуры (рис. 22).

Проводя интерполяцию, находим, что давление насыщенного пара воды при температуре 37°C равно $6,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

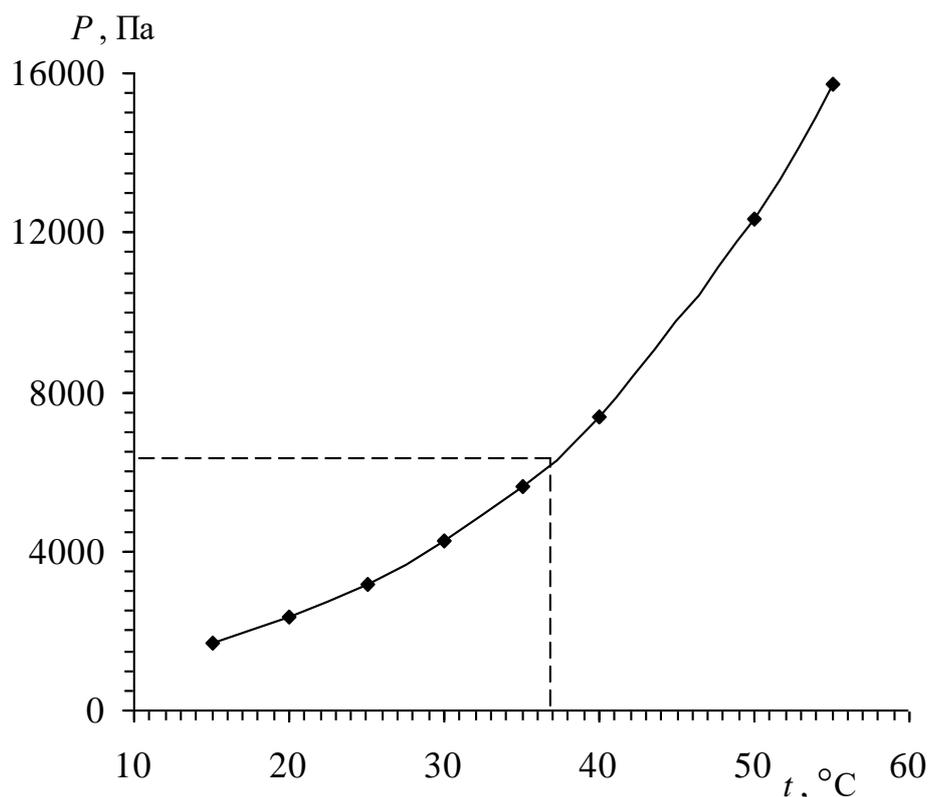


Рис. 22. Зависимость давления насыщенного пара воды от температуры

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Постройте график зависимости поверхностного натяжения раствора изоамилового спирта в воде от его концентрации по следующим данным ($T = 298$ К):

c , ммоль/л	0	7,8	15,6	125	250
σ , мДж/м ²	71,9	70,0	69,1	55,1	47,9

Определите методом интерполяции поверхностное натяжение раствора при концентрации изоамилового спирта 25 ммоль/л.
(*Ответ:* 67,8 мДж/м²)

2. Определите методом интерполяции вязкость воды при температуре 42°C по справочным данным:

t , °C	15	20	25	30	35	40	45	50
η_0 , мПа·с	1,138	1,002	0,890	0,797	0,719	0,653	0,596	0,547

(*Ответ:* 0,63 мПа·с)

3. Постройте график зависимости $1/c$ от времени для кинетического уравнения реакции 2 порядка по следующим данным:

$1/(c, \text{ моль/л})$	$t, \text{ с}$
18,5	200
30	400
42	600
50	800

Определите методом экстраполяции концентрацию вещества в начальный момент времени.

(Ответ: 0,11 моль/л)

5. Расчет коэффициентов прямой

В физико-химических исследованиях и в расчетных задачах часто возникает необходимость определения коэффициентов прямой $y=ax+b$. Коэффициенты a и b могут быть найдены разными способами:

- 1) по графику методом экстраполяции или интерполяции при $x = 0$ определяют коэффициент b в уравнении прямой, а затем по формуле

$$a = \frac{y_1 - b}{x_1}, \quad (16)$$

используя координаты y_i и x_i любой точки, лежащей на прямой, рассчитывают коэффициент a ;

- 2) по двум точкам на прямой рассчитывают коэффициент a ,

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, \quad (17)$$

а затем по формуле

$$b = y_i - ax_i \quad (18)$$

вычисляют коэффициент b ;

- 3) методом наименьших квадратов.

Первый способ определения коэффициентов прямой используется в том случае, когда точка $x = 0$ расположена в пределах рисунка (рис. 23). По графику определяем значение коэффициента b , как ординату точки, лежащей на прямой, у которой абсцисса

равна 0 ($x = 0$). $b = 1$. Далее выбираем любую точку на прямой (например, точку 1), определяем ее координаты и по уравнению (16) рассчитываем значение коэффициента a :

$$a = \frac{y_1 - b}{x_1} = \frac{2,3 - 1}{1} = 1,3.$$

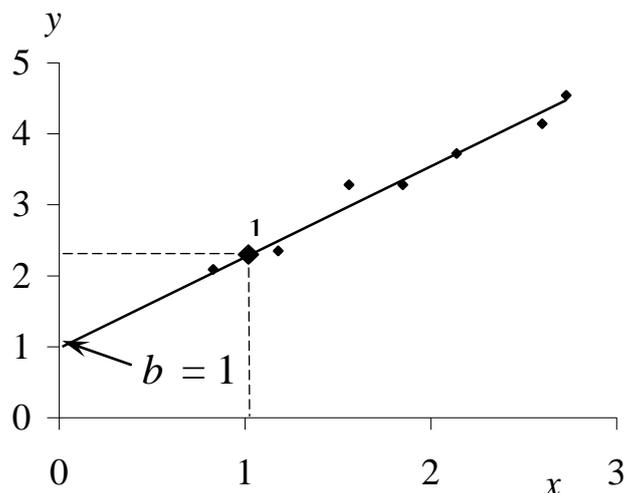


Рис. 23. Вид графика, по которому удобно определять коэффициенты прямой $y = ax + b$ первым способом

В том случае, когда точка $x = 0$ расположена за пределами рисунка, используют *второй способ* определения коэффициентов прямой $y = ax + b$ (рис. 24). Вначале выбираем две любые точки, лежащие на прямой (например, точки 1 и 2) и определяем их координаты:

$$(\cdot)1 (0,8; 2); \quad (\cdot)2 (2,4; 4).$$

Затем рассчитываем угловой коэффициент по формуле (17):

$$a = \frac{4 - 2}{2,4 - 0,8} = 1,25.$$

Далее по уравнению (18) рассчитываем значение коэффициента b :

$$b = y_1 - ax_1 = 2 - 1,25 \cdot 0,8 = 1.$$

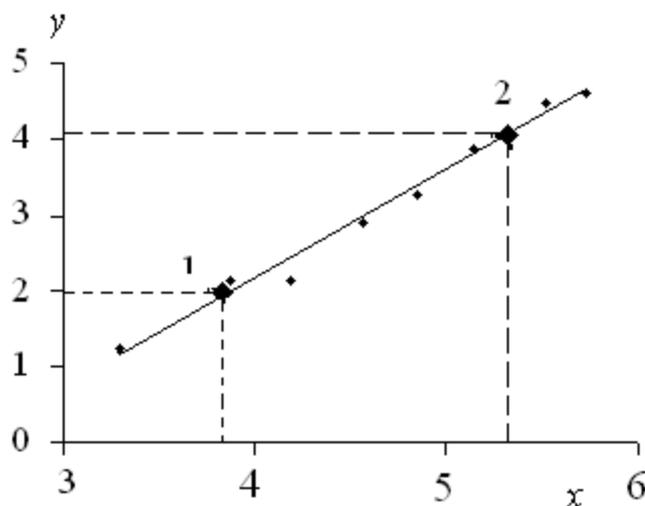


Рис. 24. Вид графика, по которому удобно определять коэффициенты прямой $y=ax+b$ вторым способом

В расчетах, требующих высокой точности нахождения коэффициентов прямой, следует пользоваться *третьим способом* – *методом наименьших квадратов* (МНК).

МНК предназначен для исключения неопределенности рассчитываемых коэффициентов, он позволяет провести единственным образом прямую и рассчитать единственный набор коэффициентов. Данный метод применим как для линейных, так и нелинейных зависимостей. Линия (в частном случае – прямая) проводится по набору экспериментальных точек методом наименьших квадратов таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений ординат экспериментальных точек от расчетных, лежащих на прямой, была минимальной. Теория этого метода позволяет получить для расчета коэффициентов уравнения прямой $y_i = a x_i + b$:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (19)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (20)$$

где n – число экспериментальных точек; x_i и y_i – координаты i -той точки.

Суммы в выражениях (19) и (20) вычисляются по всем значениям от 1 до n . Расчеты проводим, занося промежуточные результаты в таблицу. Рассмотрим пример.

№	x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$
1	2,0	5,6	4,00	11,20
2	3,5	7,3	12,25	12,55
3	4,7	8,3	22,09	39,01
4	5,4	8,8	29,16	47,52
5	6,5	9,8	42,25	63,70
6	8,0	11,2	64,00	89,60
7	9,2	12,3	84,64	113,16
8	10,0	13,3	100,00	133,00
	$\sum x_i = 49,30$	$\sum y_i = 76,6$	$\sum x_i^2 = 358,39$	$\sum x_i y_i = 522,74$

Используя табличные данные, по формулам (19) и (20) рассчитаем коэффициенты:

$$a = \frac{8 \cdot 522,74 - 49,30 \cdot 76,6}{8 \cdot 358,39 - 49,30^2} = 3,78;$$

$$b = \frac{76,6 - 3,78 \cdot 49,30}{8} = 0,952$$

уравнения прямой

$$y = 3,78x + 0,952.$$

Для повышения точности и облегчения расчетов в настоящее время данные расчеты проводят в электронных таблицах *Excel*, где уже заложен метод наименьших квадратов.

Рассмотрим расчет коэффициентов прямой a и b с помощью электронных таблиц *Excel*. Вносим в поле таблицы значения x и y (рис. 26). На главной панели окна активируем иконку «мастер диаграмм», выбираем тип диаграммы – точечная (рис. 27). Далее на области построения диаграммы появляются точки, координаты которых заданы в таблице (в условии задания) (рис. 28). Затем

предлагается озаглавить полученную графическую зависимость и оси координат (рис. 29). После построения графика, необходимо добавить линию тренда (рис. 30), установив ее формат (рис. 31), и уравнение (рис. 32), в которое и будут входить коэффициенты a и b уравнения прямой (рис. 33). В уравнении прямой можно выбрать форму представления значений коэффициентов (числовой, экспоненциальной), а также число десятичных знаков после запятой (рис. 25).

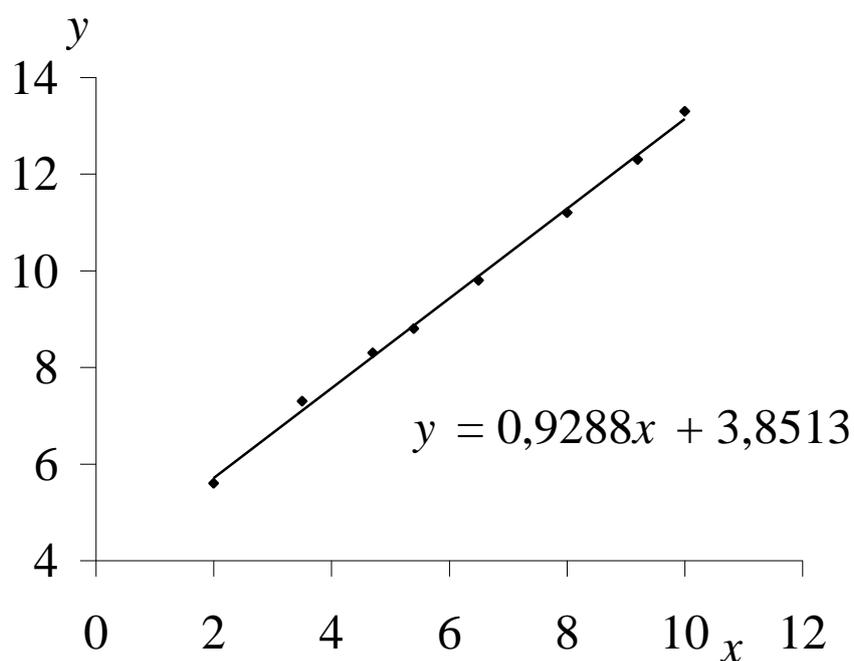


Рис. 25. Расчет коэффициентов прямой методом наименьших квадратов с использованием таблиц Excel

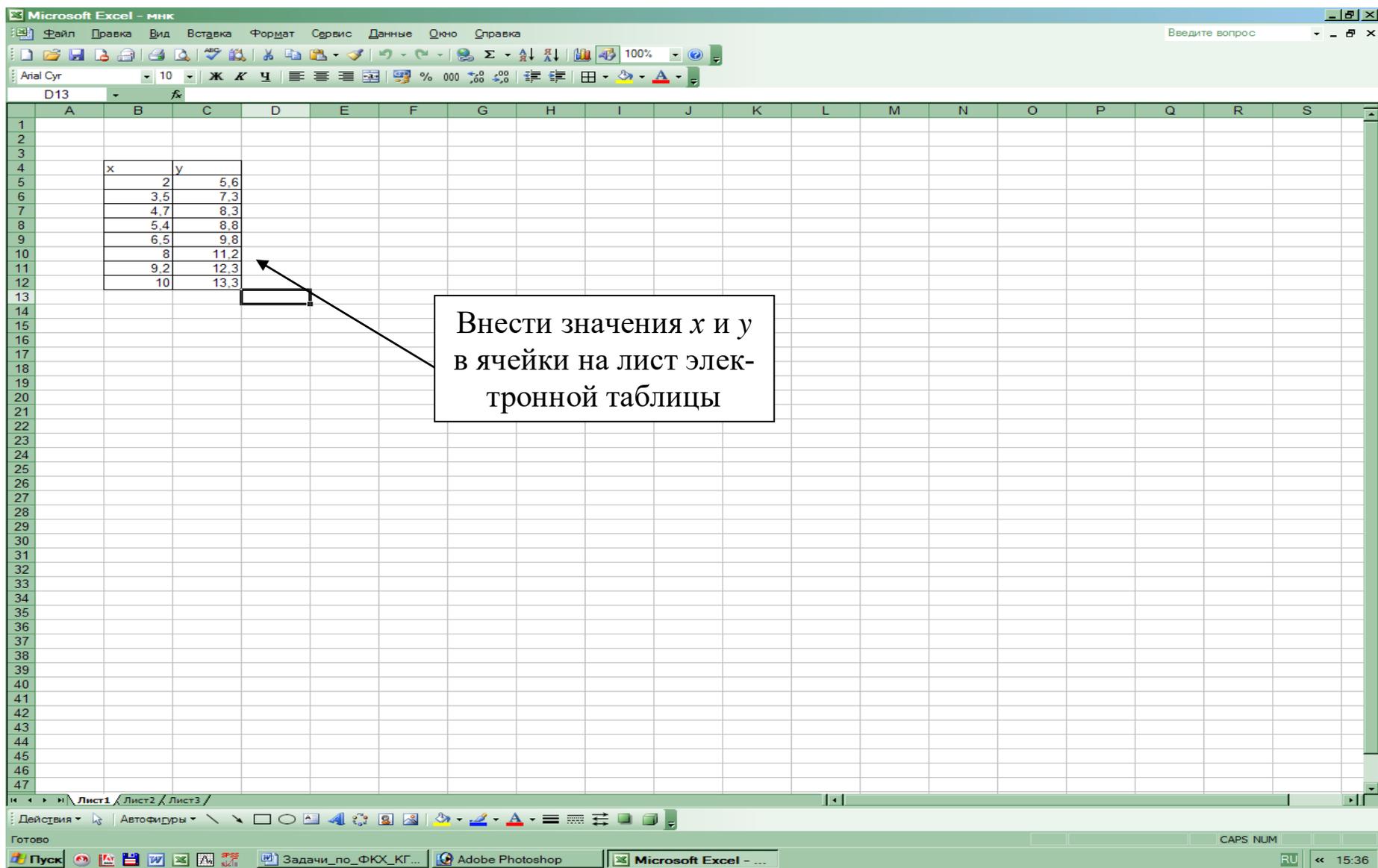


Рис. 26. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: исходные данные

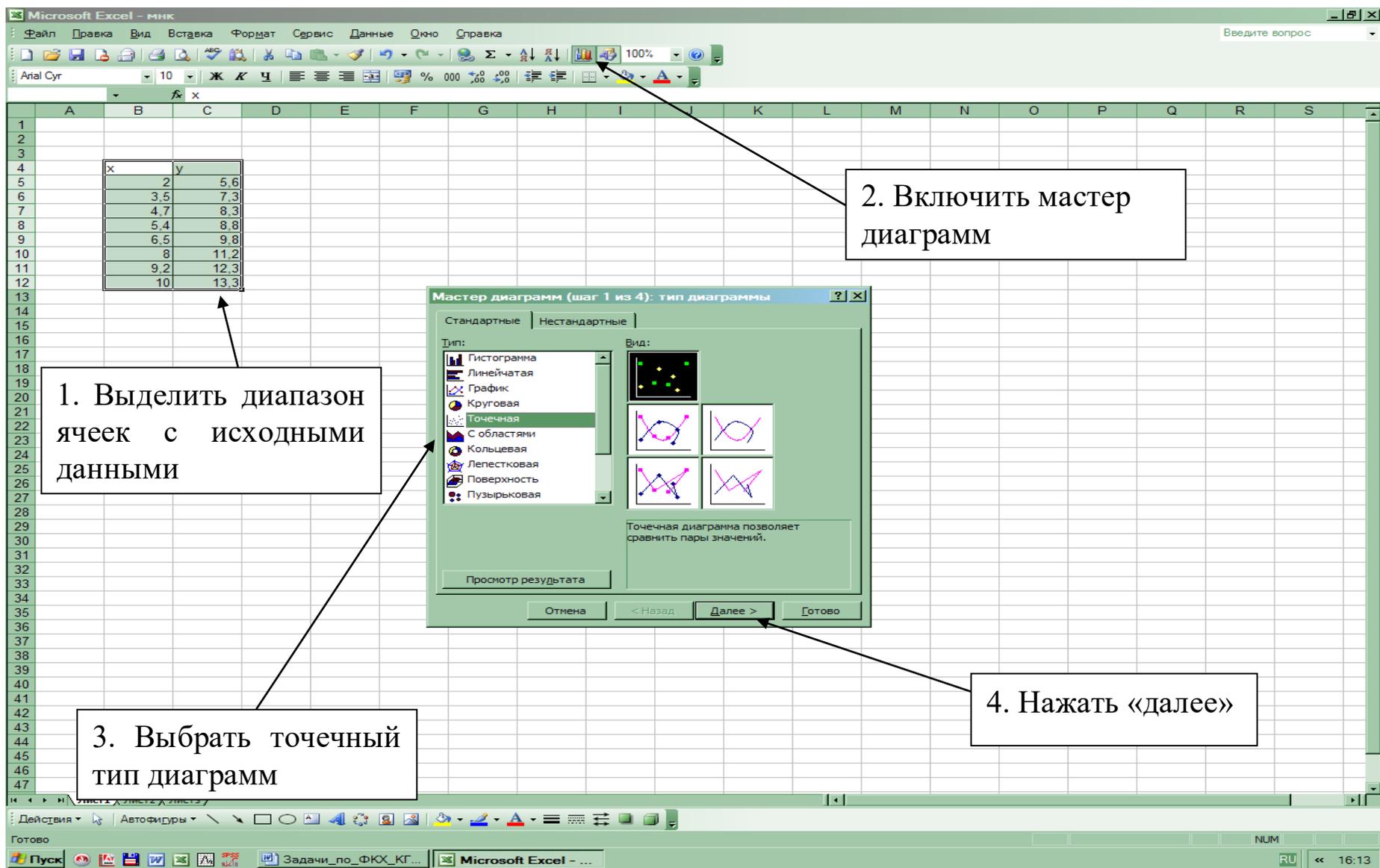


Рис. 27. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: мастер диаграмм

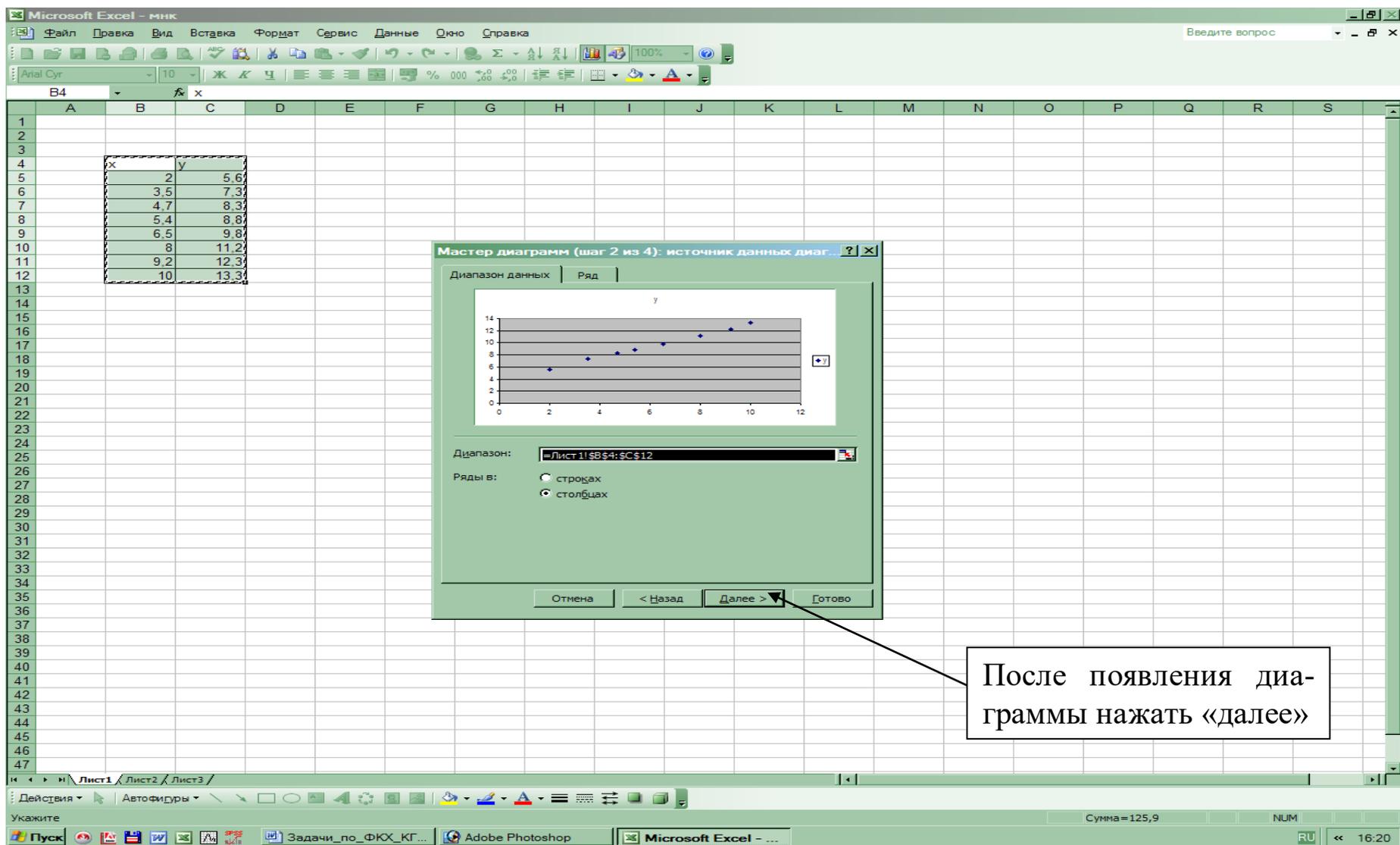


Рис. 28. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: вывод данных на область построения

x	y
2	5,6
3,5	7,3
4,7	8,3
5,4	8,8
6,5	9,8
8	11,2
9,2	12,3
10	13,3

1. Вписать название диаграммы

2. Вписать название координатных осей

3. Нажать «далее»

Рис. 29. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: название диаграммы

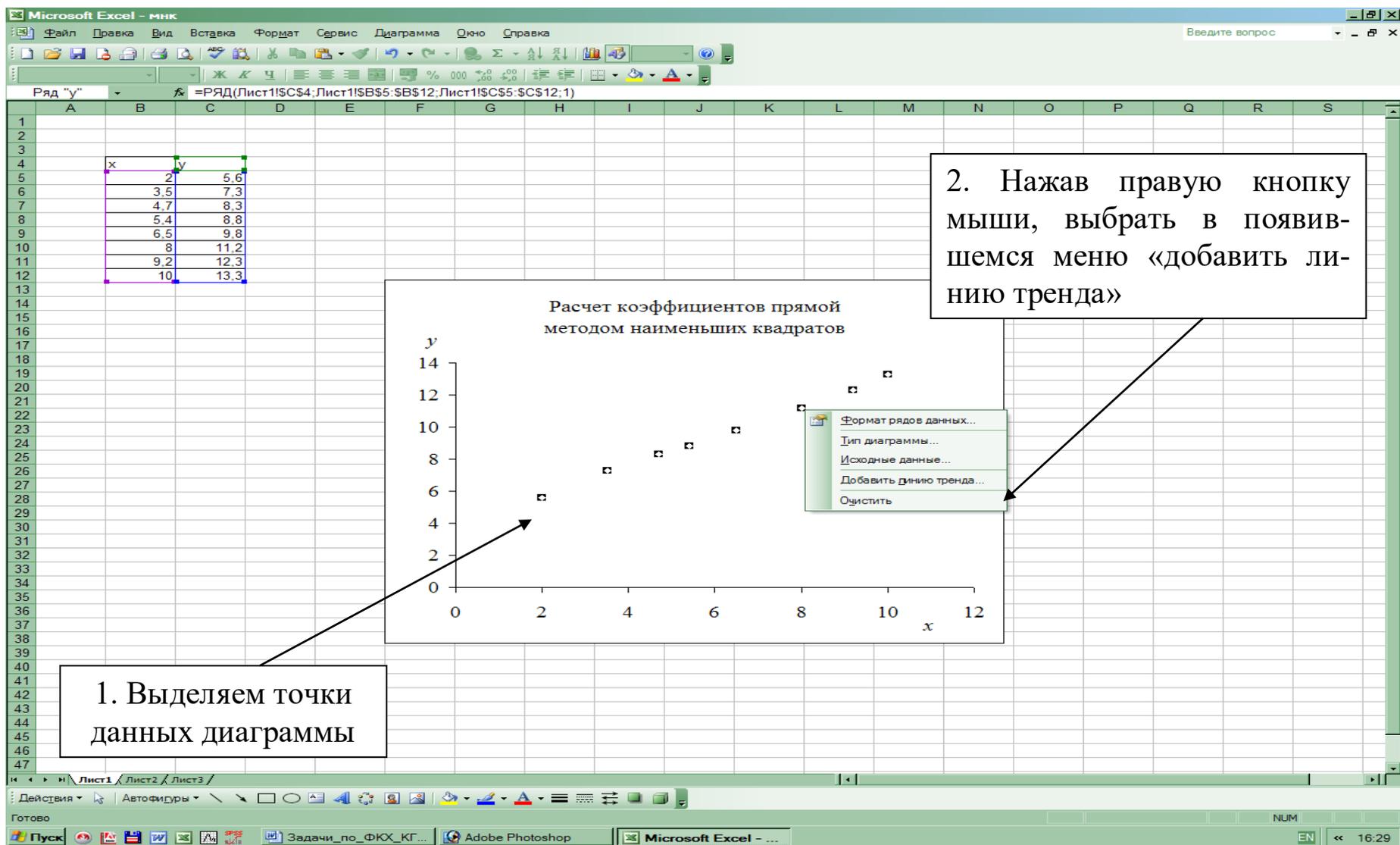


Рис. 30. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: построение графической зависимости построение линии тренда

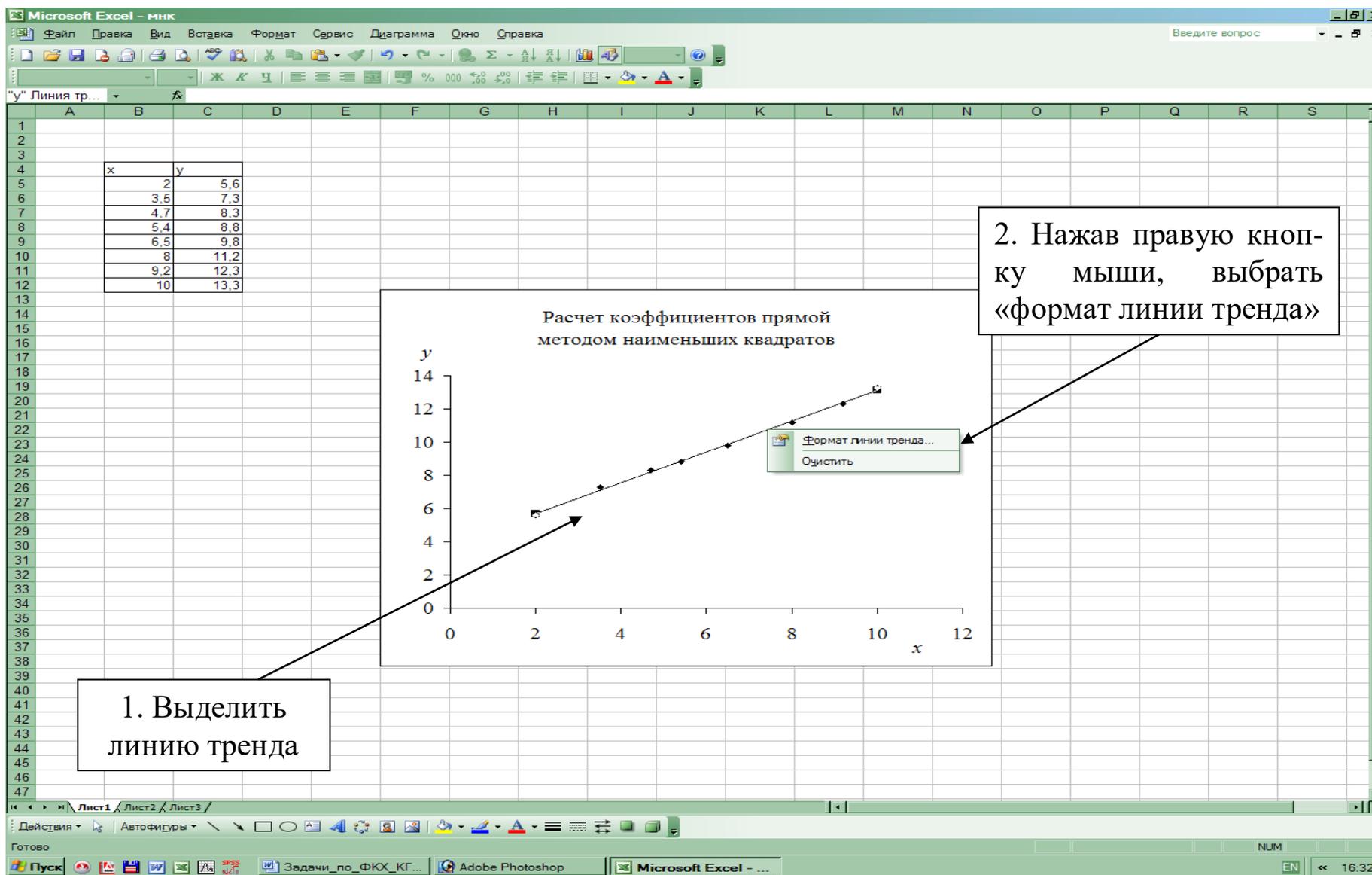


Рис. 31. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: формат линии тренда

Microsoft Excel - мнк

Файл Правка Вид Вставка Формат Сервис Диаграмма Окно Справка

Введите вопрос

x	y
2	5,6
3,5	7,3
4,7	8,3
5,4	8,8
6,5	9,8
8	11,2
9,2	12,3
10	13,3

Расчет коэффициентов прямой методом наименьших квадратов

у

14

12

10

8

6

4

2

0

0 2 4 6

Формат линии тренда

Вид Тип Параметры

Название аппроксимирующей (сглаженной) кривой

автоматическое: Линейный (y)

другое: _____

Прогноз

вперед на: 0 единиц

назад на: 0 единиц

пересечение кривой с осью Y в точке: 0

показывать уравнение на диаграмме

поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации (R²)

OK Отмена

1. Выбрать вкладку «параметры»

2. Выбрать «показывать уравнение на диаграмме»

3. Нажать «OK»

Рис. 32. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: вывод уравнения прямой

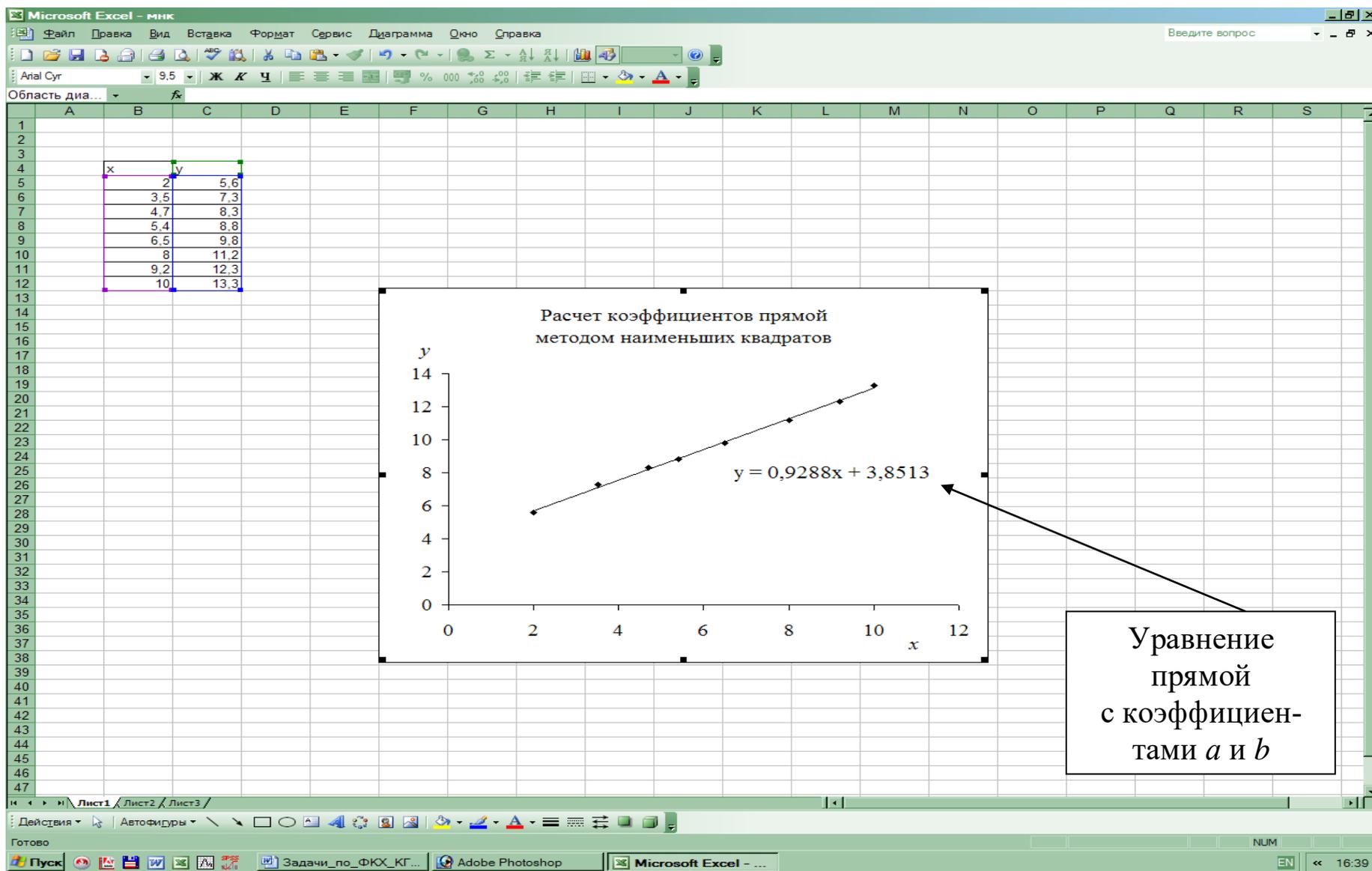


Рис. 33. Расчет коэффициентов прямой методом МНК: уравнение прямой

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитать коэффициенты прямой ($y = ax + b$) по следующим данным:

№	x	y
1	0	0,015
2	125	0,0775
3	200	0,115
4	300	0,165
5	400	0,215
6	500	0,265
7	600	0,315
8	700	0,365
9	800	0,415

(Ответ: 0,0005; 0,015)

2. Рассчитать коэффициенты прямой ($y = ax + b$) по следующим данным:

№	x	y
1	0,0300	-2,00
2	0,0310	-2,25
3	0,0320	-2,30
4	0,0330	-2,70
5	0,0340	-2,85
6	0,0350	-2,99
7	0,0360	-3,00
8	0,0370	-3,40
9	0,0380	-3,60

(Ответ: 0,192; 3,74)

3. На основании результатов анализа органической фазы после экстракции из водного раствора, содержащего различное количество карбоновой кислоты (данные приведены в таблице), определите коэффициенты прямой $y = ax + b$ с помощью электронных таблиц *Excel*.

№	x (RCOOH), ммоль/л	y (H ₂ O), ммоль/л
1	4,0	11,2
2	7,0	14,6
3	9,4	16,6
4	10,8	17,6
5	13,0	19,6
6	16,0	22,4
7	18,4	24,6
8	20,0	26,6

(Ответ: 0,928; 7,702)

6. Линеаризация

В расчетных задачах курса физической и коллоидной химии всегда известен вид функции, которая связывает эти величины. Во многих случаях эта зависимость нелинейная. Для того, чтобы для расчета коэффициентов нелинейной зависимости можно было применить МНК в его простейшем варианте – для уравнения прямой – график перестраивают в таких координатах, чтобы зависимость стала линейной. Для нахождения таких координат исходное уравнение преобразуют к линейному виду $y = ax + b$ – применяют *метод линеаризации*.

Чаще всего при линеаризации используют: замена переменной, логарифмирование и другие алгебраические преобразования. Например, замена величин $1/x$ или x^n на новую переменную z в

уравнениях $y = a + \frac{b}{x}$ и $y = a + bx^n$ приводит их к линейному ви-

ду $y = a + bz$. Зависимость $y = ax^m$ после логарифмирования также преобразуется в линейную: $\ln y = \ln a + m \ln x$.

В некоторых случаях линеаризация проводится в несколько действий. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра имеет

вид: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$, где Γ_{∞} и K – постоянные величины, а Γ и c – переменные (рис. 34).

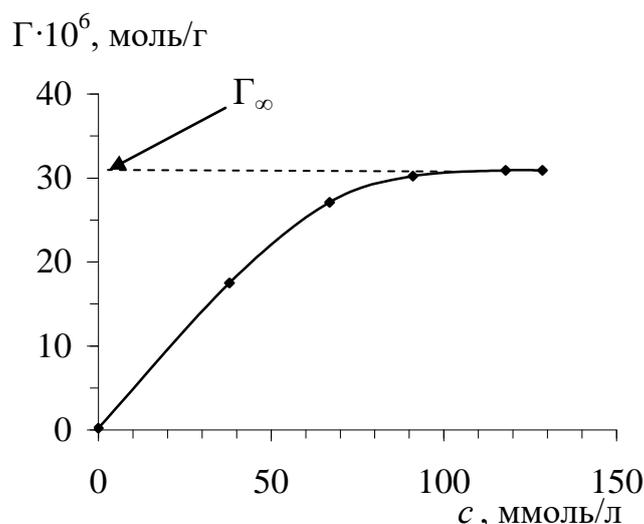


Рис. 34. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Для его линеаризации найдем обратные величины от левой и правой части этого уравнения:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1 + Kc}{\Gamma_{\infty} Kc}.$$

Разделим слагаемые в числителе правой части на знаменатель и проведем сокращения:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}.$$

Это уравнение имеет линейный вид $y = ax + b$, где

$$y = \frac{1}{\Gamma}, \quad x = \frac{1}{c}, \quad a = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K}, \quad b = \frac{1}{\Gamma_{\infty}},$$

а график зависимости (рис. 34) в новых линеаризующих координатах $1/\Gamma - 1/c$ представляет собой прямую линию (рис. 35).

Для расчета констант уравнения Ленгмюра по этому графику удобно применить первый способ. По графику методом экстраполяции при $x = 0$ определяем коэффициент b в уравнении прямой $y = ax + b$: $b = 0,02$. Используя координаты y_1 и x_1 точки 1, лежащей на прямой, рассчитываем коэффициент a по формуле (16):

$$a = \frac{y_1 - b}{x_1} = \frac{0,047 - 0,02}{0,02} = 1,35.$$

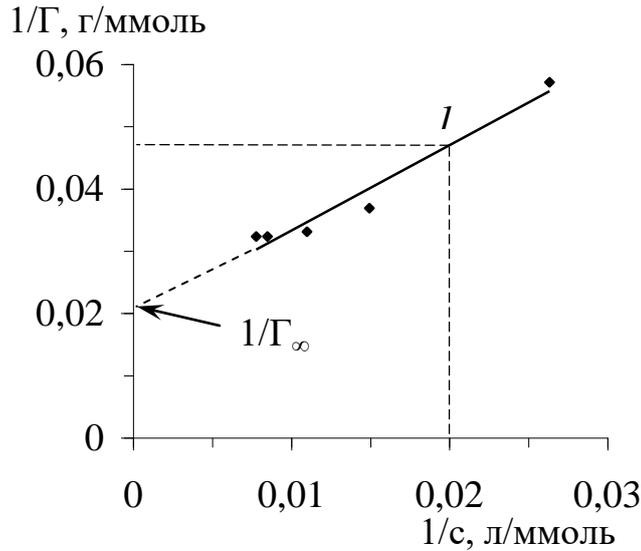


Рис. 35. Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра

Примеры решения задач

Известно, что концентрация пероксида водорода в реакции разложения в присутствии катализатора зависит от времени в соответствии с уравнением $c = c_0 e^{-kt}$. Используя экспериментальные данные

№	t, c	$c, \text{ моль/л}$
1	0	0,180
2	100	0,130
3	200	0,093
4	300	0,068
5	400	0,047
6	500	0,035
7	600	0,025

постройте график в соответствующих координатах и определите константы k и c_0 в уравнении, где c_0 – начальная концентрация, k – константа скорости химической реакции.

Решение:

Если мы построим зависимость концентрации раствора от времени по исходным данным, то получим (рис. 36):

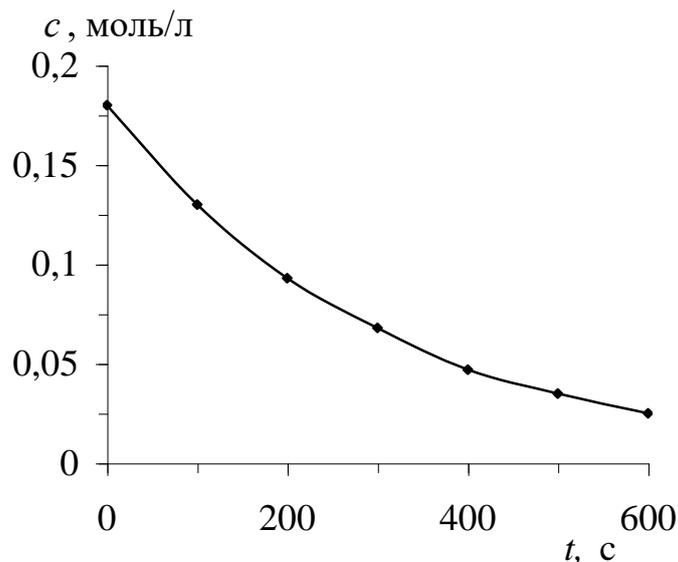


Рис. 36. Зависимость концентрации раствора от времени

Для нахождения коэффициентов k и c_0 графическим методом необходимо, чтобы график имел вид прямой $y = ax + b$. Этого можно добиться, используя метод линеаризации. Преобразуем уравнение $c = c_0 e^{-kt}$ с помощью логарифмирования к линейному виду:

$$\ln c = \ln c_0 + \ln e^{-kt}$$

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

Таким образом зависимость c от t линейная в координатах $\ln(c, \text{моль/л}) - t, \text{с}$. Рассчитаем значения натурального логарифма концентрации и запишем их в таблицу:

№	$t, \text{с}$	$\ln(c, \text{моль/л})$
1	0	-1,710
2	100	-2,060
3	200	-2,370
4	300	-2,680
5	400	-3,050
6	500	-3,360
7	600	-3,690

Строим график зависимости « $\ln(c, \text{ моль/л}) - t, \text{ с}$ »:

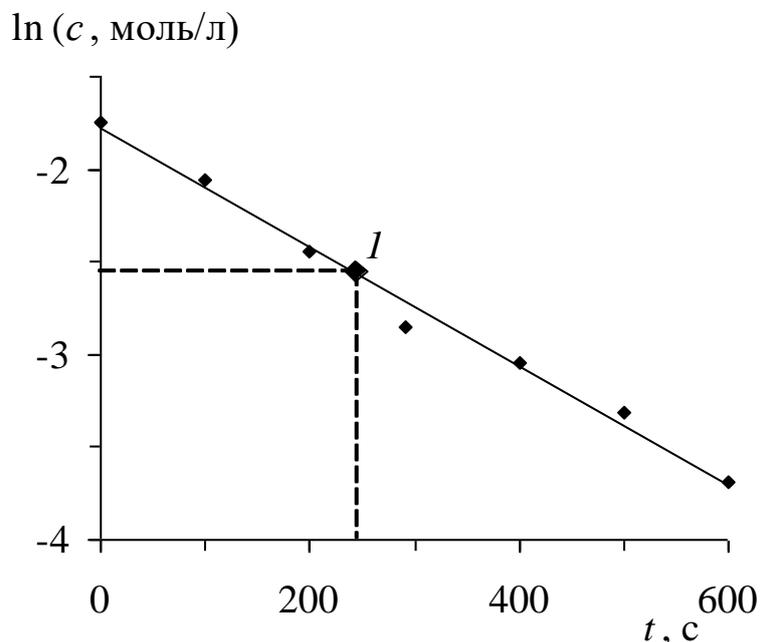


Рис. 37. Зависимость $\ln(c, \text{ моль/л})$ от времени

По графику находим $\ln c_0$ – это значение в точке при $t = 0$ (пересечение прямой с осью ординат):

$$\ln c_0 = -1,750.$$

Отсюда следует, что

$$c_0 = e^{-1,750} = 0,179 \text{ моль/л.}$$

Для расчета второго коэффициента – константы скорости реакции разложения пероксида водорода – выбираем любую точку на прямой и значения ее координат подставляем в уравнение:

$$\ln c_1 = \ln c_0 - kt_1$$

$$k = -\frac{\ln c_1 - \ln c_0}{t_1}$$

$$k = -\frac{-2,5 - (-1,750)}{240} = 0,0177 \text{ с}^{-1}.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Приведите к линейному виду уравнение Аррениуса $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$, где k и T – переменные величины.

2. Линеаризуйте уравнение для расчета константы диссоциации слабого электролита $K_{\text{дис}} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0^2 \left[1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right]}$, где $K_{\text{дис}}$ (константа

диссоциации) и λ_0 (эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении) – величины постоянные.

3. Приведите к линейному виду следующее уравнение

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + Kc),$$

если $Kc \gg 1$; σ и c – переменные величины.

7. Нахождение производных и интегрирование

Операции нахождения производных и интегрирования используются во многих разделах курса физической и коллоидной химии. Это связано с тем, что многие законы имеют наиболее простой вид в форме дифференциальных уравнений, которые содержат производные. Для получения соответствующих алгебраических уравнений дифференциальные уравнения интегрируются. Методы нахождения производной в курсе физической и коллоидной химии применяются для расчета зависимости константы равновесия реакции от температуры (уравнения изобары и изохоры), расчета скорости химической реакции и в других случаях.

Нахождение производной можно проводить разными способами: а) по графику; б) по таблице; в) аналитически по формуле.

Для нахождения производной функции в некоторой точке *графическим методом* строим график этой функции по экспериментальным данным (рис.38) и проводим касательную к кривой в заданной точке.

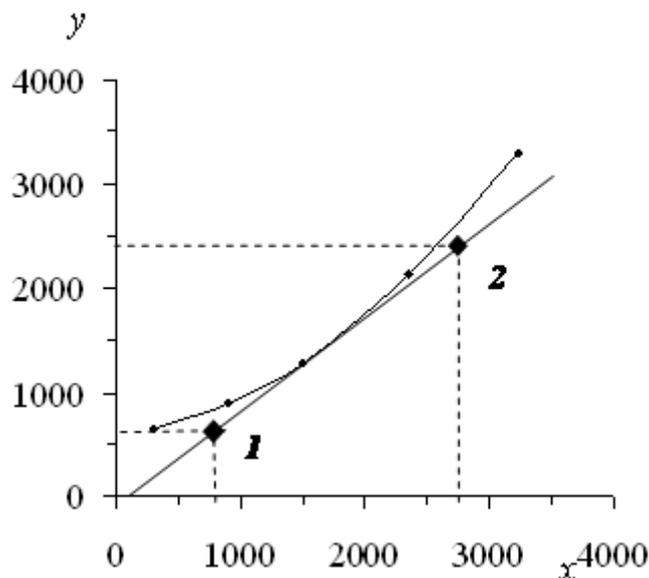


Рис. 38. Геометрический смысл производной

Выберем две произвольные точки (1 и 2), на этой касательной, которые должны находиться на возможно большем расстоянии друг от друга для повышения точности расчета, и определим их координаты. Далее рассчитываем производную по формуле (21):

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, \quad (21)$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{2600 - 950}{2800 - 950} = 0,892.$$

Нахождение производной по табличным данным заключается в том, что расчеты проводит непосредственно по таблице, используя формулу (21), без построения графика (см. Пример решения задачи 3).

Аналитический метод нахождения производных основан применении основных формул дифференциального исчисления (Приложение, таблица 3).

Методы интегрирования широко применяются в курсе физической и коллоидной химии для решения дифференциальных уравнений. Например, в термодинамике они используются для определения зависимости энтальпии химической реакции от изменения теплоемкости в процессе протекания химической реакции. В химической кинетике – для вывода уравнений позволяю-

щих рассчитывать концентрации веществ, участвующих в реакции от времени, например, зависимость количества сахарозы, которое инвертировалось к моменту времени t и в других случаях.

Примеры решения задач

1. Рассчитайте изменение энтальпии 1 моля кристаллического магния в процессе его нагревания от 315 до 465 К по формуле

$$\Delta H = \int_{315}^{465} c_p dT \text{ с учетом зависимости молярной теплоемкости}$$

$$\text{от температуры: } c_p = 22,30 + 0,01063T - \frac{0,42 \cdot 10^5}{T^2}.$$

Решение:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{315}^{465} c_p dT = \int_{315}^{465} \left(22,30 + 0,01063T - \frac{0,42 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT = \\ &= \int_{315}^{465} 22,30 dT + \int_{315}^{465} 0,01063T dT - \int_{315}^{465} \frac{0,42 \cdot 10^5}{T^2} dT = \\ &= 22,30 \int_{315}^{465} dT + \frac{0,01063}{2} \int_{315}^{465} dT^2 - 0,42 \cdot 10^5 \int_{315}^{465} \frac{dT}{T^2} = \\ &= 22,3T \Big|_{315}^{465} + \frac{0,01063}{2} T^2 \Big|_{315}^{465} + 0,42 \cdot 10^5 \frac{1}{T} \Big|_{315}^{465} = \\ &= 22,3(465 - 315) + \frac{0,01063}{2} (465^2 - 315^2) + \\ &\quad + 0,42 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{465} - \frac{1}{315} \right) = 3962,57. \end{aligned}$$

2. Зависимость константы равновесия реакции от температуры выражается уравнением:

$$\lg K_p = -\frac{145387}{T} + 0,00592T - 0,01871\lg T + 0,00000294T^2 + 3,46$$

Найдите производную $d\ln K_p/dT$.

Решение:

Для перехода от десятичного логарифма к натуральному, умножим обе части уравнения на 2,303:

$$\begin{aligned} \ln K_p &= 2,303 \cdot \left(-\frac{145387}{T} + 0,00592T - 0,01871\lg T + \right. \\ &\quad \left. + 0,00000294T^2 + 3,46 \right) = -\frac{334826}{T} + 0,0136T - \\ &\quad - 0,01871\ln T + 0,00000677T^2 + 7,968. \end{aligned}$$

Применяя формулы для нахождения производных, получим:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = 33482T^{-2} + 0,0136 - \frac{0,0187}{T} + 2 \cdot 0,00000294T.$$

3. Рассчитайте скорость химической реакции и постройте график зависимости скорости от времени по таблице, используя

формулу $v = -\frac{dc}{dt}$, где v – скорость химической реакции, ммоль/(л·с), c – концентрация, t – время:

№	1	2	3	4	5	6
$t, \text{с}$	0	600	1200	1800	2400	3600
$c, \text{ммоль/л}$	19,8	14,7	11,0	9,15	7,72	5,88

Решение:

Рассчитаем скорость химической реакции (уравнение(21)):

$$v = -\frac{dc}{dt} \approx -\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1},$$

$$-\frac{dc_{12}}{dt_{12}} = -\frac{14,7 - 19,8}{600 - 0} = 0,0085 \text{ ммоль/(л·с)};$$

$$-\frac{dc_{23}}{dt_{23}} = -\frac{11,04-14,7}{1200-600} = 0,0061 \text{ ммоль}/(\text{л}\cdot\text{с});$$

$$-\frac{dc_{34}}{dt_{34}} = -\frac{9,15-11,04}{1800-1200} = 0,00315 \text{ ммоль}/(\text{л}\cdot\text{с});$$

$$-\frac{dc_{45}}{dt_{45}} = -\frac{7,72-9,15}{2400-1800} = 0,00238 \text{ ммоль}/(\text{л}\cdot\text{с});$$

$$-\frac{dc_{56}}{dt_{56}} = -\frac{14,7-19,8}{600-0} = 0,00153 \text{ ммоль}/(\text{л}\cdot\text{с}).$$

Для построения графика зависимости скорости химической реакции от времени рассчитываем среднее время как полусумму времени двух соседних точек, так как наклон касательной совпадает с наклоном секущей в средней точке:

$$t_{12} = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{600+0}{2} = 300 \text{ с}; \quad t_{23} = \frac{1200+600}{2} = 900 \text{ с};$$

$$t_{34} = \frac{1800+1200}{2} = 1500 \text{ с}; \quad t_{45} = \frac{2400+1800}{2} = 2100 \text{ с};$$

$$t_{56} = \frac{3600+2400}{2} = 3000 \text{ с}.$$

Для построения графика внесем полученные результаты в таблицу.

№	$v \cdot 10^3$, ммоль/(л·с)	$t_{\text{ср}}$, с
1	8,5	300
2	6,1	900
3	3,15	1500
4	2,38	2100
5	1,53	3000

Строим график зависимости « $v - t$ » (рис. 39).

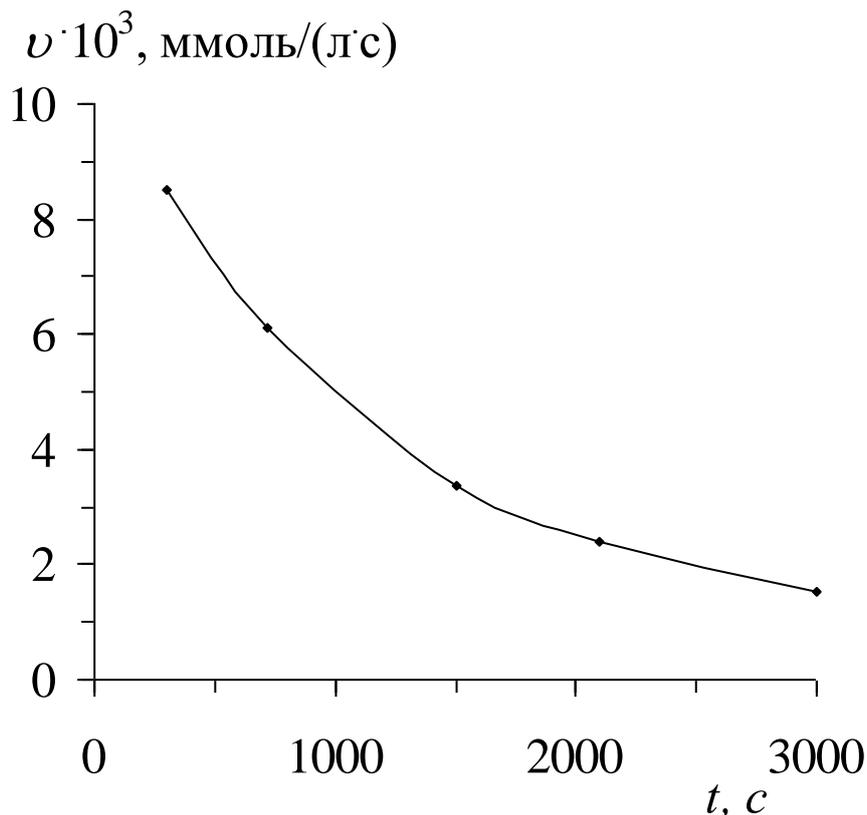


Рис. 39. Зависимость скорости реакции от времени

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением:

$$\lg K_p = -\frac{8962,3}{T} - 0,055 \lg T + 28,9T + 22,3T^2 + 15,8T^3 + 2,09.$$

Найдите производную $d \ln K_p / dT$.

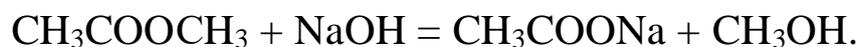
(Ответ: $\frac{d \ln K_p}{dT} = 20640T^{-2} - \frac{0,055}{T} + 2 \cdot 66,55T + 3 \cdot 36,387T^2$)

2. Рассчитайте изменение энтальпии 1 моля α -SiO₂ при нагревании от 331 до 484 К по формуле $\Delta H = \int_{331}^{484} c_p dT$ с учетом зависимости теплоемкости от температуры:

$$c = 46,94 + 0,0343 T - \frac{11,3 \cdot 10^5}{T^2}.$$

(Ответ: 10,361 кДж/моль)

3. Реакция омыления метилацетата щелочью при 298 К протекает по уравнению



Для этой реакции при 298 К получены следующие результаты:

№	t , мин	c , моль/л
1	3	0,00740
2	5	0,00634
3	7	0,00550
4	10	0,00464
5	15	0,00363
6	25	0,00254

Рассчитайте скорость химической реакции и постройте график зависимости скорости от времени.

(Ответ: $5,3 \cdot 10^{-4}$; $4,2 \cdot 10^{-4}$; $2,86 \cdot 10^{-4}$; $2,02 \cdot 10^{-4}$; $1,09 \cdot 10^{-4}$ ммоль/(л·с))

1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МОДУЛЬ 1

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Производство подавляющего большинства лекарственных форм является многостадийным процессом, состоящим из ряда химических реакций. Информация о тепловых эффектах реакций позволяет оптимизировать процесс в целом.

Законы термодинамики являются теоретическим фундаментом, который используется в таких разделах физической и коллоидной химии, как химическая термодинамика, термодинамика фазовых равновесий, термодинамика поверхностных явлений, адсорбция.

1.1.1. Первое начало термодинамики

Основные уравнения

При малых давлениях состояние реального газа приближенно описывается уравнением состояния идеального газа – *уравнением Менделеева – Клапейрона*:

$$pV = nRT . \quad (22)$$

Когда в процессе изменения состояния газа один из параметров состояния p , V или T остается постоянным, удобно применять более частные законы.

Закон Бойля – Мариотта (1661 г.). Объем газа обратно пропорционален давлению при постоянной температуре ($T - const$):

$$p_1V_1 = p_2V_2 . \quad (23)$$

Закон Гей-Люссака (1802 г.). Объем газа пропорционален температуре при постоянном давлении ($p - const$):

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} . \quad (24)$$

Закон Шарля (1787 г.). Давление газа пропорционально температуре при постоянном объеме ($V - const$):

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} . \quad (25)$$

Закон Авогадро (1811 г.). Равные объемы идеальных газов содержат в одинаковых условиях (p и T) равное число молекул. Объем, занимаемый 1 моль газа, называется молярным объемом. При нормальных условиях (н.у.) $p=1$ атм и $T=273$ К молярный объем равен $V_m = 22,4$ л.

Объединенный газовый закон.

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} . \quad (26)$$

Уравнения (22) – (26) связывают между собой параметры газа, находящегося в состоянии 1, с параметрами того же газа, находящегося в состоянии 2.

Работа расширения газа, совершаемая термодинамической системой, равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{внешн}} dV. \quad (27)$$

Если работа совершается системой при постоянном давлении, то уравнение (27) принимает вид:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (28)$$

или

$$A = nR(T_2 - T_1). \quad (29)$$

если при постоянной температуре, то

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (30)$$

Если объем системы не изменяется, или внешнее давление равно 0 (расширение в вакуум), то $A = 0$.

Работа, совершаемая в результате протекания химической реакции в том случае, когда при постоянной температуре и давлении в системе изменяется число молей газообразных веществ n (число молей газообразных реагентов не равно числу молей газообразных продуктов), рассчитывается по уравнению, которое следует из уравнения (28):

$$A = p\Delta V = \Delta n \cdot RT, \quad (31)$$

где Δn – разность числа молей газообразных продуктов и числа молей газообразных реагентов в уравнении химической реакции.

Первое начало (закон) термодинамики (Майер, 1842 г.). Закон является следствием закона сохранения энергии:

- во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а лишь превращается из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах

или в другой формулировке

- в изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.

Уравнение I закона термодинамики в интегральной форме имеет вид:

$$Q = \Delta U + A. \quad (32)$$

а в дифференциальной форме –

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (33)$$

Для изотермического расширения идеального газа $U = const$ и уравнение принимает вид:

$$\delta Q = pdV \quad (34)$$

или

$$Q = p\Delta V. \quad (35)$$

Внутренняя энергия одноатомного идеального газа равна:

$$U = \frac{3}{2}nRT. \quad (36)$$

Выражая давление из уравнения (22)

$$p = \frac{nRT}{V},$$

подставляя в уравнение (34) и интегрируя, получим уравнение для расчета количества тепла, которое необходимо затратить для расширения или сжатия газа в изотермических условиях:

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (37)$$

Из уравнения (27) для работы следует, что в изохорном процессе для любого газа работа равна 0; в этих условиях уравнение (32) принимает вид:

$$Q_V = \Delta U. \quad (38)$$

то есть все тепло, подведенное к термодинамической системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии.

Для изобарного процесса таким же образом получим уравнение:

$$Q_p = \Delta H. \quad (39)$$

Энтальпия и внутренняя энергия термодинамической системы связаны между собой соотношением:

$$H = U + pV. \quad (40)$$

а их изменения в химической реакции –

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV). \quad (41)$$

В том случае, когда при постоянной температуре и давлении в системе изменяется число молей Δn газообразных веществ (например, протекает химическая реакция, в которой число молей газообразных веществ, вступающих в реакцию, не равно числу молей газообразных продуктов), уравнение (41) можно записать в другой форме:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (42)$$

Для расчета количества тепла, необходимого для нагревания 1 моля веществ, используется *средняя молярная теплоемкость* (при постоянном давлении или объеме):

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}, \quad (43)$$

а также *истинная теплоемкость* при постоянном давлении:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT}, \quad (44)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (45)$$

и при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT}, \quad (46)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (47)$$

Для газообразных веществ эти теплоемкости связаны друг с другом уравнением:

$$C_p - C_V = R, \quad (48)$$

причем для одноатомного идеального газа:

$$C_p = 5/2R. \quad (49)$$

Примеры решения типовых задач

1. Рассчитать массу 1 м³ азота, если его давление равно 3 атм, а температура 20°C?

Решение:

В этой задаче удобно применить уравнение Менделеева – Клапейрона (22):

$$pV = nRT \quad \text{или} \quad pV = \frac{m}{M} RT$$

Находя из этого уравнения массу азота m , получим

$$m = \frac{pVM}{RT}$$

Переведем давление из атмосфер в кПа (Приложение 1):

$$p = 3 \cdot 101,3 = 303,9 \text{ (кПа)}$$

Переведем объем из м³ в литры:

$$V = 1 \cdot 10^3 = 10^3 \text{ (л)}$$

Переведем температуру из шкалы Цельсия (t) в шкалу Кельвина (T), округляя 273,15 до 273 (однако при точных расчетах нужно брать 273,15):

$$T = t + 273 = 20 + 273 = 293 \text{ (К)}$$

Рассчитаем массу азота:

$$m = \frac{303,9 \text{ кПа} \cdot 10^3 \text{ л} \cdot 28 \text{ г/моль}}{8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К}} = 3493 \text{ г}$$

2. В промышленном процессе азот необходимо нагреть до температуры 500 К в реакторе постоянного объема. Какое давление будет иметь азот, если вначале он имеет давление 100 атм при температуре 300 К?

Решение:

Предположим, что азот ведет себя как идеальный газ. Для расчета используем уравнение закона Шарля (25)

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Подставляя в него известные температуры и давление, получим

$$p = \frac{500 \text{ К}}{300 \text{ К}} \cdot 100 \text{ атм} = 167 \text{ атм.}$$

3. Рассчитать работу, совершаемую при расширении 3 моль кислорода от объема 0,005 м³ до объема 0,01 м³ при постоянном давлении 101,3 кПа.

Решение:

Переводим объемы газов в литры

$$V_1 = 0,005 \cdot 10^3 = 5 \text{ (л)}$$

$$V_2 = 0,01 \cdot 10^3 = 10 \text{ (л)}$$

Используем уравнение (28) для работы при изобарном расширении газа, получим

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

$$A = 101,3 \cdot (10 - 5) = 506,5 \text{ (Дж)}$$

4. Азот расширяется от начального давления 1 атм и объема 25 л при постоянной температуре 15°C до объема 100 л. Рассчитать работу, совершаемую азотом, и его конечное давление.

Решение:

Переводим давление в кПа

$$p = 1 \cdot 101,3 = 101,3 \text{ (кПа)}$$

а температуру в шкалу Кельвина

$$T = t + 273 = 15 + 273 = 288 \text{ (К)}$$

Рассчитываем количество азота

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 25}{8,314 \cdot 288} = 1,058 \text{ (моль)}$$

Расчет работы проводим по уравнению (30) для изотермического процесса расширения

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1,058 \cdot 8,314 \cdot 288 \cdot \ln \frac{100}{25} = 3512 \text{ (Дж)}$$

Для расчета конечного давления воспользуемся уравнением Менделеева – Клапейрона (22)

$$p_1 V_1 = nRT, \quad p_2 V_2 = nRT$$

Так как температура и количество азота при расширении остается постоянным, то в соответствии с уравнением закона Бойля – Мариотта (23) получим

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{и} \quad p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{101,3 \cdot 25}{100} = 25,33 \text{ кПа}$$

5. Рассчитать работу, совершаемую при протекании реакции брожения 1 моль глюкозы при температуре 298 К:



Решение:

Когда в реакцию вступает 1 моль $C_6H_{12}O_6$, выделяется 2 моль CO_2 . Газ оттесняет окружающую атмосферу и производит работу, которую можно рассчитать по уравнению (31):

$$A = \Delta n \cdot RT$$

Так как в уравнении рассматриваемой реакции среди реагентов газообразных веществ нет, то

$$\Delta n = 2 - 0 = 2 \text{ (моль)}.$$

Работа, совершаемая при протекании реакции брожения, равна

$$A = 2 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298 \text{ К} = 4955 \text{ Дж}.$$

6. Когда одному грамму воды сообщается 1 калория теплоты (изобарные условия) при $14,5^\circ\text{C}$, ее температура повышается до $15,5^\circ\text{C}$. Найти мольную теплоемкость воды.

Решение:

Для расчета используем уравнение, следующее из (43)

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{n\Delta T}$$

Переведем количество тепла в Дж

$$Q_p = 1 \cdot 4,184 = 4,184 \text{ (Дж)}$$

Рассчитаем количество воды

$$n = \frac{1 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,05556 \text{ моль}$$

и среднюю мольную теплоемкость воды в исследованном интервале температур (она с хорошей точностью равна истинной, так как диапазон температур, в котором проводились измерения, невелик)

$$\bar{C}_p = \frac{4,184}{0,05556(15,5 - 14,5)} = 75,31 \text{ (Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}))$$

7. Сколько теплоты нужно затратить для нагревания 1 кг воды от температуры 25°C до точки кипения при давлении 101,3 кПа? Теплоемкость жидкой воды принять в качестве первого приближения постоянной и равной 75,48 Дж/(моль·К).

Решение:

Для расчета используем уравнение, которое следует из (43)

$$Q = \frac{m}{M} \bar{C} (T_2 - T_1)$$

$$Q = \frac{1000}{18} \cdot 75,48 \cdot (100 - 25) = 314,5 \text{ кДж}$$

8. Рассчитать, пользуясь таблицей термодинамических величин, изменение энтальпии при изобарном нагревании двух моль циклогексана (газообразного) от 298 К до 350 К. Учесть, что теплоемкость циклогексана зависит от температуры.

Решение:

Для расчета используем уравнение, следующее из уравнения (45)

$$\Delta H = n \int_{298}^{350} C_p dT$$

Коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости газообразного циклогексана от температуры находим в таблице термодинамических величин (см. приложение 9, с. 336)

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2 \int_{298}^{350} C_p dT = 2 \int_{298}^{350} (-51,71 + 0,59877T - 230,0 \cdot 10^{-6} T^2) dT = \\ &= -2 \cdot 51,71 \cdot 52 + 2 \cdot 1/2 \cdot 0,598 \cdot (350^2 - 298^2) - \\ &\quad - 2 \cdot 230,0 \cdot 10^{-6} \cdot 1/3 \cdot (350^3 - 298^3) = \\ &= -5378 + 20150 - 2516 = 12256 \text{ (Дж)} \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Какой объем занимают 16 кг кислорода при н.у.?

(Ответ: 11,2 м³)

2. Образец воздуха занимает объем 1 л при комнатной температуре и давлении 101,3 кПа. Какое давление необходимо, чтобы сжать его до объема 100 см³ при этой же температуре?

(Ответ: 1013 кПа)

3. До какой температуры надо охладить 1 л идеального газа, который вначале имеет температуру 20°C, чтобы его объем уменьшился до 80 мл?

(Ответ: 23,44 К)

4. Какое давление будет иметь ксенон массой 131 г при температуре 25°C в сосуде объемом 1 л, если считать, что он ведет себя как идеальный газ?

(Ответ: 24,4 атм)

5. В сосуде объемом 0,04 м³ находится 77 г диоксида углерода при давлении 106,6 кПа. Рассчитать температуру газа.

(Ответ: 293 К)

6. Какой объем занимают при н.у.: а) 5 г O₂; б) 0,3 моль SO₂; в) смесь 0,3 моль N₂ и 11 г CO₂?

(Ответ: 3,5 л; 6,72 л; 12,3 л)

7. Рассчитать работу, совершаемую при растворении 50 г железа в хлороводородной кислоте при 25°C в: а) открытом стакане; б) запаянном сосуде.

(Ответ: 2212 Дж; 0 Дж)

8. В сосуде сечением 100 см² с незакрепленной перегородкой проводится химическая реакция. В течение всего опыта внешнее (атмосферное) давление равно 1 атм. Во время реакции объем реакционной смеси увеличивается и перегородка перемещается на 10 см. Какую работу совершает химическая реакция над окружающей средой?

(Ответ: 101,3 Дж)

9. Теплоемкость гелия при постоянном давлении равна 20,8 Дж/(К·моль). Сколько теплоты необходимо затратить для повышения температуры 1 моль гелия на 10 К, когда он находится: а) в

сосуде при постоянном объеме и начальном давлении 10 атм; б) в сосуде с поршнем при постоянном внешнем давлении 10 атм?

(Ответ: 124,9 Дж; 208 Дж)

10. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды (температура равна 100°C, давление – 1 атм), нагревают до полного испарения. Рассчитать: а) работу; б) теплоту; в) изменение внутренней энергии; г) изменение энтальпии в процессе испарения (необходимые справочные данные взять в приложении б).

(Ответ: 172,3 кДж; 2259 кДж; 2086 кДж; 2259 кДж)

11. Как изменяется наша внутренняя энергия, когда мы съедаем 100 г белого хлеба (50 г углеводов, 8 г белков, 2 г жиров, 40 г воды)? Необходимые для расчета справочные данные взять в приложении 10.

(Ответ: 255,45 ккал)

1.1.2. Термохимия

Основные уравнения

В основе термохимических расчетов лежит *закон Гесса*.

- Тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, то есть от числа и характера промежуточных стадий

Проводить термодинамические расчеты удобно, используя *следствия из закона Гесса*.

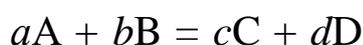
- **Следствие 1.** *Стандартная энтальпия (тепловой эффект) химической реакции равна разности суммы стандартных энтальпий образования продуктов реакции и стандартных энтальпий образования исходных веществ. Суммирование проводят с учетом числа молей веществ, участвующих в реакции, то есть стехиометрических коэффициентов.*

Под тепловым эффектом химической реакции понимают значение ΔH_r или ΔH (которое называют просто "энтальпией реакции") или ΔU_r или ΔU .

Для того, чтобы сократить объем справочных таблиц и облегчить сравнение энтальпий различных реакций используют понятие "стандартное состояние".

➤ *Стандартное состояние* – это состояние чистого вещества при давлении 1 атм и заданной температуре.

Для реакции вида

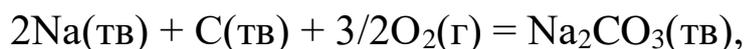


стандартное изменение энтальпии рассчитывают по известным табличным значениям стандартных энтальпий образования продуктов и реагентов:

$$\Delta H^0 = (c\Delta H_f^0(C) + d\Delta H_f^0(D)) - (a\Delta H_f^0(A) + b\Delta H_f^0(B)), \quad (50)$$

где f означает formation – образование.

Стандартная энтальпия (теплота) образования вещества, например, Na_2CO_3 это тепловой эффект реакции образования 1 моля Na_2CO_3 из металлического натрия, углерода (графита) и кислорода, находящихся в наиболее устойчивом стандартном состоянии



$$\Delta H_{298}^0 = -1129 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}. \quad (51)$$

Энтальпия образования наиболее устойчивой модификации любого простого вещества в стандартном состоянии принята равной 0 при любой температуре. В справочниках (см., например, приложение 9) приводятся стандартные энтальпии образования простых веществ при температуре 298,15 К, которую для упрощения записывают как 298 К.

Понятие "энтальпия образования" используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку

отсчета принят ион H^+ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе принята равной нулю

В термохимических уравнениях указывают не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

- **Следствие 2.** *Стандартная энтальпия (тепловой эффект) химической реакции равна разности суммы стандартных энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов)*

$$\Delta H^0 = (a\Delta H_c^0(A) + b\Delta H_c^0(B)) - (c\Delta H_c^0(C) + d\Delta H_c^0(D)), \quad (52)$$

где c означает combustion – сгорание.

Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления одного моля вещества. Это следствие обычно используют для расчетов тепловых эффектов органических реакций.

- **Следствие 3.** *Энтальпия химической реакции равна разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.*

Энергией связи А–В называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние.



Энергия связи всегда положительна.

Уравнение, связывающее между собой тепловой эффект (энтальпию) химической реакции ΔH_r и изменение теплоемкости в процессе протекания химической реакции для изобарного ΔC_p и изохорного ΔC_v процессов в дифференциальной форме:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T}\right) = \Delta C_v, \quad (54)$$

и в интегральной форме:

$$\Delta H_{rT} = \Delta H_{r298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (55)$$

или

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (56)$$

называют уравнением Кирхгофа.

Изменение теплоемкости в процессе протекания химической реакции связано с теплоемкостями продуктов и исходных веществ:

$$\Delta C_p = \sum (v_i C_{pi})_{\text{прод}} - \sum (v_i C_{pi})_{\text{исх}} \quad (57)$$

или для реакции вида $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta C_p = v_C C_{pC} + v_D C_{pD} - (v_A C_{pA} + v_B C_{pB}). \quad (58)$$

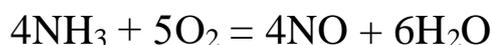
Уравнение Кирхгофа позволяет рассчитать изменение теплоемкости при протекании химической реакции, если известна зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (для этого используется дифференциальная форма уравнения) или рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре T_2 , если он известен при другой температуре T_1 (для этого используется интегральная форма уравнения).

Если в интервале температур от T_1 до T_2 можно пренебречь зависимостью ΔC_p от T , то уравнение (56) принимает более простой вид:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1). \quad (59)$$

Примеры решения типовых задач

1. Рассчитать, пользуясь таблицей термодинамических свойства простых веществ и соединений (Приложение 9), тепловой эффект химической реакции



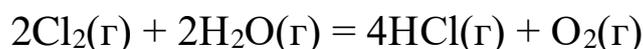
при $p = 1$ атм, $T = 298$ К. Все реагенты и продукты – газы.

Решение:

$$\Delta H_{298}^0 = 4\Delta H_{f,298}^0(\text{NO}, \text{г}) + 6\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{г}) - 4\Delta H_{f,298}^0(\text{NH}_3, \text{г})$$

$$\Delta H_{298}^0 = 4 \cdot 90,26 + 6 \cdot 241,81 - 4(-45,94) = 1999,66 \text{ (кДж)}$$

2. Рассчитать, пользуясь таблицей термодинамических величин, стандартное изменение энтальпии ΔH_{298}^0 и внутренней энергии ΔU_{298}^0 в химической реакции:



Решение:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$$

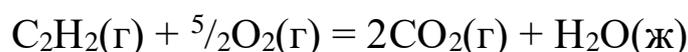
$$\Delta n = \left(\sum n_{i,\text{газ.}} \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum n_{i,\text{газ.}} \right)_{\text{исх.}} = 5 - 4 = 1 \text{ (моль)}$$

$$\Delta H_{298}^0 = 4\Delta H_{f,298}^0(\text{HCl}) - 2\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 4(-92,3) - 2(-241,84) = 114,48 \text{ (кДж)}$$

$$\Delta U_{298}^0 = 114,48 - 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 112,00 \text{ (кДж)}$$

3. При сгорании 1 моль C_2H_2 в кислороде



выделилось 1299,60 кДж теплоты. Рассчитать, пользуясь таблицей термодинамических данных, теплоту образования ацетилена $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_2)$.

Решение:

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2, \text{Г}) + \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{Ж}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_2, \text{Г})$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_2, \text{Г}) = 2\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2, \text{Г}) + \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{Ж}) - \Delta H_{298}^0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_2, \text{Г}) &= -2 \cdot 393,51 - 285,83 + 1299,60 = \\ &= -226,75 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

4. При стандартных условиях теплота полного сгорания белого фосфора 760,1 кДж/моль, а теплота полного сгорания черного фосфора 722,1 кДж/моль. Найти теплоту превращения черного фосфора в белый.

Решение:



По закону Гесса:

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -722,1 + 760,1 = 38 \text{ кДж/моль}.$$

5. Теплоемкости H_2 , O_2 и H_2O (все вещества – газы) равны 28,8; 29,3; 33,6 Дж/(моль·К) соответственно в диапазоне температур от 25°C до 100°C. При температуре 25°C известно изменение энтальпии в реакции



Рассчитать тепловой эффект этой реакции при температуре 100°C.

Решение:

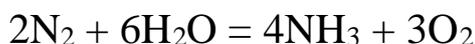
Так как теплоемкости приняты постоянными, то

$$\Delta C_p^0 = C_p^0(\text{H}_2\text{O}) - C_p^0(\text{H}_2) - 1/2 C_p^0(\text{O}_2)$$

$$\Delta C_p^0 = 33,6 - 28,8 - 1/2 \cdot 29,3 = -9,8 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}$$

$$\Delta H_{373}^0 = -241,81 + (-9,8 \cdot 10^{-3}) \cdot (373 - 298) = -242,55 \text{ (кДж/моль)}$$

6. Рассчитать, пользуясь таблицей термодинамических данных, тепловой эффект реакции



при $T = 400 \text{ К}$ (все вещества – газы).

Решение:

Для расчета используем уравнение Кирхгофа (56)

$$\Delta H_{400}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{400} \Delta C_p^0 dT$$

Так как для всех веществ вид уравнения для теплоемкости $C_p^0 = a + bT + c'/T^2$ в таблице термодинамических величин одинаков, предыдущее уравнение принимает вид

$$\Delta H_{400}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{400} (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'/T^2) dT$$

и после интегрирования

$$\Delta H_{400}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(400 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(400^2 - 298^2) + \frac{\Delta c'}{(-1)} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{298} \right) =$$

где

$$\Delta H_{298}^0 = 4\Delta H_{f,298}^0(\text{NH}_3, \text{г}) + 6\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{г})$$

$$\Delta a = 4a(\text{NH}_3) + 3a(\text{O}_2) - 2a(\text{N}_2) - 6a(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta b = 4b(\text{NH}_3) + 3b(\text{O}_2) - 2b(\text{N}_2) - 6b(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta c' = 4c'(\text{NH}_3) + 3c'(\text{O}_2) - 6c'(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_{298}^0 = 4 \cdot (-45,94) + 6 \cdot (-241,81) = 1636 \text{ (кДж)}$$

$$\Delta a = 4 \cdot 29,80 + 3 \cdot 31,46 - 2 \cdot 27,88 - 6 \cdot 30,00 = -22,18$$

$$\Delta b = 4 \cdot 25,45 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 3,39 \cdot 10^{-3} -$$

$$- 2 \cdot 4,27 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10,71 \cdot 10^{-3} = 39,17 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = 4 \cdot (-1,67 \cdot 10^5) + 3 \cdot (-3,77 \cdot 10^5) - 6 \cdot 0,33 \cdot 10^5 =$$

$$-19,97 \cdot 10^5$$

При $T = 400 \text{ К}$ тепловой эффект равен

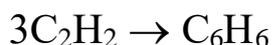
$$\Delta H_{400}^0 = 1636000 + (-22,18) \cdot (400 - 298) +$$

$$+ \frac{39,17 \cdot 10^{-3}}{2} (400^2 - 298^2) + \frac{(-19,97 \cdot 10^5)}{(-1)} (1/400 - 1/298) =$$

$$= 1633 \text{ (кДж)}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Найти изменение теплоемкости ΔC_p^0 для реакции



при 75°C , если средние молярные изобарные теплоемкости ацетилена и бензола при этой температуре соответственно равны 10,43 и 32,0 ккал/(моль·К).

(*Ответ:* 0,71 ккал/(моль·К))

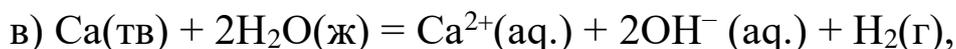
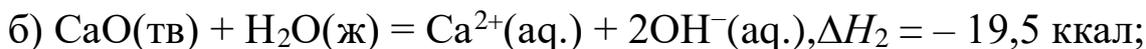
2. Определить ΔU реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 900°C , если ΔH при этой же температуре равно 42,560 ккал/моль.

(*Ответ:* 168,3 кДж/моль)

3. В стандартных условиях теплота сгорания H_2 в O_2 равна 286,2 кДж/моль, а теплота сгорания H_2 в O_3 равна 333,9 кДж/моль. Найти теплоту образования озона из кислорода.

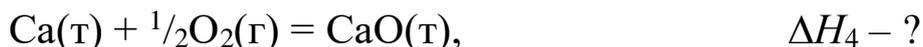
(*Ответ:* 15,9 кДж/моль)

4. Даны уравнения химических реакций:



$$\Delta H_3 = -190 \text{ ккал.}$$

Рассчитать тепловой эффект реакции



(Ответ: $-238,8 \text{ ккал}$)

5. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, сколько энергии надо затратить для разложения 9 г H_2O на простые вещества в стандартных условиях?

(Ответ: $142,9 \text{ кДж}$)

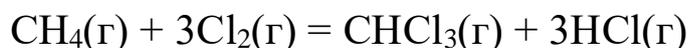
6. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, на сколько увеличится энтальпия человека, потребившего продукт, содержащий 80 г углеводов, 25 г белков, 32 г жиров и какое количество теплоты выделится при сжигании таких же количеств указанных питательных веществ в калориметре?

(Ответ: $728,1 \text{ ккал}; 768,1 \text{ ккал}$)

7. Рассчитайте, пользуясь справочными данными, стандартное значение энтальпии реакции окисления сероводорода в избытке кислорода и в недостатке кислорода при температуре 25°C .

(Ответ: $-562,13 \text{ кДж/моль}; -265,23 \text{ кДж/моль}$)

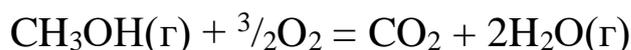
8. Рассчитать, пользуясь справочными данными, тепловой эффект реакции образования $\text{HCl}(\text{г})$



при $T = 600 \text{ К}$.

(Ответ: $-298,6 \text{ кДж}$)

9. Для реакции



зависимость теплового эффекта (Дж) от температуры выражается уравнением

$$\Delta H = -684710 + 36,77 T - 38,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8,21 \cdot 10^{-6} T^3 + 2,88 \cdot 10^5 / T$$

Рассчитать изменение теплоемкости C_p для этой реакции при 500 К.
(*Ответ:* 3,2155 Дж/К)

1.1.3. Второе начало термодинамики. Энтропия

Основные уравнения

Второе начало термодинамики (С.Карно, 1824 г.) устанавливает критерий направленности термодинамических процессов. Известно много формулировок второго закона термодинамики, которые эквивалентны друг другу.

- Р.Клаузиус (1850 г.): Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему

или другая формулировка:

- В.Оствальд (1888 г.): Осуществление вечного двигателя второго рода невозможно

Аналитическое выражение второго начала термодинамики (неравенство Клаузиуса):

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (60)$$

где S – энтропия (введена Р.Клаузиусом); знак "=" относится к обратимым процессам, а знак ">" – к необратимым.

Для изолированных систем уравнение второго начала термодинамики упрощается:

$$dS_{U,V} \geq 0, \quad (61)$$

то есть энтропия изолированной системы в необратимых условиях может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она постоянна (достигает максимума).

В расчетах используют *стандартную энтропию* S_{298}^0 . Стандартной называют энтропию при стандартном давлении $p^0=1,013 \cdot 10^5$ Па и температуре T (К). Для удобства сравнения и табулирования энтропии веществ относят к стандартной температуре 298 К.

Расчет энтропии 1 моль вещества при произвольной температуре и постоянном давлении, если в процессе нагревания не происходит изменения агрегатного состояния, производят по уравнению:

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}, \quad (62)$$

а изменение энтропии в процессе нагревания 1 моль вещества от температуры T_1 до температуры T_2 без изменения агрегатного состояния при постоянном давлении по уравнению:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (63)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры, то уравнения (62) и (63) упрощаются:

$$S_T = S_{298}^0 + C_p \ln \frac{T}{298}, \quad (64)$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (65)$$

Энтропию и изменение энтропии веществ при постоянном объеме рассчитывают по уравнениям, которые аналогичны уравнениям (62) – (65):

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_V dT}{T}, \quad (66)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}, \quad (67)$$

$$S_T = S_{298}^0 + C_V \ln \frac{T}{298}, \quad (68)$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (69)$$

Изменение энтропии при фазовом переходе (плавление, кристаллизация, испарение, конденсация, возгонка) вычисляется по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}. \quad (70)$$

Изменение энтропии в процессе изменения объема n моль идеального газа от V₁ до V₂ (T – const) равно:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (71)$$

или, учитывая, что $V = \frac{nRT}{p}$,

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (72)$$

Изменение энтропии в химической реакции рассчитывают по формуле:

$$\Delta S_{r,298} = \sum (v_i S_{i,298}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i S_{i,298}^0)_{\text{исх}}, \quad (73)$$

где $\sum (v_i S_{i,298}^0)_{\text{прод}}$ и $\sum (v_i S_{i,298}^0)_{\text{исх}}$ – суммы стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Примеры решения типовых задач

1. Считая теплоемкость газообразного азота C_p равной $7/2 R$, вычислите изменение энтропии 5 г N_2 при нагревании от 0 до $120^\circ C$ при постоянном давлении.

Решение:

$$\Delta S = \nu C_p \ln \frac{273+120}{273} = \frac{5}{28} \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{393}{273} = 1,893 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

2. 500 см^3 водорода находится в цилиндре с поршнем, площадь которого равна 5 см^2 . Давление водорода равно 2 атм. Рассчитать изменение энтропии газа при выдвигении поршня на 100 см ($T = \text{const}$).

Решение:

Пусть H_2 ведет себя как идеальный газ.

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2 \cdot 101,3 \cdot 0,5}{8,314 \cdot 298} = 0,04089 (\text{моль})$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0,04089 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{500 + (5 \cdot 100)}{500} = \\ &= 0,236 (\text{Дж/К}) \end{aligned}$$

3. Рассчитать изменение энтропии при испарении 1 кг воды при температуре $100^\circ C$. Удельная теплота испарения воды равна $2255,15 \text{ кДж/кг}$.

Решение:

$$\Delta S = m \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{исп.}}} = 1 \cdot \frac{2255,17}{273+100} = 6,046 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{К}} \right)$$

4. Рассчитать, пользуясь таблицами термодинамических величин, изменение энтропии в химической реакции



в стандартных условиях.

Решение:

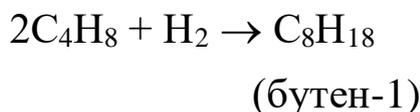
$$S_{298}^0(\text{C, графит}) = 5,74 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2, \text{г}) = 130,52 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6, \text{г}) = 229,49 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_6, \text{г}) - 2 \cdot S_{298}^0(\text{C, графит}) - 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2, \text{г}) = \\ &= 229,49 - 2 \cdot 5,74 - 3 \cdot 130,52 = -173,55 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

5. Рассчитать, пользуясь таблицами термодинамических величин, изменение энтропии системы, в которой при температуре 700 К протекает реакция (все вещества газообразные)



Решение:

$$S_{298}^0(\text{C}_4\text{H}_8, \text{г}) = 305,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2, \text{г}) = 130,52 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$S_{298}^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{г}) = 466,73 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

$$C_p^0(\text{C}_4\text{H}_8, \text{г}) = 21,47 + 0,25840T - 80,84 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$C_p^0(\text{H}_2, \text{г}) = 27,28 + 0,00326T + 0,5 \cdot 10^5 / T^2$$

$$C_p^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{г}) = 11,84 + 0,6665T - 244,93 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\Delta S_{700}^0 = S_{700}^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{г}) - 2 \cdot S_{700}^0(\text{C}_4\text{H}_8, \text{г}) - S_{700}^0(\text{H}_2, \text{г})$$

$$S_{700}^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \Gamma) = S_{298}^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \Gamma) + \int_{298}^{700} \frac{C_p^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \Gamma)}{T} dT =$$

$$= 466,73 + 11,84 \cdot \ln \frac{700}{298} + 0,66651 \cdot (700 - 298) -$$

$$- \frac{244,93 \cdot 10^{-6}}{2} (700^2 - 298^2) =$$

$$= 466,73 + 10,11 + 267,94 - 49,13 = 695,65 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}$$

$$S_{700}^0(\text{C}_4\text{H}_8, \Gamma) = S_{298}^0(\text{C}_4\text{H}_8, \Gamma) + \int_{298}^{700} \frac{C_p^0(\text{C}_4\text{H}_8, \Gamma)}{T} dT =$$

$$= 305,6 + 21,47 \cdot \ln \frac{700}{298} + 0,25840 \cdot (700 - 298) -$$

$$- \frac{80,84 \cdot 10^{-6}}{2} (700^2 - 298^2) =$$

$$= 305,6 + 18,34 + 103,88 - 16,22 = 411,60 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}$$

$$S_{700}^0(\text{H}_2, \Gamma) = S_{298}^0(\text{H}_2, \Gamma) + \int_{298}^{700} \frac{C_p^0(\text{H}_2, \Gamma)}{T} dT =$$

$$= 130,52 + 27,28 \cdot \ln \frac{700}{298} + 0,00326 \cdot (700 - 298) -$$

$$- \frac{0,50 \cdot 10^5}{2} (1/700^2 - 1/298^2) =$$

$$= 130,52 + 23,30 + 1,31 + 0,23 = 155,36 \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{К))}$$

$$\Delta S_{700}^0 = 695,65 - 2 \cdot 411,60 - 155,36 = -282,91 \text{ (Дж/К)}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте, пользуясь таблицами термодинамических величин, изменение энтропии при нагревании 5 моль водяного пара от 110°C до 170°C.

(Ответ: 25,46 Дж/К)

2. Определить изменение энтропии 1 моля идеального газа при изотермическом уменьшении его объема в 10 раз.

(Ответ: -19,14 Дж/К)

3. Найти изменение энтропии при испарении 2 моль жидкого C_2H_5Cl (температура кипения равна 12,3°C), если энтальпия испарения равна 3762 Дж/г.

(Ответ: 1701 Дж/К)

4. Найти изменение энтропии в реакции



при температуре 25°C (все вещества находятся в газообразном состоянии).

(Ответ: 73,1 Дж/К)

5. Рассчитать, пользуясь таблицами термодинамических величин, ΔS° для реакции



при температуре 600 К (все вещества находятся в газообразном состоянии).

(Ответ: -176 Дж/К)

1.1.4. Термодинамические потенциалы. Функции Гиббса, Гельмгольца

Основные уравнения

Энергия Гельмгольца F и энергия Гиббса G связаны с внутренней энергией и энтальпией, а также друг с другом уравнениями:

$$F = U - TS, \quad (74)$$

$$G = H - TS, \quad (75)$$

$$G = F + pV. \quad (76)$$

а их изменения в процессах, например, в химических реакциях уравнениями:

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS), \quad (77)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS), \quad (78)$$

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(pV). \quad (79)$$

Если процесс протекает при постоянной температуре, то уравнения (77) и (78) упрощаются:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (80)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (81)$$

Если процесс протекает при постоянном давлении, то уравнение (79) превращается в:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \quad (82)$$

Если в физико-химическом процессе (химической реакции) изменяется число молей газообразных веществ и если принять, что газы ведут себя как идеальные газы, то уравнение (82) упрощается:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta n \cdot RT. \quad (83)$$

Полный дифференциал функции Гельмгольца имеет вид:

$$dF = -pdV - SdT. \quad (84)$$

Уравнения зависимостей функции Гельмгольца от объема (при постоянной температуре) и от температуры (при постоянном объеме) в дифференциальной форме имеют вид:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad (85)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S. \quad (86)$$

а для изменения в каком-либо процессе –

$$\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right)_V = -\Delta S . \quad (87)$$

В интегральной форме эти уравнения имеют вид:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV , \quad (88)$$

$$\Delta F = F_2 - F_1 = - \int_{T_1}^{T_2} S dT , \quad (89)$$

$$\Delta F_2 = \Delta F_1 - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT . \quad (90)$$

Полный дифференциал функции Гиббса имеет вид:

$$dG = V dp - S dT . \quad (91)$$

Уравнения зависимостей функции Гиббса от давления (при постоянной температуре) и от температуры (при постоянном давлении) в дифференциальной форме имеют вид:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V , \quad (92)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S . \quad (93)$$

а для изменения в процессе –

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial p} \right)_T = \Delta V , \quad (94)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p = -\Delta S . \quad (95)$$

В интегральной форме эти уравнения имеют вид:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V dp, \quad (96)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = - \int_{T_1}^{T_2} S dT, \quad (97)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp, \quad (98)$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT. \quad (99)$$

Для изотермического процесса расширения 1 моль идеального газа уравнения (88) и (96) упрощаются:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = RT \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (100)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (101)$$

Если в процессе участвуют только жидкие или (и) твердые фазы (конденсированные фазы), то уравнение (96) упрощается:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = V_{\text{к.ф.}} (p_2 - p_1). \quad (102)$$

Для процессов фазовых переходов (плавление, кристаллизация, испарение, конденсация и возгонка), которые протекают при постоянном давлении и температуре, из уравнения (91) следует, что:

$$\Delta G_{\text{ф.п.}} = 0. \quad (103)$$

из уравнения (83) для испарения и возгонки 1 моль вещества, следует что:

$$\Delta F_{\text{исп., возг.}} = -RT. \quad (104)$$

а для плавления 1 моль вещества из уравнения (84), что:

$$\Delta F_{\text{пл.}} = 0. \quad (105)$$

Изменение функции Гельмгольца и Гиббса в химической реакции при любой температуре рассчитывается по уравнениям:

$$\Delta F = \sum_i (\nu_i \Delta F_{f,i})_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \Delta F_{f,i})_{\text{исх}}, \quad (106)$$

$$\Delta F^0 = \sum_i (\nu_i \Delta F_{f,i}^0)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \Delta F_{f,i}^0)_{\text{исх}}, \quad (107)$$

$$\Delta G = \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{исх}}, \quad (108)$$

$$\Delta G^0 = \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{исх}}. \quad (109)$$

Изменение функции Гельмгольца и Гиббса (в том числе стандартные) в химической реакции при любой температуре можно рассчитать и по уравнениям (80) и (81), если известны изменения энтальпии и энтропии в реакции:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (110)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (111)$$

$$\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0, \quad (112)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (113)$$

В изохорно-изотермических ($V\text{-const}$ и $T\text{-const}$) условиях процесс протекает самопроизвольно, если:

$$dF < 0. \quad (114)$$

В изобарно-изотермических ($p\text{-const}$ и $T\text{-const}$) условиях процесс протекает самопроизвольно, если:

$$dG < 0. \quad (115)$$

Для тех же условий состояние равновесия достигается, если:

$$dF=0, \quad (116)$$

$$dG=0. \quad (117)$$

Примеры решения типовых задач

1. Рассчитать изменение функции Гельмгольца и Гиббса при изотермическом сжатии в 2 раза 1 моль идеального газа при температуре 20°C.

Решение:

Используя уравнения (100) и (101) получим:

$$\Delta F = 1 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 293 \text{ К} \cdot \lg 2 = 1689 \text{ Дж}$$

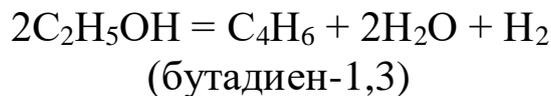
$$\Delta G = \Delta F = 1689 \text{ Дж.}$$

2. Рассчитать ΔF при испарении 0,5 моль воды при температуре 100°C и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Решение:

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{исп.}} &= -nRT = -0,5 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 373 \text{ К} = \\ &= -1551 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

3. Определите с помощью таблиц термодинамических величин направление самопроизвольного протекания реакции



в стандартных условиях (все вещества находятся в газообразном состоянии).

Решение:

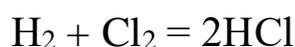
$$\Delta G^0 = \sum_i (v_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i \Delta G_{f,i}^0)_{\text{исх}}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{f,298}^0(\text{C}_4\text{H}_6, \Gamma) + 2 \cdot \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \Gamma) -$$

$$\begin{aligned}
 & -2 \cdot \Delta G_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \Gamma) = \\
 & = 150,64 + 2 \cdot (-228,61) - 2 \cdot (-167,96) = 29,34 \text{ кДж}.
 \end{aligned}$$

Так как $\Delta G_{298}^0 > 0$, то данная реакция в прямом направлении самопроизвольно не протекает.

4. Рассчитать с помощью таблиц термодинамических величин ΔG_{348}^0 в реакции



(все вещества газообразные) при температуре 348 К, принимая, что изменение энтропии в ходе этой реакции не зависит от температуры.

Решение:

$$\Delta G_{348}^0 = \Delta G_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (348 - 298)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i (v_i \Delta G_{f,298,i}^0)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i \Delta G_{f,298,i}^0)_{\text{исх}}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_i (v_i S_{298,i}^0)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i S_{298,i}^0)_{\text{исх}}$$

$$\Delta G_{298}^0 = 2 \cdot \Delta G_{f,298}^0(\text{HCl}, \Gamma) - \Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2, \Gamma) - \Delta G_{f,298}^0(\text{Cl}_2, \Gamma)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{Cl}_2, \Gamma) = 2 \cdot (-95,30) = 190,6 \text{ кДж}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{298}^0 &= 2 \cdot S_{298}^0(\text{HCl}, \Gamma) - S_{298}^0(\text{H}_2, \Gamma) - S_{298}^0(\text{Cl}_2, \Gamma) = \\
 &= 2 \cdot 186,79 - 130,52 - 222,98 = 20,08 \text{ (Дж)}
 \end{aligned}$$

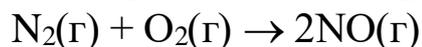
$$\Delta G_{348}^0 = 190,6 - 20,08 \cdot 10^{-3} \cdot (348 - 298) = 189,60 \text{ кДж}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать, пользуясь таблицами термодинамических величин, ΔF и ΔG при изотермическом расширении 2 моль идеального газа в 3 раза при температуре 100°C.

(*Ответ:* – 6813,9 Дж; – 6813,9 Дж)

2. Определить, пользуясь таблицами термодинамических величин, направление самопроизвольного протекания реакции



в стандартных условиях.

(Ответ: $\Delta G = 175,16$ кДж; справа налево)

3. Рассчитать ΔG при конденсации 1 кмоль пара воды при температуре 373 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

(Ответ: $\Delta G = 0$)

4. При обратимом изотермическом сжатии некоторого количества газа в идеальном состоянии от давления p_1 до p_2 $\Delta G = 200$ Дж. Каково по сравнению с этой величиной будет ΔG при подобном, но необратимом переходе от p_1 до p_2 ?

(Ответ: 200 Дж)

1.2. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Уравнения химической термодинамики (изотермы химической реакции Вант-Гоффа) позволяют с помощью расчетов по таблицам справочных величин (в том случае, если в них содержится информация о реагентах и продуктах) ответить на вопрос можно ли синтезировать, используя ту или иную химическую реакцию лекарственное вещество. Если реакция возможна, то эти уравнения позволяют рассчитать равновесные концентрации лекарственных веществ и, следовательно, их выход в реакции.

Уравнения изобары и изохоры химической реакции Вант-Гоффа позволяют предсказать влияние изменения температуры на константу равновесия химической реакции, используемой для синтеза лекарственного вещества, и далее рассчитать зависимость выхода вещества от температуры.

1.2.1. Изотерма химической реакции. Расчет констант равновесия химических реакций по термодинамическим таблицам

Основные уравнения

Константа (концентрационная) равновесия химической реакции



равна:

$$K_c = \frac{(c'_C)^{\nu_C} (c'_D)^{\nu_D}}{(c'_A)^{\nu_A} (c'_B)^{\nu_B}}, \quad (118)$$

где c'_A , c'_B , c'_C , c'_D – равновесные концентрации участников реакции.

Константа химического равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления (p_i^p), имеет вид:

$$K_p = \frac{(p_C^p)^{\nu_C} (p_D^p)^{\nu_D}}{(p_A^p)^{\nu_A} (p_B^p)^{\nu_B}}. \quad (119)$$

Константы равновесия зависят от природы реагирующих веществ, температуры и не зависят от концентрации (K_c) и давления (K_p). Константы равновесия K_c и K_p безразмерны только для реакций, идущих без изменения числа молей газообразных участников. В остальных случаях K_p имеет размерность давления, а K_c – размерность концентрации в степенях $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = \sum_i (\nu_i)_{\text{прод}} - \sum_i (\nu_i)_{\text{исх}} = (\nu_C + \nu_D) - (\nu_A + \nu_B)$$

$[K_p] = [\text{давление}]^{\Delta\nu}$ и $[K_c] = [\text{молярная концентрация}]^{\Delta\nu}$, где $\Delta\nu$ – алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов. Константы K_p и K_c связаны соотношением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} \quad (120)$$

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят парциальные давления (или концентрации) только газообразных участников реакции. Например, для реакции



константа равновесия равна

$$K_p = p_{\text{CO}_2}^p$$

Уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta G_r = RT \left(\ln \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} - \ln K_p \right) \quad (121)$$

или

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \quad (122)$$

где

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_p \quad (123)$$

позволяет связать возможное направление реакции с исходным составом реагирующих веществ.

Изменение функции Гиббса реакции в стандартных условиях (ΔG_r^0) для реакций, протекающих при 298 К, рассчитывается по формулам:

$$\Delta G_{r298}^0 = \sum (v_i \Delta G_{f298,i}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta G_{f298,i}^0)_{\text{исх}} \quad (124)$$

или

$$\Delta G_{r298}^0 = \Delta H_{r298}^0 - 298 \Delta S_{r298}^0 \quad (125)$$

Расчет константы химического равновесия при стандартных условиях и температуре 298 К проводят по уравнению (123), используя значение энергии Гиббса в стандартных условиях:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{r298}^0}{298R} \quad (126)$$

Примеры решения типовых задач

1. При 823 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации фосгена



на оксид углерода(II) и хлор равна 77%. Определите K_p .

Решение:

По закону Дальтона парциальное давление газообразного вещества p_j пропорционально его молярной доле x_j и общему давлению p :

$$p_j = px_j = p \frac{n_j}{\sum n_i},$$

где n_j – количество газообразного вещества; $\sum n_i$ – суммарное количество всех газообразных веществ.

Пусть начальное количество фосгена равно 1 моль и вначале оксид углерода(II) и хлор отсутствовали в смеси. Обозначим степень диссоциации α , тогда

Вещество	COCl_2	CO	Cl_2
Исходное количество	1	0	0
Прореагировало / образовалось	α	α	α
Равновесное количество	$1 - \alpha$	α	α
Молярные доли	$(1 - \alpha)/(1 + \alpha)$	$\alpha/(1 + \alpha)$	$\alpha/(1 + \alpha)$

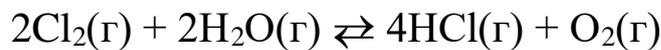
Равновесные давления веществ равны:

$$p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = p \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad p(\text{COCl}_2) = p \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

Константа равновесия этой реакции равна:

$$\begin{aligned}
K_p &= \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}} = \frac{p^2 \alpha^2 (1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2 p (1 - \alpha)} = \\
&= p \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} = 1 \frac{0,77^2}{(1 - 0,77)(1 + 0,77)} = \\
&= \frac{0,77^2}{0,23 \cdot 1,77} = 1,456 \text{ атм}
\end{aligned}$$

2. Определить направление самопроизвольного протекания реакции



при смешении по 1 моль Cl_2 , O_2 , HCl и 2 моль H_2O (все вещества – газы) при 1000 К и $1,033 \cdot 10^5$ Па, если $\lg K_p = 7,8$.

Решение:

По закону Дальтона парциальное давление газообразного вещества p_j пропорционально его мольной доле и общему давлению p :

$$p_j = p \frac{n_j}{\sum n_i},$$

где n_j – количество газообразного вещества; $\sum n_i$ – суммарное количество всех газообразных веществ.

$$\begin{aligned}
\sum n_i &= 1 \text{ моль } \text{Cl}_2 + 1 \text{ моль } \text{O}_2 + 1 \text{ моль } \text{HCl} + \\
&+ 2 \text{ моль } \text{H}_2\text{O} = 5 \text{ моль}
\end{aligned}$$

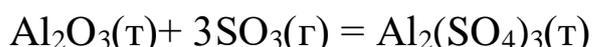
$$\Delta G_r = RT \left(\ln \frac{p_{\text{HCl}}^4 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \ln K_p \right) =$$

$$= 2,303 \cdot 8,314 \cdot 1000 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\lg \frac{0,2^4 \cdot 0,2}{0,2^2 \cdot 0,4^2} - 7,8 \right) =$$

$$= -174,3 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция будет самопроизвольно протекать в прямом направлении.

3. Определить константу равновесия реакции



при температуре 298 К, пользуясь таблицами термодинамических величин.

Решение: (Вариант 1)

Найдем в таблицах $\Delta H_{f,298}^0$ и S_{298}^0 :

Вещество	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Al_2O_3	SO_3
$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-3441,80	-1675,69	-395,85
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	239,20	50,92	256,69

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) -$$

$$- \Delta H_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_3)$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = -3441,80 + 1675,69 + 3 \cdot 395,85 =$$

$$= -578,56 \text{ (кДж/моль).}$$

$$S_{r,298}^0 = S_{298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - S_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3S_{298}^0(\text{SO}_3)$$

$$S_{r,298}^0 = 239,20 - 50,92 - 3 \cdot 256,69 = -581,79 \text{ (кДж/моль).}$$

$$\Delta G_{r,298}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{r,298}^0$$

$$\Delta G_{r,298}^0 = -578,56 + 298 \cdot 581,79 \cdot 10^{-3} = -405,19 \text{ (кДж/моль).}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{r,298}^0}{298R} = -\frac{-405,19 \cdot 10^3}{298 \cdot 8,314} = 163,54$$

$$K_p = e^{\ln K_p} = e^{163,54} = 1,058 \cdot 10^{71} \text{ атм}^{-3}$$

Решение: (Вариант 2)

Найдем в таблицах $\Delta G_{f,298}^0$:

Вещество	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Al_2O_3	SO_3
$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	-3100,87	-1582,27	-371,17

$$\Delta G_{r,298}^0 = \Delta G_{f,298}^0(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) -$$

$$- \Delta G_{f,298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta G_{f,298}^0(\text{SO}_3)$$

$$\Delta G_{r,298}^0 = -3100,87 + 1582,27 + 3 \cdot 371,17 =$$

$$= -405,09 \text{ (кДж/моль)}.$$

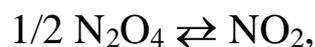
$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{r,298}^0}{298R} = -\frac{-405,09 \cdot 10^3}{298 \cdot 8,314} = 163,50$$

$$K_p = e^{\ln K_p} = e^{163,50} = 1,019 \cdot 10^{71} \text{ атм}^{-3}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Для реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{аденозин} \rightleftharpoons \text{АМФ} + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta G_{r,310}^0 = 14$ кДж/моль. В каком направлении реакция идет самопроизвольно при этих условиях? Рассчитайте константу равновесия.
(Ответ: справа налево; $K_p = 4,37 \cdot 10^{-3}$)

2. Рассчитать константу равновесия K_p реакции



если степень диссоциации равна 0,533, а давление $5,49 \cdot 10^4$ Па при температуре 323 К.

(Ответ: $K_p = 295,2 \text{ Па}^{0,5}$)

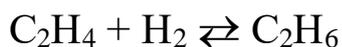
3. Определите направление самопроизвольного протекания реакции



при стандартных условиях, пользуясь таблицами термодинамических данных.

(Ответ: $\Delta G = 52,44$ кДж/моль; справа налево)

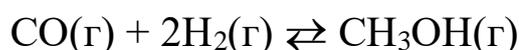
4. Константа равновесия реакции



при температуре 298 равна 10 кПа^{-1} . В каком направлении в изобарных условиях будет протекать эта реакция при этой температуре и следующих начальных парциальных давлениях веществ: этилен – 1 кПа, водород – 2 кПа, этан – 3 кПа?

(Ответ: $\Delta G = -4,7$ кДж/моль; слева направо)

5. Рассчитать константу равновесия реакции образования метанола



при стандартных условиях, пользуясь таблицами термодинамических величин.

(Ответ: $K_p = 26,5 \cdot 10^3$)

1.2.2. Зависимость констант равновесия реакций от температуры. Расчет равновесного выхода продуктов реакции

Основные уравнения

Уравнение изобары Вант-Гоффа (дифференциальная форма):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (127)$$

и уравнение изохоры Вант-Гоффа (дифференциальная форма):

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_r^0}{RT^2} \quad (128)$$

передают зависимость констант равновесия химической реакции от температуры.

Величины $\frac{d \ln K_p}{dT}$ и $\frac{d \ln K_c}{dT}$ называют температурными коэффициентами логарифма константы химического равновесия, то есть изменением $\ln K_p$ и $\ln K_c$ с изменением температуры на единицу.

В простейшем случае, если считать тепловой эффект в интервале температур от T_1 до T_2 постоянным, константу равновесия можно рассчитать с помощью *интегральной формы уравнения изобары*:

$$\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1)} - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (129)$$

$$\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1)} + \frac{\Delta H_r^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (130)$$

или *изохоры*

$$\ln K_{c(T_2)} = \ln K_{c(T_1)} - \frac{\Delta U_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (131)$$

$$\ln K_{c(T_2)} = \ln K_{c(T_1)} + \frac{\Delta U_r^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (132)$$

где $K_{p(T_2)}$, $K_{c(T_2)}$ и $K_{p(T_1)}$, $K_{c(T_1)}$ – константы равновесия при температурах T_2 и T_1 соответственно.

Уравнения (129) и (130) можно переписать и в другой форме:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \frac{1}{T} + const \quad (133)$$

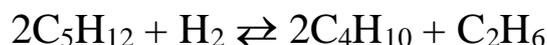
$$\ln K_c = -\frac{\Delta U_r^0}{R} \frac{1}{T} + const \quad (134)$$

Из такой формы уравнений следует, что зависимость $\ln K_c$ от $1/T$, имеет линейный вид. В таких координатах по графику, который построен по экспериментальным данным, можно рассчитать ΔH_r^0 и ΔU_r^0 .

Расчет равновесного выхода продуктов реакции при некоторой температуре и постоянном давлении (или объеме) проводится с помощью уравнения для константы равновесия K_p (или K_c) соответствующей реакции. Для этих условий должно быть известно значение константы равновесия и начальные количества всех реагентов и продуктов реакции. Обозначают через x количество вещества, которое вступает в реакцию к моменту наступления равновесия (в качестве этого вещества удобно выбрать то, которое в уравнении реакции имеет стехиометрический коэффициент, равный единице). Далее выражают через x давления (концентрации) всех реагентов и продуктов реакции. Полученное таким образом уравнение решают относительно x аналитическим, графическим или численным методом.

Примеры решения типовых задач

1. Константа равновесия K_p реакции (все вещества газообразные)



при 100°C равна 1,46, а при 140°C – 0,54. Рассчитайте средний тепловой эффект этой реакции в данном интервале температур.

Решение:

ΔH_r^0 в химической реакции можно рассчитать с помощью интегральной формы уравнения изобары (уравнение (130))

$$\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1)} + \frac{\Delta H_r^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$\Delta H_r^0 = RT_1 T_2 \frac{\ln(K_{p(T_2)} / K_{p(T_1)})}{T_2 - T_1}$$

$$\Delta H_r^0 = 8,314 \cdot 373 \cdot 413 \frac{\ln(0,54/1,46)}{413 - 373} = -31,8 \text{ кДж}$$

2. Для реакции



зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = -\frac{9490,7}{T} - 0,02 \lg T + 1,43$$

Выведите уравнение зависимости ΔH_r^0 в этой реакции от температуры.

Решение:

Зависимость ΔH_r^0 в химической реакции от температуры можно рассчитать с помощью дифференциальной формы уравнения изобары

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \qquad \Delta H_r^0 = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= RT^2 \frac{d}{dT} \left(-\frac{2,303 \cdot 9490,7}{T} - 0,02 \ln T + 2,303 \cdot 1,43 \right) = \\ &= 8,314 T^2 \left(\frac{2,303 \cdot 9490,7}{T^2} - \frac{0,02}{T} \right) = 181720 - 0,1663 T \end{aligned}$$

3. Определить константу равновесия K_p реакции



при 700 К, если $K_p = 588,9$ при 500 К, а изменение энтальпии в реакции в этом диапазоне температур равно $-99,48$ кДж

Решение:

Константу равновесия реакции при температуре T_2 можно рассчитать с помощью уравнения изобары в интегральной форме

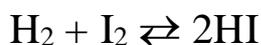
$$\ln K_{p(T_2)} = \ln K_{p(T_1)} + \frac{\Delta H_r^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

если известна константа при температуре T_1 и изменение энтальпии ΔH_r^0 в реакции в этом диапазоне температур.

$$\ln K_{p(700)} = \ln 588,9 + \frac{-99480(700 - 500)}{8,314 \cdot 500 \cdot 700} = -0,459$$

$$K_{p(700)} = e^{-0,459} = 0,632$$

4. Рассчитать выход HI в реакции



при температуре 400 К, если константа равновесия равна 2,40, а в исходной смеси было 5 моль H_2 и 1,5 моль I_2 .

Решение:

Из уравнения реакции следует, что иод взят в недостатке. Максимальное количество иодоводорода, которое может быть получено при условии, что весь иод прореагирует, равно 3 моль. Пусть x – количество иода, вступившего в реакцию к моменту наступления равновесия. Расчеты оформим в виде таблицы. Уравнение для константы равновесия данной реакции имеет вид

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}}^p)^2}{(p_{\text{H}_2}^p)(p_{\text{I}_2}^p)}$$

Вещество	H_2	I_2	HI
Исходное количество	5	1,5	0
Прореагировало / образовалось	x	x	$2x$
Равновесное количество	$5 - x$	$1,5 - x$	$2x$

Замена давлений p_i на количества веществ n_i ($p_i = n_iRT/V$) приводит к уравнению

$$K_p = \frac{(n_{\text{HI}}^p)^2}{(n_{\text{H}_2}^p)(n_{\text{I}_2}^p)}$$

После подстановки равновесных значений количеств и значения константы в уравнение получим

$$\frac{(2x)^2}{(5-x)(1,5-x)} = 2,40$$

$$4x^2 = 2,40(7,5 - 1,5x - 5x + x^2)$$

$$1,5x^2 + 15,6x - 18 = 0$$

Решая квадратное уравнение, получим

$$x_{1,2} = \frac{-15,6 \pm \sqrt{15,6^2 - 4 \cdot 1,5 \cdot (-18)}}{2 \cdot 1,5} = \frac{-15,6 \pm 18,7}{2 \cdot 1,5}$$

$$x_1 = 1,03; \quad x_2 = -11,43 \text{ – не соответствует условию.}$$

Количество иодоводорода в равновесии равно

$$n_{\text{HI}}^p = 2 \cdot 1,03 = 2,06 \text{ моль.}$$

Выход иодоводорода равен

$$\eta_{\text{HI}} = \frac{2,06}{3} = 0,687.$$

5. Рассчитать степень диссоциации N_2O_4 в реакции



при температуре 298 К и давлении 101,3 кПа, если константа равновесия $K_p = 0,0970$ атм.

Решение:

Уравнение для константы равновесия данной реакции имеет вид (давления выражены в атм)

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2}^p)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^p}$$

Пусть α – степень диссоциации N_2O_4 ; рассчитаем равновесные давления обоих веществ:

Вещество	N_2O_4	NO_2
Исходное количество	n_0	0
Прореагировало / образовалось	αn_0	$2\alpha n_0$
Равновесное количество	$(1 - \alpha)n_0$	$2\alpha n_0$
Молярные доли	$(1 - \alpha)/(1 + \alpha)$	$2\alpha/(1 + \alpha)$

Равновесные давления веществ равны

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} p; \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} p$$

$$K_p = \frac{(2\alpha p / (1 + \alpha))^2}{(1 - \alpha) p / (1 + \alpha)}; \quad K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}} = \sqrt{\frac{0,097}{0,097 + 4 \cdot 1}} = 0,154$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Для реакции $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ приводятся константы равновесия при нескольких температурах:

T, K	950	1050	1150	1250
$K_p \cdot 10^3$	1,134	7,316	33,83	127,1

Постройте график зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ и определите ΔH_r^0 реакции.

(Ответ: 150,0 кДж)

2. Для реакции



зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \frac{9590}{T} - 9,9194 \lg T + 0,002285T + 8,565$$

Выведите уравнение зависимости ΔH_r^0 в этой реакции от температуры и рассчитайте $\Delta H_{r,298}^0$.

(Ответ: $-204,3$ кДж)

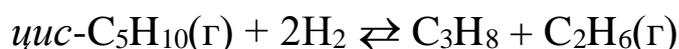
3. Для реакции



константа равновесия K_p при 900 К равна $0,043 \cdot 10^{-2}$, а при 950 К – $1,062 \cdot 10^{-2}$. Определите K_p при 930 К. Примите, что тепловой эффект в температурном диапазоне 900 – 950 К постоянен.

(Ответ: $K_p = 3,1 \cdot 10^{-3}$)

4. Для реакции



протекающей в газовой фазе, при температуре 750 К известна константа равновесия $K_p = 3,343 \text{ атм}^{-1}$. Рассчитайте выход продуктов, если давление равно 5 атм, исходное количество циклопентана равно 1,2 моль, а водорода – 2,4 моль.

(Ответ: 73,6%)

МОДУЛЬ 2

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1.3. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Раздел "Термодинамика фазовых равновесий" имеет непосредственное отношение к прогнозированию состояния индивидуальных лекарственных веществ и их смесей. Теория фазовых равновесий позволяет выявлять случаи физико-химической несовместимости фармацевтических препаратов. Термодинамические методы используются для теоретического описания и практических расчетов таких широко распространенных процессов разделения и очистки многокомпонентных смесей, как про-

стая перегонка и ректификация, перегонка с водяным паром и экстракция. Закономерности, изучаемые в данном разделе, позволяют обоснованно выбирать оптимальные условия проведения перечисленных процессов, при которых достигается наилучшее качество фармацевтических препаратов.

1.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Уравнения Клапейрона, Клапейрона – Клаузиуса

Основные уравнения

Термодинамическая система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и условно обособленных от окружающей среды.

Система называется *гомогенной*, если она состоит из одной фазы. Система называется *гетерогенной*, если она состоит из двух или более фаз.

Фазой называется совокупность однородных частей системы (т.е. одинаковых по физическим, химическим и термодинамическим свойствам), отделенная от других частей системы физической (реально существующей) поверхностью раздела. Индивидуальное вещество в твердом агрегатном состоянии всегда образует самостоятельную фазу.

Жидкие и твердые фазы называются *конденсированными*.

Если вещество содержится одновременно в разных фазах, то происходит его переход из одной фазы в другую, такой переход называется *фазовым*. Состояние, при котором скорости противоположных фазовых переходов равны, называется *фазовым равновесием*.

Компонентами (составляющими веществами) называются все химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее.

Число степеней свободы – это число интенсивных термодинамических параметров, которые можно произвольно менять в некоторых пределах, чтобы не изменилось число и природа фаз в системе.

Расчет числа C в равновесной системе в зависимости от числа компонентов K , числа фаз Φ и от числа термодинамических параметров n , которые отличаются от химических потенциалов, (в подсчете участвуют параметры p и T) производят с помощью правила фаз Гиббса (1876):

$$C = K - \Phi + n. \quad (135)$$

Если из внешних параметров на систему оказывают влияние p и T , то $n = 2$ и правило фаз принимает вид

$$C = K - \Phi + 2 \quad (136)$$

Если из внешних параметров на систему оказывает влияние только температура, а давление постоянно (или наоборот), то правило фаз принимает вид

$$C = K - \Phi + 1 \quad (137)$$

Для однокомпонентных систем, примером которых является система, образованная водой, как компонентом,

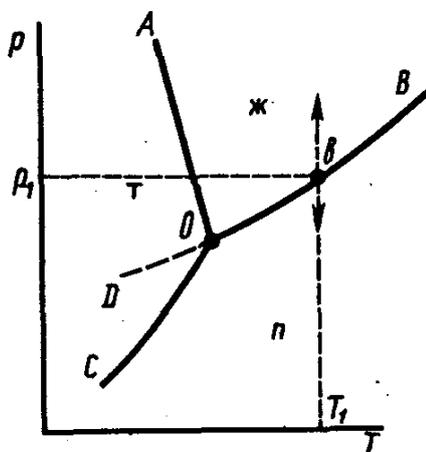


Рис. 40. Диаграмма состояния воды

правило фаз (135) принимает вид

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi, \quad (138)$$

Если минимальное число степеней свободы (C_{min}) равно нулю (система инвариантна), то, согласно (138), $\Phi = 3$. В равновесной однокомпонентной системе могут сосуществовать максимально три фазы (т, ж, г). Максимальным числом степеней свободы (C_{max}) система обладает при Φ_{min} , которое не может быть

меньше единицы. Следовательно, $C_{max} = 1 - 1 + 2 = 2$. Этими степенями свободы являются давление и температура.

На *диаграмме состояния воды* имеются три поля: льда (т), жидкости (ж) и пара (п). В пределах каждого поля можно произвольно менять температуру и давление без изменения числа фаз, так как при $\Phi = 1$ число степеней свободы

$$C = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Кривые AO , BO и CO характеризуют те значения p и T , при которых в системе имеются в равновесии две фазы. Каждая из кривых показывает зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления.

Система, заданная точкой на любой кривой, *моновариантна*, то есть имеет одну степень свободы ($C = 3 - 2 = 1$). Следовательно, произвольно можно изменять или давление, или температуру. Вторым параметром изменяется в зависимости от первого. Например, при выбранной температуре T_1 (рис. 40) равновесие $ж \rightleftharpoons п$ может существовать только при давлении p_1 (точка b). Если при T_1 произвольно изменить давление, то система из двухфазной перейдет в однофазную.

Точка O на диаграмме соответствует системе, в которой существуют три фазы (т, ж, п). В этом случае $C = 1 - 3 + 2 = 0$ (*система инвариантна*). В таком состоянии система может находиться при $t = 0,0076$ °С и давлении 610 Па. Точку O называют *тройной точкой* воды. Даже небольшое изменение одного из параметров нарушает равновесие и приводит к исчезновению одной или двух фаз.

Уравнение Клапейрона (1834) связывает между собой давление, при котором происходит фазовый переход, и температуру фазового перехода. Для процесса испарения воды в дифференциальной форме оно имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{H_2O}^п - S_{H_2O}^ж}{V_{H_2O}^п - V_{H_2O}^ж} = \frac{\Delta S_{ф.п}}{\Delta V_{ф.п}} \quad (139)$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}} \cdot \quad (140)$$

Позже оно было модифицировано Р.Клаузиусом (1836) для равновесий, в которых одна из фаз является паром: "жидкость" – "пар" и "твердая фаза" – "пар". В этом частном случае оно называется *уравнением Клапейрона – Клаузиуса* и в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{RT^2} p \quad (141)$$

или

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \cdot \quad (142)$$

После перехода к *интегральной форме уравнения Клапейрона – Клаузиуса* оно позволяет рассчитывать значение давления, при котором устанавливается фазовое равновесие, в зависимости от температуры

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (143)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (144)$$

Примеры решения типовых задач

1. Температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении равна 357°C. Теплота испарения равна 283,2 Дж/г. Определить изменение давления пара ртути при изменении температуры на 1°C вблизи температуры кипения ртути при нормальном атмосферном давлении.

Решение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} p$$

$$T = 357 + 273 = 630 \text{ К}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{исп}} &= l_{\text{исп}} \cdot M_{\text{Hg}} = 283,2 \text{ Дж/Г} \cdot 200,6 \text{ Г/МОЛЬ} = \\ &= 56810 \text{ Дж/МОЛЬ} \end{aligned}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{56810}{8,314 \cdot 630^2} 101325 = 1744 \text{ (Па/К)}$$

2. Давление паров воды при 97°C равно 90919,9 Па, а при 103°C – 112651,8 Па. Определить давление паров воды при 110°C.

Решение:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad \Delta H_{\text{исп}} = RT_1 T_2 \frac{\ln \frac{p_2}{p_1}}{(T_2 - T_1)}$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 8,314 \cdot 370 \cdot 376 \frac{\ln \frac{112651,8}{90919,9}}{(376 - 370)} = 41,32 \text{ кДж/МОЛЬ}$$

$$\ln p_3 = \ln p_2 - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln p_3 = \ln p_2 + \frac{\Delta H_{\text{исп}} (T_3 - T_2)}{RT_2 T_3}$$

$$\ln p_3 = \ln(112651,8) + \frac{41320 \cdot (383 - 376)}{8,314 \cdot 376 \cdot 383} = 11,8736$$

$$p_3 = 143,4 \text{ кПа.}$$

3. Удельная теплота плавления нафталина при $t_{\text{пл}} = 79,9^\circ\text{C}$ равна 149,25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состояниях (ΔV) при $79,9^\circ\text{C}$ равна 0,146 см³/г. Определить изменение $T_{\text{пл}}$ нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с атмосферным.

Решение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}; \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{пл}}}$$

$$T_{\text{пл}} = 79,9 + 273 = 352,9 \text{ К}$$

Так как давление дано в Па, а $\Delta H_{\text{пл}}$ в Дж/г то ΔV должно быть выражено в м³/кг, а энтальпия плавления в Дж/кг.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{352,9 \cdot 0,146 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{149,25 \cdot 10^3} = 3,452 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$$

$$\Delta T_{\text{пл}} = 3,452 \cdot 10^{-7} \cdot (101,3 \cdot 10^2 \cdot 10^3 - 101,3 \cdot 10^3) = 3,46 \text{ К.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Энтальпия испарения воды при температуре кипения при нормальном атмосферном давлении равна 2258,4 Дж/г. Определить изменение давления пара воды при изменении температуры на 1°С вблизи температуры кипения.

(*Ответ:* 3561 Па/К)

2. Температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении равна 357°С. Изменение давления пара ртути при изменении температуры на 1°С вблизи температуры кипения при нормальном атмосферном давлении равно $1,744 \cdot 10^3$ Па. Вычислить энтальпию испарения ртути в Дж/г.

(*Ответ:* 283 Дж/г)

3. Давление паров воды при 95° и 97°С соответственно равно 84513 и 90920 Па. Вычислить энтальпию испарения воды (Дж/моль) и количество теплоты, необходимое для испарения 100 кг воды.

(*Ответ:* 41,36 кДж/моль; 229,8 МДж)

4. Давление паров иода при 90°C равно $3572,4$ Па, а при 100°C – $6065,15$ Па. Определить давление паров иода при температуре 115°C .

(Ответ: 12748 Па)

5. Температура плавления ($^{\circ}\text{C}$) нафталина в зависимости от давления (Па) выражается уравнением

$$t = 79,8 + 0,0276 \cdot 10^{-5} p + 1,04 \cdot 10^{-16} p^2$$

Разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии равна $0,146 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. Рассчитать энтальпию плавления при давлении $50,66 \cdot 10^5$ Па.

(Ответ: $187,4$ кДж/кг)

6. Зависимость давления p пара никотина $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ от температуры t имеет вид (1 атм = 760 мм рт. ст.)

$t, ^{\circ}\text{C}$	170	185	190	200	209	221	228
$p, \text{ мм рт. ст.}$	100	160	180	240	300	400	500

По графику зависимости $\ln p$ от $1/T$ рассчитайте энтальпию испарения в указанном интервале температур.

(Ответ: $41,29$ Дж/моль)

1.3.2. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах, перегонка

Основные уравнения

Если система состоит из двух компонентов, а на состояние равновесия влияют такие внешние факторы, как температура и давление, то правило фаз Гиббса имеет вид:

$$C = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi. \quad (145)$$

При $C_{\min} = 0$ число фаз $\Phi = 4$. Следовательно, в двухкомпонентной системе число фаз, одновременно находящихся в равновесии, не может быть больше четырех (ж, п, A_T , B_T). Максимальное число степеней свободы C_{\max} при $\Phi_{\min} = 1$ равно 3 (давление, температура и концентрации x_1 одного из компонентов). При выражении концентрации в процентах или долях $x_1 = 1 - x_2$ и при выбранных параметрах (p , T , $x_1 = 1 - x_2$) состояние двухкомпонентной системы можно изобразить с помощью трехмерной диаграммы. Часто состо-

яние двухкомпонентных систем изучают при $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$. В этом случае уравнение (145) приобретает вид

$$C = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi, \quad (146)$$

а диаграмма, построенная в координатах "температура – состав" или "давление – состав", будет плоской.

Равновесие «твердое вещество – жидкость». Фазовая диаграмма системы с простой эвтектикой

Равновесия в системах «твердое вещество – жидкость» встречаются при изучении различных металлических сплавов, силикатов, водных растворов солей, систем, состоящих из органических соединений.

Особое значение имеют исследования зависимостей температур начала и конца кристаллизации твердых веществ от состава системы. Графики, выражающие эту зависимость, называются *фазовыми диаграммами* или *диаграммами плавкости*.

Диаграммы плавкости строятся на основании результатов термического анализа, который заключается в наблюдении за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их смесей.

Диаграммы такого типа отвечают бинарным системам, в которых вещества неограниченно смешиваются в жидком состоянии, образуя гомогенный раствор и практически не растворяются в твердом состоянии, образуя гетерогенную систему из твердых фаз.

Рассмотрим построение и анализ такой диаграммы на примере системы из веществ A и B .

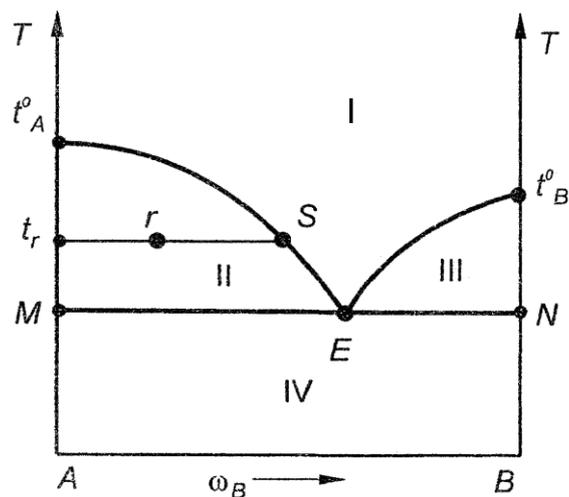


Рис. 41. Фазовая диаграмма системы с простой эвтектикой

Линия $t_A^0 E t_B^0$ – линия ликвидуса, линия MN – линия солидуса, они разбивают диаграмму на четыре области:

- область I – жидкий расплав;
- область II – гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества A и жидкого расплава переменного состава;
- область III – гетерогенная система, состоящая из кристаллов вещества B и жидкого расплава переменного состава;
- область IV – гетерогенная система, состоящая из смеси кристаллов A и B .

Каждая точка на диаграмме называется фигуративной и соответствует одному строго определенному состоянию системы в зависимости от того, где эта точка лежит.

Чтобы найти состав сосуществующих фаз, надо через фигуративную точку провести горизонталь до пересечения с граничными линиями, из точки пересечения с одной граничной линией опустить перпендикуляр на ось состава – это даст состав одной фазы, из другой – состав другой фазы. Например, для того чтобы найти состав сосуществующих фаз в точке r , проведем горизонталь до пересечения с линией ликвидус и опустим перпендикуляр из точки пересечения (S), определим массовую долю B в расплаве (ω_B), второй конец горизонтали пересекается с левой осью ординат, соответствующей чистому веществу A , находящемуся при

температуре t_r , ниже температуры его плавления (t_A^0), следовательно вещество A находится в виде кристаллов.

Диаграмма плавкости позволяет определить не только число фаз и их состав, но и относительные массы фаз, с помощью *правила рычага*:

$$\frac{g_{жс}}{g_{тв}} = \frac{t_r r}{rS} \quad (147)$$

где $g_{ж}$ – масса расплава, г; $g_{тв}$ – масса кристаллов, г.

Отрезки $t_r r$ и rS измеряются на диаграмме в сантиметрах или миллиметрах (рис. 41).

Одним из методов построения диаграмм состояния является метод термического анализа, который заключается в построении кривых охлаждения. Рассмотрим пример: расплавим чистое вещество A и будем его равномерно охлаждать, измеряя температуру. Нанеся эти данные на график, получим *кривую охлаждения* (рис. 42). Кривая охлаждения любого чистого вещества (однокомпонентная система $K = 1$) будет состоять из трех участков ab , bc , cd .

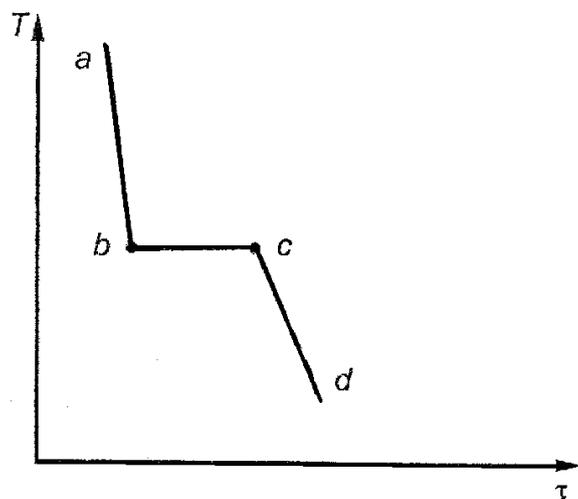


Рис. 42. Кривая охлаждения чистого вещества

Изломы на кривых охлаждения (графиках в координатах «температура – время») свидетельствуют об изменении числа фаз в системе (рис. 42 и 43).

Участок ab соответствует охлаждению чистого жидкого вещества A , так как охлаждение ведется равномерно, то он соответствует прямой линии, наклоненной под определенным углом. Чис-

ло степеней свободы (C) в такой системе рассчитываем по правилу фаз Гиббса: $C = K - \Phi + n$; $n = 1$, а $C = 1 - 1 + 1 = 1$ (то есть температура понижается, но при этом сохраняется жидкая фаза).

Когда в жидкости появятся первые кристаллы, система станет двухфазной (твердая и жидкая фазы), а число степеней свободы становится равным нулю: $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Следовательно, при охлаждении однокомпонентной системы (чистого вещества) температура не может изменяться, на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок – участок bc .

Охлаждение системы компенсируется теплотой, которая выделяется при кристаллизации. Таким образом, температура горизонтального участка – это температура кристаллизации чистого вещества A .

Когда вся жидкость закристаллизуется, в системе останется одна фаза – твердая, число степеней свободы снова станет равно 1: $C = 1 - 1 + 1 = 1$.

Такая же кривая охлаждения соответствует и чистому веществу B , только горизонтальный участок будет наблюдаться при другой температуре (при температуре плавления B).

Теперь к твердому веществу A добавим 10% вещества B , смесь расплавим, получим расплав и будем его охлаждать. По результатам охлаждения построим кривую охлаждения (рис. 43), она состоит из четырех участков: mn , nf , fk и kl .

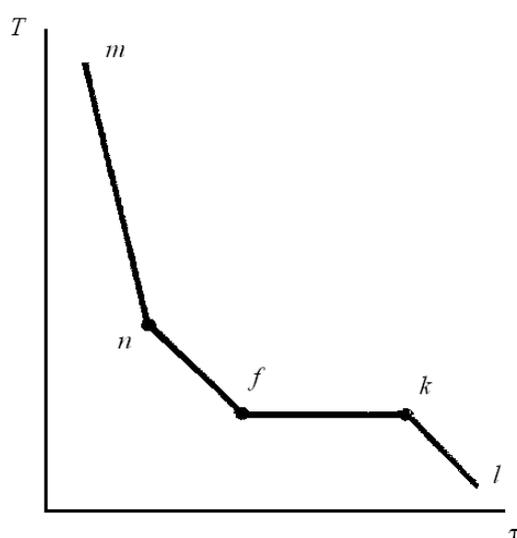


Рис. 43. Кривая охлаждения смеси

Участок mn соответствует охлаждению расплава:

$$C = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Как только в расплаве появятся кристаллы вещества А ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), температура системы будет понижаться уже медленнее из-за того, что при образовании кристаллов выделяется теплота, замедляющая охлаждение, на кривой появится изгиб (точка n), который будет указывать температуру начала кристаллизации (T_n). В соответствии с законом Рауля наблюдается понижение температуры замерзания раствора (температура начала выпадения кристаллов) по сравнению с температурой замерзания чистого жидкого вещества, поэтому $T_n < T_A$. Следовательно, участок nf относится к охлаждению системы, состоящей из расплава и кристаллов вещества А.

При температуре T_k в системе появляются и кристаллы вещества В. Так как в твердом состоянии вещества А и В совершенно не растворяются друг в друге, а выделяются в виде самостоятельных твердых фаз, то $\Phi = 3$ (две твердые фазы и жидкая). $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Температура остается постоянной, на кривой охлаждения наблюдается горизонтальный участок fk , температура, которая ему соответствует (T_k) – это температура конца кристаллизации 10% расплава вещества В.

После окончания кристаллизации (жидкая фаза исчезает), $\Phi = 2$ (кристаллы А и кристаллы В), наблюдается охлаждение гетерогенной твердой системы (участок kl): $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Вид кривых охлаждения для расплавов других концентраций такой же, только перегиб появляется при строго определенной температуре (т.е. температура начала кристаллизации T_n для расплава индивидуальна). Но конец кристаллизации (горизонтальный участок) для расплавов всех концентраций отвечает одной и той же температуре T_k , ее называют *температурой эвтектики*.

Таким образом, каждая кривая охлаждения дает возможность определить две температуры – начала и конца кристаллизации.

Если нанести эти температуры на график в координатах « T – состав» и соединить между собой все точки начала кристаллизации (*линия ликвидуса*) и все точки конца кристаллизации (*линия солидуса*), то получим диаграмму плавкости, общий вид которой представлен на рисунке 41.

Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе (расслаивающиеся жидкости)

Многие жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью друг в друге и в определенном интервале температур и составов образуют два жидких слоя (две жидких фазы). Диаграммы состояния таких систем строят в координатах «температура – состав». Все диаграммы такого рода можно свести к трем типам.

Первый тип – диаграммы с верхней температурой взаиморастворения ($T_{\text{ВВ}}$) или диаграммы с верхней критической точкой.

Кривая на диаграмме называется кривой расслоения. Рассмотрим фазовые равновесия в системе «анилин – вода» (рис. 44) при произвольной температуре T' .

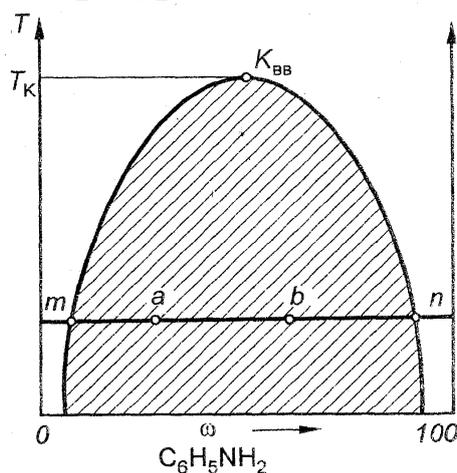


Рис. 44. Диаграмма с верхней температурой взаиморастворения (система «анилин – вода»)

В системе при $\omega < \omega_m$ анилин полностью растворяется в воде, число фаз в ней равно 1, число степеней свободы: $C = 2 - 1 + 1 = 2$, следовательно, произвольно в определенных пределах можно изменять два параметра: температуру и концентрацию, а система по-прежнему будет оставаться однофазной. Когда концентрация анилина достигает значения ω_m , в системе образуется вторая фаза – тоже раствор анилина в воде, но концентрация его ω_n . При этом масса первого раствора гораздо больше, чем масса второго. При дальнейшем добавлении в систему анилина концентрации растворов изменяться не будут, но будут изменяться относительные

массы фаз. Число степеней свободы такой системы $C = 2 - 2 + 0 = 0$ ($n = 0$, так как система рассматривается при постоянной температуре T'). Следовательно, при изменении состава всей системы в целом составы соответствующих фаз измениться не могут. Относительные массы сосуществующих фаз находят по правилу рычага. Отношение масс сосуществующих фаз в системе, которая описывается фигуративной точкой a , будет равно:

$$\frac{m_m}{m_n} = \frac{an}{ta}, \quad (148)$$

где длина отрезков an и ta измеряется в миллиметрах или сантиметрах по диаграмме.

С повышением температуры область сосуществования двух фаз сокращается и выше точки K при любых соотношениях вода – анилин образуют раствор, становятся неограниченно растворимыми друг в друге. Эта температура называется верхней температурой взаиморастворения ($T_{ВВ}$) или верхней критической точкой.

Таким образом, если фигуративная точка, описывающая данную систему, лежит на кривой расслоения или внутри области, ограниченной ею (заштрихованная), то система состоит из двух жидких растворов. Чтобы найти состав сосуществующих фаз, через данную фигуративную точку надо провести горизонталь до пересечения с обеими ветвями кривой расслоения; перпендикуляры, опущенные из точек пересечения, укажут составы сосуществующих фаз (рис. 44).

Второй тип – *диаграммы с нижней температурой взаиморастворения* ($T_{НВ}$) или *диаграммы с нижней критической точкой* – представлен на рисунке 45. Примером такой системы является «триэтиламин $(C_2H_5)_3N - H_2O$ ».

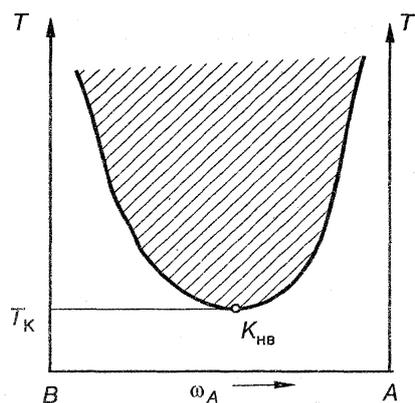


Рис. 45. Диаграмма с нижней температурой
взаиморастворения

Третий тип – *диаграммы с верхней и нижней температурами взаиморастворения* или *диаграммы с нижней и верхней критической точкой* – представлены на рисунке 46. Примером такой системы является «никотин – вода», $T_{ВВ} = 483 \text{ К}$; $T_{НВ} = 334 \text{ К}$.

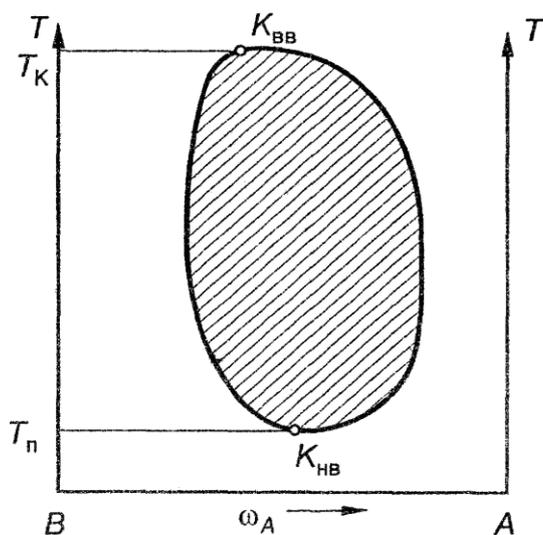


Рис. 46. Диаграмма с верхней и нижней температурой
взаиморастворения системы «никотин – вода»

Анализ диаграммы второго и третьего типов проводится точно так же, как и анализ диаграмм первого типа.

Перегонка с водяным паром

Для очистки органических веществ, легко разлагающихся при нагревании до температуры их кипения, применяют метод *перегонки с водяным паром*. Для этого перегоняемую жидкость кипятят с водой или пропускают через нее водяной пар. Тогда перегонка идет при температуре ниже 100°C. В приемнике конденсат, содержащий оба компонента, расслаивается на воду и органическую жидкость (практически чистую). Далее органический слой отделяют и высушивают. Массовую долю каждой жидкости в конденсате рассчитывают по формулам:

$$\omega_B = \frac{m_B^{\text{II}}}{m_B^{\text{II}} + m_O^{\text{II}}} 100 = \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_O M_O} 100, \quad (149)$$

$$\omega_O = \frac{m_O^{\text{II}}}{m_O^{\text{II}} + m_B^{\text{II}}} 100 = \frac{n_O M_O}{n_O M_O + n_B M_B} 100, \quad (150)$$

где ω_B , ω_O – содержание воды и органической жидкости в паре, мас. Доли, %; m_B^{II} , m_O^{II} – содержание воды и органической жидкости в паре, г; n_B , n_O – число молей воды и органической жидкости в паре; M_B , M_O – молярные массы воды и органической жидкости;

$$\omega_B = \frac{p_B^* M_B}{p_B^* M_B + p_O^* M_O} 100, \quad (151)$$

или

$$\omega_O = \frac{p_O^* M_O}{p_O^* M_O + p_B^* M_B} 100. \quad (152)$$

Из уравнения (152) можно заключить, что состав паровой фазы над взаимно нерастворимыми жидкостями не зависит от массы жидкостей, а массовая доля перегоняемой жидкости в паре будет тем больше, чем меньше молярная масса и давление пара второй жидкости. Поэтому второй жидкостью обычно служит вода с относительно высокой температурой кипения 100°C и небольшой молярной массой 18 г/моль.

Отношение (151) к (152) дает выражение:

$$\frac{m_B}{m_o} = \frac{\omega_B}{\omega_o} = \frac{M_B p_B^*}{M_o p_o^*}, \quad (153)$$

в котором левая часть представляет собой *расходный коэффициент пара*. Он численно равен массе водяного пара, требуемой для перегонки одной единицы массы перегоняемого вещества. Расходный коэффициент пара тем больше, чем меньше давление насыщенного пара перегоняемой жидкости и чем меньше ее молярная масса.

1.3.3. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах. Экстракция

Если в систему, состоящую из двух взаимно нерастворимых жидкостей, добавить третий компонент, то он распределится в них в определенном соотношении. Например, если в сосуд, содержащий водный и хлороформный слои, добавить иод, то он будет растворяться в воде и хлороформе до тех пор, пока не установится динамическое равновесие между фазами.

Отношение равновесных концентраций 3-го компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях при постоянной температуре называется *коэффициентом распределения*. Принято выражать коэффициент распределения отношением равновесной концентрации распределяемого вещества в органической фазе (c_i^o) к его концентрации в водной фазе (c_i^B):

$$K_p = c_i^o / c_i^B. \quad (154)$$

В фармации для извлечения из растительного сырья эфирных масел, алкалоидов и других физиологически активных веществ широко применяют *экстракцию*.

Экстракция может быть *однократной*, когда экстрагент добавляется в один прием, и *дробной* – добавление экстрагента проводится порциями в несколько приемов. После добавления экстрагента, встряхивания и отстаивания проводят разделение фаз и

определяют массу извлеченного вещества каким-либо аналитическим или физико-химическим методом.

Допустим, что в водном растворе, объем которого V_1 л, содержится m_2 кг вещества, извлекаемого однократно органическим экстрагентом, объем которого V_2 м³. После перехода в экстрагент массы m_2 вещества устанавливается равновесие и масса вещества, оставшаяся неизвлеченной в результате однократной экстракции равна:

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{K_p V_2 + V_1}. \quad (155)$$

Аналогичное уравнение для дробной экстракции имеет вид:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{K_p (V_2 / n) + V_1} \right)^n, \quad (156)$$

где m_n – масса неизвлеченного вещества после n экстракций; V_2/n – объем порции экстрагента; n – число экстракций.

Уравнения (155) и (156) можно представить в более удобной для расчетов форме. Обозначив отношение объемов органической и водной фаз через V_p ($V_p = V_2/V_1$) и проведя простейшие преобразования, получим для однократной экстракции:

$$m_1 = \frac{m_0}{K_p V_p + 1}, \quad (157)$$

для дробной экстракции

$$m_n = m_0 \left(\frac{n}{K_p V_p + n} \right)^n. \quad (158)$$

С помощью уравнений (155) – (158) рассчитывают теоретически возможную массу извлекаемого вещества как $m_0 - m_1$ и $m_0 - m_n$. *Степень извлечения (%) при однократной экстракции:*

$$\beta = \frac{m_0 - m_1}{m_0 - m_1}, \quad (159)$$

при дробной экстракции

$$\beta = \frac{m'_3}{m_0 - m_n}, \quad (160)$$

где m_3 и m'_3 – экспериментально найденная масса извлеченного вещества при однократной и многократной экстракции соответственно.

После преобразования уравнения (158) получают уравнение:

$$m_0 - m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{n}{K_p V_p + n} \right)^n \right], \quad (161)$$

которое позволяет определить число экстракций n , необходимое для заданной полноты извлечения экстрагируемого вещества, а также оценить степень извлечения (m_3/m_0) при выбранном числе экстракций.

В фармации известен и широко применяется термин «несовместимость». Под несовместимостью подразумевают процесс, изменяющий первоначальные химические, физические и фармакодинамические свойства лекарственных препаратов и приводящий к ухудшению их качества. Пользуясь диаграммами состояния, можно предусмотреть и устранить «несовместимость физическую» (отсыревание порошков, расслоение эмульсий) и «несовместимость химическую» (взаимодействие между компонентами с образованием новых соединений). Установлено, что физическая несовместимость связана с образованием эвтектики. Эвтектические смеси образуют анестезин с ризорцином, антипирин с фенацетином, ацетилсалициловая кислота с амидопирином и др. Отсыревание наблюдается уже в момент приготовления лекарственных форм. Это объясняется тем, что температура плавления эвтектической смеси значительно ниже температур плавления чистых компонентов.

Образование эвтектической смеси может приводить и к улучшению качества лекарств. Например, при изготовлении присыпки из тимола и ментола эвтектическая смесь состоит из более мелких частичек, чем смесь из тех же веществ, но отличающаяся по составу от эвтектической. Это приводит к равномерному распределению компонентов в лекарственной форме.

С уменьшением размера частиц в эвтектических смесях увеличивается биологическая доступность малорастворимых веществ. В

ряде случаев диаграммы состояния лекарственных смесей помогают приготовить лекарственную форму. Например, без диаграммы состояния затруднителен выбор основы для приготовления суппозиторий (медицинских свечей). Необходима такая жировая основа, при которой свечи плавятся при температуре 35 – 36°C (температура тела) и не размягчаются при температуре ниже 32°C. Диаграмма состояния показывает, что указанным требованиям удовлетворяют смеси: 40% саломаса и 60% метилстеарата; 80% парафина и 20% метилстеарата.

Примеры решения типовых задач

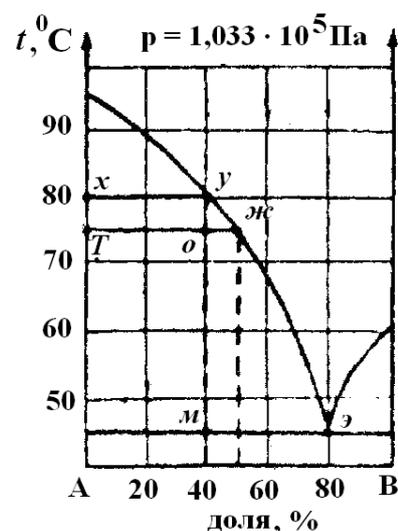
1. Охарактеризуйте представленную диаграмму. Опишите точку *O* системы. Рассчитайте состав исходной системы в граммах компонентов при 348 К, если масса исходной смеси 1 кг.

Решение:

Представленная диаграмма плавления смеси твердых веществ *A* и *B*, которые неограниченно растворимы в жидком состоянии, а в твердом не образуют химических соединений, ни растворов.

$$T_{плА} = 95^{\circ}\text{C} \text{ (368 К)}, T_{плВ} = 60^{\circ}\text{C} \text{ (333 К)}.$$

Координаты эвтектической точки: состав 20% масс. *A* и 80% масс. *B*, температура 45°C (318 К). Система получена смешением твердых веществ *A* и *B* в соотношении: состав 60% масс. *A* и 40% масс. *B* или 400 г *B* и 600 г *A*. Исходная смесь начнет плавиться при 45°C (точка *M*), при этом образуется жидкий раствор состава 20% масс. *A* и 80% масс. *B* (эвтектический, соответствует точке *Э*). При охлаждении расплава до 45°C – это температура конца кристаллизации. Исходная смесь закончит плавиться при 80°C. При температуре выше, чем указанная, система однофазна, агрегатное состояние – жидкость. При охлаждении расплава до 80°C – это температура начала кристаллизации. Первым кристаллизуется



компонент А (линия ху). При нагреве исходной смеси до 75°C (348 К) образуется гетерогенная система, состоящая из двух фаз.

Агрегатное состояние равновесных фаз: твердое и жидкое. Состав равновесных фаз (линия *тж*): 50% масс. А и 50% масс. В – состав жидкой фазы, 100% масс. А – состав твердой фазы. Соотношение масс равновесных фаз (по правилу рычага):

$$\frac{m_{тв}}{m_{жидк.}} = \frac{ОЖ}{ОТ} = \frac{1}{4}$$

Растворимость А в В: не более 50% масс. Число степеней свободы (по правилу Гиббса): $C = 2 - 2 + 1$ (независимая переменная – температура).

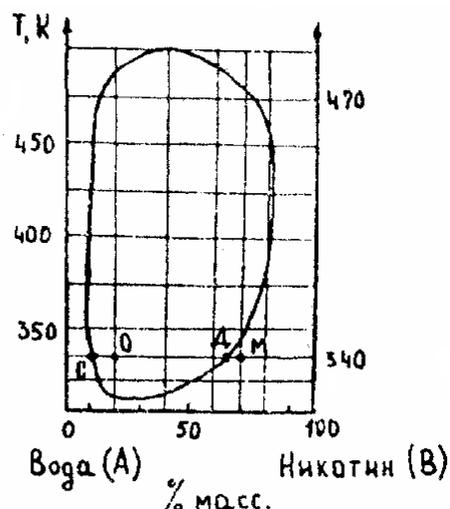
При температуре 348 К исходная смесь состоит из твердой и жидкой фаз, соотношение масс которых 1:4 (общая масса 1 кг).

1 кг – это масса, приходящаяся на 5 частей системы ($1 + 4 = 5$),
х кг – это масса, приходящаяся на 1 часть системы, на твердую часть системы, состав которой 100% масс. А.

Из пропорции находим, что $x = 200$ г, т.е. в твердой фазе 200 г вещества А.

1000 г – 200 г = 800 г – масса жидкой фазы, состав которой 50% масс. А и 50% масс. В. Следовательно, в жидкой фазе 400 г А и 400 г В.

2. Охарактеризуйте представленную диаграмму. Опишите систему, полученную в результате смешения 140 г никотина (В) с 60 г воды (А) и нагрева смеси до 340 К. Укажите возможные изменения при повышении температуры до 500 К. К исходной смеси добавили 500 г воды. Сравните вновь полученную систему с исходной при 340 К.



Решение:

Данная диаграмма – это диаграмма двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе с верхней и нижней критической температурой.

Верхняя критическая температура – 490 К. Выше нее жидкости неограниченно смешиваются друг с другом (смешиваются в любых соотношениях).

Нижняя критическая температура – 310 К. Ниже нее жидкости неограниченно смешиваются друг с другом (образуют гомогенную бинарную систему).

Состав смеси в %масс.: 30% А (60 г) и 70% В (140 г).

При 340 К (67°C) исходная смесь представляет собой раствор (точка М) воды в никотине.

При повышении температуры до 350 К появляется вторая жидкая фаза – раствор никотина в воде, система становится гетерогенной.

В интервале температур 350 – 470 К исходная смесь воды и никотина представляет собой гетерогенную систему из двух жидких фаз. При температуре выше 470 К смесь вновь становится гомогенной.

Состав полученной смеси в г: 560 г А и 140 г В. Состав этой смеси в %масс.: 80% А (воды) и 20% В (никотина).

При 340 К смесь такого состава представляет собой гетерогенную систему (точка О), состоящую из двух жидких фаз С и Д (точка С и точка Д).

Состав равновесных жидких фаз С и Д (по конноде СД):

состав фазы С, %масс.: 10% никотина (В) и 90% воды (А) – раствор никотина в воде;

состав фазы Д, %масс.: 65% никотина (В) и 35% воды (А) – раствор воды в никотине.

Соотношение масс равновесных фаз (по правилу рычага):

$$\frac{m_{\text{фазыС}}}{m_{\text{фазыД}}} = \frac{m_c}{700 - m_c} = \frac{80 - 35}{90 - 80} = \frac{65 - 20}{20 - 10} = \frac{45}{10} = \frac{4,5}{1}$$

(700 – общая масса смеси, г).

Решая уравнение $m_c = 4,5(700 - m_c)$, получаем: масса жидкой фазы равна 572,7 г, а масса жидкой фазы Д – 127,3 г.

Состав равновесных фаз в граммах компонентов:

фаза С – 57,3 г (10%) никотина и 515,4 г (90%) воды;

фаза Д – 82,7 г (65%) никотина и 44,6 г (35%) воды.

3. Смесь камфоры и воды кипит при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа) при 99°C. Определить содержание камфоры и воды в конденсате (% масс.). Камфора практически нерастворима в воде и имеет молярную массу, равную 152,2 г/моль. Давление паров воды при 99°C равно 98 кПа.

Решение:

Согласно уравнению $p = p_{\text{к}}^* + p_{\text{в}}^*$ давление паров камфоры при 99°C определяют по разности

$$p_{\text{к}}^* = p - p_{\text{в}}^* = 101,3 - 98 = 3,3 \text{ кПа} .$$

Содержание камфоры в конденсате рассчитывают по уравнению:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{к}} &= \frac{p_{\text{к}}^* M_{\text{к}}}{p_{\text{к}}^* M_{\text{к}} + p_{\text{в}}^* M_{\text{в}}} 100 = \\ &= \frac{3,3 \cdot 152,2}{3,3 \cdot 152,2 + 98 \cdot 18,06} 100 = 0,221 = 22,1\% \end{aligned}$$

Содержание воды в конденсате находят по разности

$$\omega_b = 1 - \omega_k = 1 - 0,221 = 0,779 = 77,9\%$$

4. Иод из 4 л водного раствора с концентрацией 0,1 г/л экстрагируют порциями по 100 мл сероуглерода при 25°C. Сколько иода останется неизвлеченным после первой экстракции? Сколько нужно провести экстракций, чтобы извлечь иод на 99%. Коэффициент распределения иода между сероуглеродом и водой равен 590.

Решение:

Находят исходную массу иода в водном растворе

$$m_0 = cV = 4 \cdot 0,1 = 0,4 \text{ г}$$

Остаток иода после первой экстракции равен

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{K_p V_2 + V_1} = 0,4 \frac{4}{590 \cdot 0,1 + 4} = 25,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Остаток неизвлеченного иода после многократной экстракции равен

$$m_n = m_0 (1 - \beta) = 0,4 \cdot (1 - 0,99) = 4 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

Остаток иода после многократной экстракции равен

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{K_p (V_2 / n) + V_1} \right)^n \quad 4 \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot \left(\frac{4}{590 \cdot 0,1 + 4} \right)^n$$

$$0,01 = (0,06349)^n$$

Логарифмируя это уравнение, найдем n

$$\lg 0,01 = n \lg 0,06349$$

$$n = \lg 0,01 / \lg 0,06349 = 1,67$$

Для достижения необходимой степени извлечения нужно провести 2 экстракции.

Задачи для самостоятельного решения

1. Молярная теплота испарения воды равна 43,09 кДж/моль. давление насыщенного водяного пара при температуре 40°C равно 55,3 мм рт.ст. Чему равно давление насыщенного пара при температуре 50°C?

(*Ответ:* 92,51 мм рт.ст.)

2. Молярная энтальпия плавления льда равна 6,01 кДж/моль, а энтальпия испарения воды 41,09 кДж/моль. Чему равна молярная энтальпия возгонки льда?

(*Ответ:* 47,1 мм рт.ст.)

3. 5 г синтезированного органического вещества оказалось растворенным в 1,00 л воды. Вычислите массу этого соединения, экстрагируемую 50 мл эфира за один раз, и за два раза, но по 25 мл. Коэффициент распределения вещества между эфиром и водой при комнатной температуре равен 40,0.

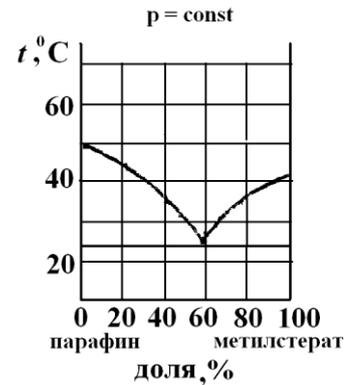
(*Ответ:* 3,33 г)

4. Коэффициент распределения вещества S между эфиром и водой равен 5,0. Раствор, содержащий 10,0 г S в 500 мл воды, обрабатывают 100 мл эфира. Рассчитайте массу вещества S, экстрагированного из воды.

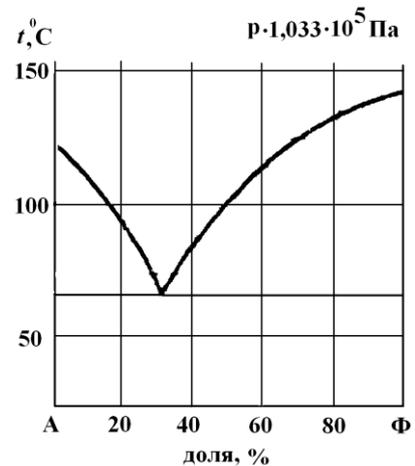
(*Ответ:* 5 г).

5. Начертите приближенную диаграмму состав – температура кипения для двухкомпонентной смеси жидкостей А и В, неограниченно смешивающихся. $T_{\text{кип}}$ (°C): А – 70, В – 50, азеотропной смеси – 83. Состав азеотропной смеси 70% А. Каков состав пара над смесью из 10 молей А и 40 молей В? Каким веществом обогащается пар при кипения этой смеси?

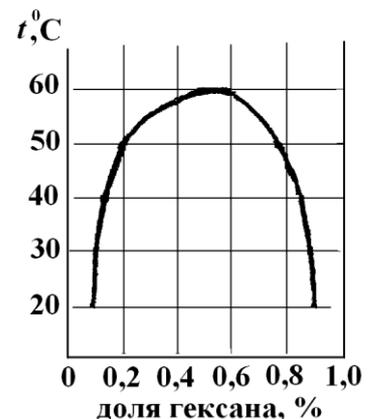
6. Охарактеризуйте систему, полученную при нагревании до 303 К смеси из 160 г метилстеарата и 40 г парафина: фазовое состояние, состав равновесных фаз в % и граммах компонентов, соотношение масс равновесно соответствующих фаз, число степеней свободы. Укажите температуру начала кристаллизации исходной смеси и состав жидкой фазы в конце кристаллизации. Какого состава систему можно использовать в качестве основы для суппозиторий? Почему?



7. Пользуясь диаграммой, определите начало и конец плавления смеси состава 20% мол. фенацетина (Ф) и 80% мол. антипирина (А). Охарактеризуйте состояние данной системы при 348 К: количество и агрегатное состояние фаз, состав и соотношение равновесных фаз, число степеней свободы. Какого вещества и сколько надо добавить к исходной смеси, чтобы она не содержала твердой фазы в заданных условиях? Общая масса системы 0,5 кг.



8. На рисунке приведена диаграмма: температура – состав ограниченно растворимых жидкостей (анилин – гексан). Установите, из чего состоит система, полученная смешением 186 г анилина и 258 г гексана, при 30°C. До какой температуре необходимо нагреть смесь, содержащую 0,8 моль гексана и 0,2 моль анилина, чтобы она стала гомогенной?



9. Камфора (компонент А) и тимол (компонент В) неограниченно взаимно растворимы в жидком и нерастворимы в твердом

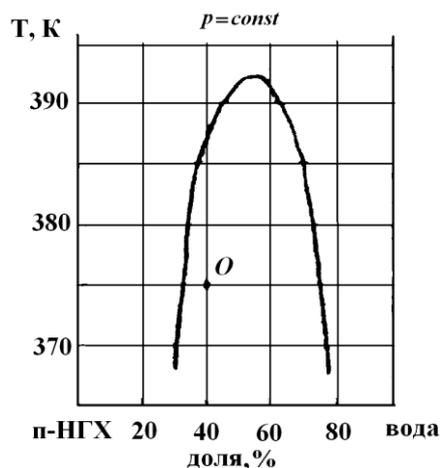
состоянии. Постройте диаграмму состояния системы камфора – тимол по следующим данным:

Содержание масс.доли, %	A,	100	80	60	40	20	0
Температура начала кристаллизации, °С		170	100	20	35	45	50

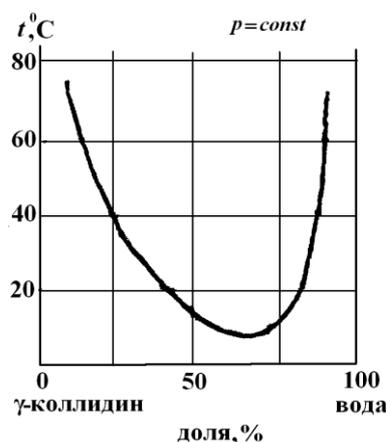
Температура кристаллизации эвтектики 20°C, состав эвтектики 60% А, 40% В. Объясните, что представляет собой система, состоящая из 10% В и 90% А при 180°C? Какой компонент будет кристаллизоваться при охлаждении системы. Что произойдет с системой, если ее охладить до 60°C? Сколько степеней свободы у системы в этом состоянии?

10. Определите координаты эвтектической точки в системе Al – Si, если известно, что компоненты взаимно нерастворимы в твердом состоянии и образуют идеальный расплав. $T_{пл,Al} = 660^\circ\text{C}$, $\Delta H_{пл,Al} = 6,4$ кДж/моль, $T_{пл,Si} = 1420^\circ\text{C}$, $\Delta H_{пл,Si} = 6,4$ кДж/моль. (Ответ: $T_{эвт} = 828,51$ °С, $x_{эвт} = 0,901$).

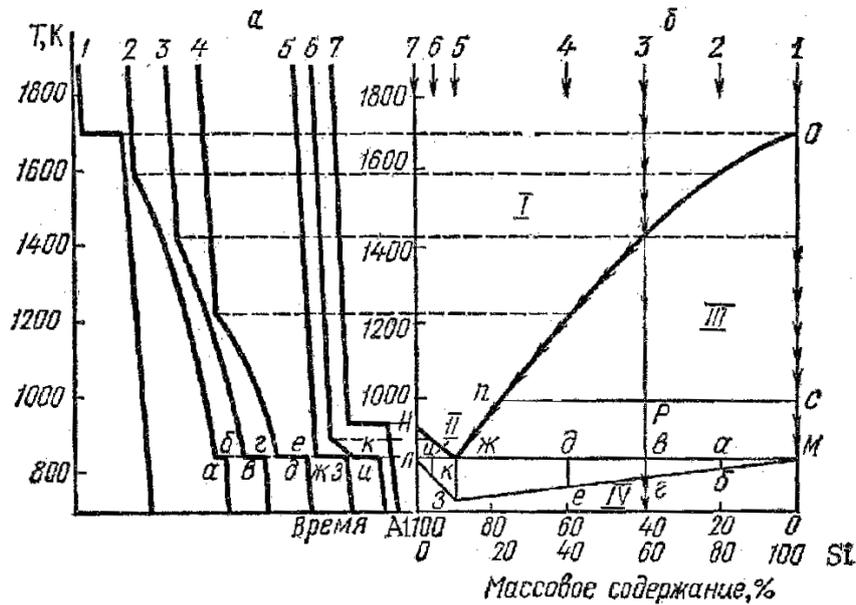
11. Опишите точку О системы «пара – нитрогидрохинон (n-НГХ)– вода»: число фаз, их агрегатное состояние, состав равновесных фаз в % масс. и в граммах компонентов; примените правило фаз к точке О системы. Что нужно сделать, чтобы система стала однофазной? Общая масса системы 1 кг.



12. К какому типу можно отнести эту диаграмму? Какие изменения произойдут в системе состава 75% γ -коллидина и 25% воды, если нагреть ее от 10 до 60°C? Опишите систему при 363 К (число фаз и степеней свободы, состав и соотношение масс равновесных фаз). В каком интервале составов можно использовать эту систему как однородную лекарственную форму при 303 К.



13. По диаграмме плавкости системы «алюминий – кремний» определите, в каком фазовом состоянии находятся системы, обозначенные на рисунке точками а, б, в, г, д, е, ж, з.



14. Укажите, какие фазы находятся в системе "парафин – метилстеарат", если ее состояние изображается точками А, В, С, D, E, F, G, H и I. Рассчитайте в точках число степеней свободы системы. Укажите составы сосуществующих фаз в точках. Постройте кривые охлаждения системы из точек, имеющих координаты: а) 15% метилстеарата; 55 °С; б) 10% парафина; 45 °С; и объясните, какие процессы происходят при этом в системе. В качестве диаграммы в такой задаче может быть приведена и другая диаграмма двухкомпонентной системы: с неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах, диаграмма системы "жидкость – пар" с неограниченной растворимостью в жидкой фазе с азеотропом и без него, диаграмма "жидкость₁ – жидкость₂" с ограниченной растворимостью в жидких фазах).

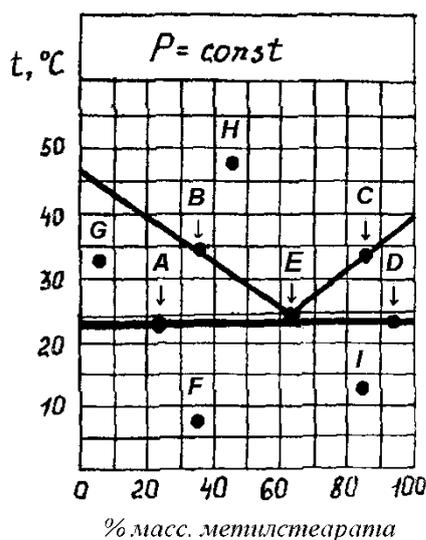


Рис. 47. Диаграмма плавкости системы "парафин – метилстеарат"

15. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение начинается при давлении $10,13 \cdot 10^4$ Па и температуре 368,3 К. Бромбензол практически нерастворим в воде, а парциальные давления воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны $8,519 \cdot 10^4$ и $1,613 \cdot 10^4$ Па. Вычислите массу бромбензола, которая переходит в дистиллят вместе с 1 кг воды.

(Ответ: 1,65 кг)

16. Сколько иода остается в 1 л водного раствора, который был насыщен при 291 К, после взбалтывания его с 0,1 л сероуглерода? Растворимость иода в воде при 291 К составляет 1 г на 3,616 л. Коэффициент распределения иода между сероуглеродом и водой равен 590. Молекулярная масса иода в обоих растворителях одинакова.

(Ответ: 4,6 мг)

17. Фенол имеет нормальную молекулярную массу и в воде и в амиловом спирте. При 298 К раствор, содержащий 10,53 г/л фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,658 г/л фенола. Определите массу фенола, полученную из 0,5 л водного раствора с концентрацией фенола 37,6 г/л двукратным экстрагированием амиловым спиртом. Для каждого экстрагирования берется 0,1 л амилового спирта.

(Ответ: 17,7 г)

МОДУЛЬ 3

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1.4. ТЕРМОДИНАМИКА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ, ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КОЛЛИГАТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Коллигативными свойствами называются такие свойства разбавленных растворов, которые не зависят от природы частиц растворенного вещества, а зависят только от концентрации частиц в растворе.

К таким свойствам относят:

- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с чистым растворителем;
- осмос и осмотическое давление;
- понижение температуры кристаллизации растворителя из раствора по сравнению с чистым растворителем;
- повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

Коллигативные свойства растворов играют важную роль в биологии, медицине и фармации. Например, действие слабительных средств – горькой соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ основано на явлении осмоса. Эти соли плохо всасываются через стенки кишечника, поэтому они создают в нем гипертоническую среду и вызывают поступление в кишечник большого количества воды через его стенки, что приводит к послабляющему действию.

Осмоз и осмотическое давление играют существенную роль в жизни растений и живых организмов. Так, оболочка клеток выполняет роль полупроницаемой мембраны. Нарушение величины осмотического давления в организме ведет к нежелательным последствиям. Понижение осмотического давления при введении большого количества воды или в результате потери солей (например, с потом) вызывает рвоту, судороги и может в тяжелых случаях привести к гибели организма. Введение больших количеств солей приводит к перераспределению воды и к повышению

осмотического давления, в результате чего в тканях скапливается избыток солей и возникают отеки.

Осмотическое давление является одной из причин движения воды в растениях и ее подъема от корней к листьям. С поверхности листьев растений вода испаряется; ее потери компенсируются осмотическим всасыванием из клеток стебля, которые в свою очередь пополняют запасы воды за счет осмоса из корневой системы.

1.4.1. Давление пара растворителя над разбавленными растворами. Закон Рауля

Основные уравнения

Наиболее простыми уравнениями описываются свойства идеальных растворов. *Идеальными растворами* называют растворы, образованные компонентами, у которых силы взаимодействия между молекулами одного и того же компонента такие же, как и между молекулами разных компонентов. В *неидеальных растворах*, к которым относится большинство растворов, силы взаимодействия между молекулами одного и того же и разных компонентов различны.

Для идеальных растворов выполняется *закон Рауля*:

❖ при постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2, \quad (162)$$

где p_1^0 и p_1 – давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем и над раствором соответственно; x_2 – мольная доля растворенного вещества.

Переходя в уравнении (162) к мольной доле растворителя $x_1 = 1 - x_2$, получим другую форму уравнения Рауля:

$$p_1 = p_1^0 x_1, \quad (163)$$

Переходя в уравнении (162) к количествам растворителя и растворенного вещества:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (164)$$

получим:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (165)$$

где n_1 – число молей растворителя; n_2 – число молей растворенного вещества.

В неидеальном растворе при достаточно низкой концентрации растворенного вещества (этот случай соответствует так называемому "бесконечно разбавленному раствору") растворитель ведет себя как идеальный, для него закон Рауля выполняется так же, как и для идеального раствора.

Согласно закону Рауля, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества, а зависит только от его мольной доли.

Для учета процессов электролитической диссоциации и ассоциации молекул в растворах Вант-Гофф предложил использовать *изотонический коэффициент* i :

$$i = \frac{\sum_j n_j}{n_{\text{исх}}}, \quad (166)$$

или с учетом степени диссоциации электролита:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \quad (167)$$

где $\sum n_j$ – суммарное количество частиц (ионов и молекул) в растворе, моль; $n_{\text{исх}}$ – количество исходных молекул электролита, моль; α – степень диссоциации электролита; ν – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита.

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и не ассоциируют, $i = 1$. Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации $i > 1$, причем максимальное его

значение при полной диссоциации для данного электролита равно числу ионов в его молекуле ($i_{max} = \nu$):

	NaCl	CaCl ₂	Na ₃ PO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
i_{max}	2	3	4	5

Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов, $i < 1$. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина i зависит от концентрации и природы этих веществ.

С учетом изотонического коэффициента уравнения (162) и (165) закона Рауля приобретают вид:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = ix_2, \quad (168)$$

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = i \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (169)$$

Итак, для электролитов $i > 1$, для неэлектролитов $i = 1$, для веществ, образующих ассоциаты $i < 1$.

Примеры решения задач

1. Вычислить давление пара над раствором, содержащим 34,23 г сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ в 45,05 г воды при 65°C, если давление паров воды при этой же температуре равно $2,51 \cdot 10^4$ Па.

Решение:

Рассчитаем количество молей воды и сахарозы в растворе:

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$ г/моль; $M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,30$ г/моль.

$$n_1 = \frac{45,05}{18,02} = 2,500 \text{ моль} \qquad n_2 = \frac{34,23}{342,30} = 0,100 \text{ моль}$$

Давление насыщенного пара воды над раствором рассчитаем из уравнения (165) закона Рауля

$$p_1 = p_1^0 - p_1^0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$p_1 = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \frac{0,1}{2,5 + 0,1} =$$

$$= 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,0385 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

2. Рассчитать молярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при 40°C. Давление водяного пара при этой температуре равно 7375,9 Па.

Решение:

Рассчитаем количество растворителя и растворенного вещества в растворе

$$n_1 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{785}{18,02} = 43,56 \text{ моль}$$

$$n_2 = \frac{m_x}{M_x} = \frac{28,5}{M_x}$$

здесь m_x – масса неэлектролита, молярная масса которого равна M_x г/моль. Подставим давления паров и рассчитанные количества в уравнение (165) закона Рауля

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad \frac{52,37}{7375,9} = \frac{\frac{28,5}{M_x}}{43,56 + \frac{28,5}{M_x}};$$

$$0,309M_x + 0,202 = 28,5;$$

$$M_x = 91,58 \text{ г/моль}$$

3. Давление водяного пара над раствором 24,8 г KCl в 100 г H₂O при 100°C равно 9,14·10⁴ Па. Вычислить изотонический ко-

эффицент, если давление водяного пара над чистой водой при этой температуре равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Решение:

Рассчитаем количества молей воды и хлорида калия

$M(\text{KCl}) = 74,56$ г/моль

$$n_1 = \frac{24,8}{74,56} = 0,3326 \text{ моль} \quad n_2 = \frac{100}{18,02} = 5,549 \text{ моль}$$

Применим уравнение (169) закона Рауля для расчета изотонического коэффициента хлорида калия

$$\begin{aligned} i &= \frac{(1,0133 \cdot 10^5 - 0,914 \cdot 10^5) \cdot (0,33 + 5,55)}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = \\ &= \frac{0,0993 \cdot 10^5 \cdot 5,88}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = \frac{0,584}{0,334} = 1,75 \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Давление пара диэтилового эфира над раствором, содержащим 155 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в 121 г диэтилового эфира, при некоторой температуре равно 42900 Па. Давление пара эфира над чистым эфиром при этой температуре равно 86380 Па. Рассчитать молярную массу диэтилового эфира.

(*Ответ:* 74 г/моль)

2. Давление водяного пара над чистой водой при 50°C равно $1,2334 \cdot 10^4$ Па. Вычислить давление водяного пара над раствором, содержащим 50 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ в 900 г воды.

(*Ответ:* $1,21 \cdot 10^4$ Па).

3. Давление насыщенного водяного пара над раствором неэлектролита при 80°C равно 33,310 кПа. Какое количество воды приходится на 1 моль растворенного вещества в этом растворе? Давление пара при этой температуре равно 47,375 кПа.

(*Ответ:* 2,4 моль).

4. Давление паров воды над чистой водой при $28,0^\circ\text{C}$ равно 28,065 мм рт. ст. Давление паров воды над раствором, приготовленным из 100 г воды и 13 г нелетучего растворенного вещества,

равно 27,371 мм рт. ст. Рассчитайте молярную массу этого вещества, считая раствор идеальным.

(Ответ: 92,3 г/моль).

5. Давление водяного пара над раствором, содержащем 66,6 г CaCl_2 в 90,0 г H_2O , при 90°C равно 56690 Па. Чему равен изотонический коэффициент, если давление паров воды при этой же температуре равно 70101 Па?

(Ответ: 1,78).

6. Определите давление пара воды над водным раствором гидроксида калия ($\omega = 0,5\%$) при 50°C . Давление пара воды при этой температуре равно 12334 Па. Кажущаяся степень диссоциации KOH в этом растворе равна 87%.

(Ответ: 12297 Па).

1.4.2. Осмотическое давление растворов

Основные уравнения

Поместим между двумя половинами сосуда (рис. 48) мембрану 1, которая проницаема для молекул растворителя и не пропускает молекулы растворенного вещества. В правую половину сосуда поместим раствор 2, а в левую половину – растворитель 3.

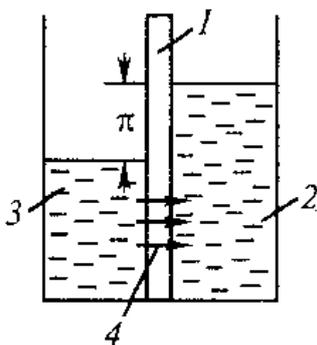


Рис. 48. Схема, поясняющая явление осмоса:

1 – полупроницаемая мембрана; 2 – раствор;

3 – растворитель; 4 – поток растворителя.

В такой системе из-за того, что химический потенциал (концентрация) растворителя слева от мембраны больше, а справа меньше, в результате диффузии начнется перенос растворителя из чистого растворителя в раствор. Такой процесс называется осмосом.

❖ *Осмоз* – это самопроизвольный процесс переноса растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный.

Если к раствору, расположенному справа от мембраны, приложить избыточное давление, то это приведет к увеличению химического потенциала растворителя справа от мембраны, уменьшению разности химических потенциалов растворителя слева и справа от мембраны и уменьшению потока растворителя через мембрану. При некотором значении избыточного давления поток растворителя уменьшится до нуля.

❖ *Осмотическим давлением* ($p_{\text{осм}}$) называют такое избыточное внешнее давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить осмотический перенос растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану.

Вант-Гофф для объяснения зависимости осмотического давления разбавленных растворов от их концентрации предложил уравнение:

$$p_{\text{осм}} = c_2 RT, \quad (170)$$

где $p_{\text{осм}}$ – осмотическое давление раствора, кПа (или Па); c_2 – молярная концентрация растворенного вещества в растворе, моль/л (или моль/м³).

Уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления по своему виду совпадает с уравнением состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона, однако величина $p_{\text{осм}}$ имеет совсем другой смысл, чем обычное давление газа p .

Заменяя концентрацию c_2 выражением:

$$c_2 = \frac{m_2}{M_2 V}, \quad (171)$$

где m_2 – масса растворенного вещества; M_2 – его молярная масса; V – объем раствора, получим:

$$p_{\text{осм}} = \frac{m_2 RT}{M_2 V}, \quad (172)$$

Уравнения (170) и (172) для осмотического давления так же, как и уравнения (162) и (165) закона Рауля, строго применимы только для идеальных растворов. С хорошей точностью они применимы в разбавленных растворах, в которых молярная доля растворенного вещества намного меньше молярной доли растворителя.

Расчет молярной массы растворенного вещества при использовании *осмотического метода* проводят по формуле:

$$M_2 = \frac{m_2 1000}{m_1 p_{\text{осм}}} RT, \quad (173)$$

которую получают заменой молярной концентрации вещества в уравнении (170) с помощью уравнения:

$$c_2 = \frac{m_2 1000}{M_2 m_1}. \quad (174)$$

С учетом изотонического коэффициента уравнение (170) для осмотического давления для растворов электролитов приобретает вид:

$$p_{\text{осм}} = i c_2 RT. \quad (175)$$

Осмометрический метод применяют в основном для определения молярных масс высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов). Для этого достаточно измерить осмотическое давление раствора известной концентрации.

Примеры решения задач

1. Вычислить осмотическое давление раствора, содержащего 63,00 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 1,400 л раствора при $0^\circ C$.

Решение:

Рассчитаем количество глюкозы:

$$n_2 = \frac{63}{180,16} = 0,3496 \text{ моль глюкозы}$$

Так как глюкоза является неэлектролитом, то осмотическое давление ее раствора рассчитаем по уравнению Вант-Гоффа (172) без учета изотонического коэффициента:

$$p_{\text{осм}} = \frac{m_2 RT}{M_2 V} = \frac{0,35 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 5,67 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

2. Определить молярную массу неэлектролита, если в 5 л раствора содержится 2,5 г неэлектролита. Осмотическое давление этого раствора равно $0,23 \cdot 10^5$ Па при температуре 20°C .

Решение:

Молярную массу растворенного вещества найдем, используя уравнение (172):

$$M_2 = \frac{m_2 RT}{p_{\text{осм}} V} = \frac{2,5 \cdot 8,314 \cdot 293}{0,23 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 52,96 \text{ г/моль}$$

3. Вычислить осмотическое давление водного раствора сахарозы и давление водяного пара над раствором по следующим данным: $T = 293 \text{ К}$; на 100 г воды приходится 6,84 г сахарозы; давление пара воды над чистой водой при 293 К равно 2,338 кПа. Молярная масса сахарозы 342,30 г/моль.

Решение:

Концентрация сахарозы в растворе равна:

$$c_2 = \frac{m_2 V}{M_2} = \frac{6,84 \cdot 10^4}{342,3} = 200 \text{ моль/м}^3$$

Полагая, что раствор подчиняется законам предельно разбавленных растворов, рассчитаем осмотическое давление по уравнению (170)

$$p_{\text{осм}} = 200 \cdot 8,314 \cdot 293 = 487200 \text{ Па} = 0,4872 \text{ МПа}$$

Рассчитаем мольную долю сахарозы в растворе

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{6,84/342,3}{100/18,02 + 6,84/342,3} = 3,59 \cdot 10^{-3}$$

Давление водяного пара над раствором рассчитаем, используя уравнение (162)

$$p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_2 = 2,338 - 2,338 \cdot 3,59 \cdot 10^{-3} = 2,329 \text{ кПа} .$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте осмотическое давление раствора неэлектролита, содержащего $1,52 \cdot 10^{23}$ молекул его в 0,5 л раствора при 0°C и при 30°C .

(*Ответ:* $11,46 \cdot 10^5$ Па; $12,72 \cdot 10^5$ Па).

2. Определите осмотическое давление раствора, содержащего 90,08 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 4 л раствора при 27°C .

(*Ответ:* $3,12 \cdot 10^5$ Па).

3. Найдите при 0°C осмотическое давление для раствора, содержащего 18,4 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в 1 л.

(*Ответ:* $4,54 \cdot 10^5$ Па).

4. Молярная масса неэлектролита равна 123,11 г/моль. Какая масса неэлектролита должна содержаться в 1 л раствора, чтобы раствор при 20°C имел осмотическое давление, равное $4,56 \cdot 10^5$ Па?

(*Ответ:* 23,04 г).

5. Раствор, содержащий 3,2 г CH_3OH в 1 л воды при 18°C , изотоничен с раствором анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Какая масса анилина содержится в 1 л раствора?

(*Ответ:* 9,3 г).

6. Изотонический коэффициент 0,200 М NaOH равен 1,80. Вычислите осмотическое давление этого раствора при 10°C .

(*Ответ:* 847 кПа).

7. Вычислите кажущуюся степень диссоциации MgCl_2 в водном растворе ($\omega = 0,5\%$) с плотностью 1000 кг/м^3 , если при 18°C осмотическое давление этого раствора равно $3,2 \cdot 10^5$ Па.

(*Ответ:* 76 %)

1.4.3. Криоскопия. Эбуллиоскопия

Основные уравнения

Криоскопия

В соответствии с уравнением (163) закона Рауля давление насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором ниже, чем над чистым растворителем. Такое понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором приводит к изменению температуры фазового перехода растворителя, находящегося в растворе: температура кипения раствора становится выше, а температура замерзания раствора – ниже, чем для чистого растворителя.

❖ *Температура замерзания чистого растворителя или раствора* – это температура, при которой давление насыщенного пара над чистым растворителем или раствором становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания идеальных растворов нелетучих веществ прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} c_{m,2}, \quad (176)$$

$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам, р-ля}} - T_{\text{зам, р-ра}}$ – понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя; $c_{m,2}$ – моляльная концентрация растворенного вещества; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа, значение которой зависит только от природы растворителя.

$$K_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{зам, р-теля}}^2}{l_{\text{пл}} 1000}. \quad (177)$$

Криоскопическая константа численно равна понижению температуры замерзания одномоляльного идеального раствора нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем.

Для учета процесса диссоциации и ассоциации в растворе в уравнение (176) вводится изотонический коэффициент:

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}} c_{m,2} . \quad (178)$$

Эбуллиоскопия

❖ *Температура кипения чистого растворителя или раствора* – это температура, при которой давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем или раствором становится равным внешнему давлению.

Повышение температуры кипения определяется аналогично уравнению (176):

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} c_{m,2} , \quad (179)$$

где $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип, р-ра}} - T_{\text{кип, р-ля}}$ – повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя; $K_{\text{эб}}$ – эбуллиоскопическая константа, значение которой зависит только от природы растворителя.

Эбуллиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномолярного идеального раствора нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем.

$$K_{\text{эб}} = \frac{RT_{\text{кип, р-теля}}^2}{l_{\text{исп}} 1000} . \quad (180)$$

Для учета процесса диссоциации и ассоциации в растворе в уравнение (179) вводится изотонический коэффициент:

$$\Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{эб}} c_{m,2} . \quad (181)$$

Экспериментальные методы определения молярных масс и изотонического коэффициента методом эбуллиоскопии и криоскопии

Измерение температур кипения растворов (эбуллиоскопия) и замерзания растворов (криоскопия) лежит в основе экспериментальных методов определения молярных масс растворимых ве-

ществ. Для такого определения выбирают подходящий растворитель с известной эбуллиоскопической или криоскопической константой. Растворяя известную массу вещества $m_{в-ва}$ в известной массе растворителя $m_{р-ля}$ готовят разбавленный раствор и точно измеряют $\Delta T_{кип}$ (повышение температуры кипения) или $\Delta T_{зам}$ (понижение температуры замерзания). Чаще всего используют криоскопический метод, так как точно измерить $\Delta T_{зам}$ легче, чем $\Delta T_{кип}$.

Расчет молярной массы растворенного вещества при использовании *криоскопического метода* производят по формуле:

$$M_2 = K_{кр} \frac{m_2 1000}{m_1 \Delta T_{зам}}, \quad (182)$$

которую получают заменой моляльной концентрации вещества с помощью уравнения (174)).

Измеряя $T_{зам, р-ра}$ раствора и $T_{зам, р-ля}$ растворителя, находят $\Delta T_{зам} = T_{зам, р-ля} - T_{зам, р-ра}$ и рассчитывают M_2 . Необходимо отметить, что $T_{зам, р-ра}$ – это температура, при которой начинают выпадать из раствора первые кристаллы растворителя.

Расчет молярной массы вещества при использовании *эбуллиоскопического метода* производят по формуле:

$$M_2 = K_{эб} \frac{m_2 1000}{m_1 \Delta T_{кип}}, \quad (183)$$

которая аналогична (182).

Криоскопический и эбуллиоскопический методы используют в фармации для определения молярных масс новых лекарственных веществ. Эти методы применяют также для определения изотонических коэффициентов и степени электролитической диссоциации электролитов.

Для определения того, является ли раствор изотоническим по отношению к плазме крови, особенно удобно использовать криоскопический метод. В этом случае преимуществом криоскопии перед осмотическим методом является меньшее время выполнения измерения. Совпадение $\Delta T_{зам}$ плазмы крови с $\Delta T_{зам}$ раствора для внутривенного введения означает, что совпадают и осмотические давления обоих растворов, то есть приготовленный раствор для

внутривенного введения является изоосмотическим по отношению к плазме крови.

Примеры решения задач

1. Определите температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы бензола соответственно равны 2,57 и 5,1 К·кг/моль (см. Приложение). Температура кипения чистого бензола $80,2^\circ C$, температура замерзания $-5,4^\circ C$.

Решение:

$$M(C_6H_5NO_2) = 123,11 \text{ г/моль.}$$

Используя уравнения (182) и (183), получим:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{K_{\text{кр}} m_2 1000}{m_1 M_2}; \quad \Delta T_{\text{кип}} = \frac{K_{\text{эб}} m_2 1000}{m_1 M_2}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{2,57 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 2,09 \text{ К}$$

$$T_{\text{кип}} = 80,2 + 2,09 = 82,29 \text{ К}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{5,1 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 4,14 \text{ К}$$

$$T_{\text{зам}} = 5,4 - 4,14 = 1,26 \text{ К.}$$

2. Раствор, содержащий 0,552 г камфары и 17 г этилового эфира кипит при температуре на $0,461^\circ C$ выше, чем чистый эфир. Эбуллиоскопическая константа эфира 2,16 К/(кг·моль) (см. Приложение) Определите молярную массу камфары.

Решение:

Молярную массу камфары рассчитываем по уравнению (183):

$$M_2 = K_{\text{эб}} \frac{m_2 1000}{m_1 \Delta T_{\text{кип}}} = \frac{2,16 \cdot 0,552 \cdot 1000}{17 \cdot 0,461} = 155,14 \text{ г/моль}$$

3. Вычислите криоскопическую константу воды, если водный раствор этилового спирта ($\omega_2 = 11,3\%$) замерзает при -5°C .

Решение:

Найдем моляльную концентрацию растворенного вещества:

$$c_{m,2} = \frac{\omega_2 1000}{(100 - \omega_2) M_2}$$
$$c_{m,2} = \frac{11,3 \cdot 1000}{(100 - 11,3) \cdot 46} = 2,78 \text{ моль/кг}$$

Понижение температуры замерзания раствора равно

$$\Delta T_{\text{зам}} = 0^\circ\text{C} - (-5^\circ\text{C}) = 5 \text{ К}$$

Из уравнения (176) для криоскопии следует, что

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} c_{m,2}$$

тогда

$$K_{\text{кр}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{c_{m,2}} = \frac{5}{2,78} = 1,805 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$$

4. Раствор, содержащий 8 г NaOH в 1000 г H_2O , кипит при $100,184^\circ\text{C}$. Определите изотонический коэффициент (для воды $K_{\text{эб}} = 0,516 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$).

Решение:

Пользуясь уравнением (174), получим

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип}} \cdot M_2 \cdot m_1}{K_{\text{эб}} \cdot m_2 \cdot 1000}$$

Молярная масса NaOH равна $40,0 \text{ г/моль}$. Изотонический коэффициент равен:

$$i = \frac{0,184 \cdot 40 \cdot 1000}{0,516 \cdot 8 \cdot 1000} = 1,78$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Раствор, содержащий 0,162 г серы в 20 г бензола, кипит при температуре на $0,081^\circ$ выше, чем чистый бензол. Рассчитайте молярную массу серы в растворе. Сколько атомов содержится в одной молекуле серы?

(Ответ: 264,0 г/моль; 8,25).

2. При какой температуре будет замерзать раствор, содержащий 500 г этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ в 4 л H_2O ?

(Ответ: $-3,73^\circ C$)

3. При какой температуре будет замерзать (начинать кристаллизоваться) водный раствор этилового спирта, если массовая доля $\omega(C_2H_5OH) = 25\%$.

(Ответ: $-13,4^\circ C$).

4. Изотонический коэффициент хлороводорода в его растворе с массовой долей $\omega = 6,8\%$ равен 1,66. Вычислите температуру замерзания (начала кристаллизации) этого раствора.

(Ответ: $-6,15^\circ C$).

5. Какова должна быть молярная концентрация водного раствора $NaNO_3$, чтобы давление пара растворителя над этим раствором было такое же, как у водного раствора с массовой долей глицерина $\omega = 1,5\%$.

(Ответ: 0,082 моль/кг).

6. Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлорида калия в растворе, содержащем 4,47 г KCl в 100 г воды, если этот раствор замерзает (начинает кристаллизоваться) при $-2^\circ C$.

(Ответ: 80 %).

7. Кажущаяся степень диссоциации гидроксида натрия в растворе, содержащем 4,1 г $NaOH$ в 200 г воды, равна 88%. Определите температуру кипения этого раствора ($K_{эб}$ для воды равна $0,516^\circ C$).

(Ответ: $100,5^\circ C$).

8. Раствор, содержащий 14,62 г $NaCl$ в 500 г воды, замерзает при $-1,67^\circ C$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации этого электролита в растворе и осмотическое давление раствора при $27^\circ C$. Плотность раствора 1000 кг/м^3 .

(Ответ: 80%, $21,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

9. Кажущаяся степень диссоциации KNO_3 в растворе, содержащем 4,55 г KNO_3 и 50 г воды, равна 70%. Во сколько раз повышение температуры кипения этого раствора больше повышения температуры кипения эквимольного раствора неэлектролита?
(*Ответ:* 1,7 раза).

1.5. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одной из основных характеристик растворов электролитов является рН. Поддержание постоянства рН крови и других жидкостей организма – важнейшая функция любого живого организма.

При приготовлении жидких лекарственных форм для инъекций следует учитывать, что количество содержащихся в них кислот и оснований различной природы при внутривенном введении не должно приводить к отклонениям рН крови от нормы.

Кроме того, в качестве буферных систем, применяемых для приготовления лекарственных препаратов, должны использоваться лишь те, что имеются в организме – гидрокарбонатная, фосфатная, белковая, аминокислотная, гемоглобиновая системы.

Правильно выбранное значение рН и состав буферной системы способствует лучшему усвоению вводимого лекарственного средства и, как следствие, усилению лечебного эффекта.

1.5.1. Теория растворов сильных электролитов Дебая – Хюккеля

Основные уравнения

Теория сильных электролитов П.Дебая и Э.Хюккеля была создана для того, чтобы объяснить причины расхождений, которые появлялись при попытках применить теорию электролитической диссоциации С. Аррениуса к сильным электролитам. Так оказалось, что константы диссоциации сильных электролитов заметно зависели от их концентрации даже в разбавленных растворах, а это противоречило теории Аррениуса. Кроме того, степень диссоциации сильных электролитов, рассчитанная из коллигативных свойств, оказывалась меньше единицы, а это противоречило понятию "сильный электролит".

В теории Аррениуса учитывается электростатическое притяжение и отталкивание ионов, а также их тепловое движение в растворе. В основу теории сильных электролитов положена идея о существовании вокруг каждого иона *ионной атмосферы*. Образование ионной атмосферы объясняется тем, что одноименно заряженные ионы взаимно отталкиваются, а разноименно заряженные – взаимно притягиваются. Ионная атмосфера содержит и положительные, и отрицательные ионы, однако в среднем вокруг каждого положительного иона имеется избыток отрицательных ионов, а вокруг каждого отрицательного – избыток положительных. В каждом случае выбранный центральный ион и его ионная атмосфера имеют заряды одинаковые по абсолютной величине. Плотность ионной атмосферы максимальна у центрального иона и с удалением от него уменьшается. Несмотря на то, что ионная атмосфера "бесконечна" в математическом смысле, из уравнений теории следует величина, которая называется эффективным радиусом ионной атмосферы.

Радиус ионной атмосферы $R_{и.а}$ уменьшается с увеличением ионной силы раствора I и равен:

$$R_{и.а} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T \cdot 1000}{8\pi N_A e^2 I}}, \quad (184)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя, которая показывает, во сколько раз притяжение или отталкивание между ионами меньше в растворителе, чем в вакууме; $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $N_A = 6,0220 \cdot 10^{23}$ – постоянная Авогадро; e – заряд электрона; I – ионная сила раствора.

❖ *Ионная сила раствора* – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе

$$I = 0,5 \sum_i z_i^2 c_i. \quad (185)$$

Теория Дебая и Хюккеля позволяет по энергии электростатического взаимодействия центрального иона и его ионной атмосферы рассчитать коэффициент активности ионов электролита в растворе.

Активность связана с коэффициентом активности и концентрацией ионов в растворе уравнением:

$$a_i = \gamma_i c_i. \quad (186)$$

Активность электролита $M_{v_+} A_{v_-}$ связана с активностями отдельных ионов уравнением:

$$a = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}. \quad (187)$$

В разбавленных ($c < 10^{-2}$ М) водных растворах 1,1-валентных электролитов, в которых расстояния между ионами велики, а энергия электростатического взаимодействия мала по сравнению с тепловой энергией ионов, при температуре 298 К коэффициенты активности ионов (любых, независимо от их природы) зависят только от ионной силы раствора (уравнение первого приближения теории Дебая – Хюккеля):

$$\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}, \quad (188)$$

На практике удается измерять *среднеионные коэффициенты активности*, а не коэффициенты активности индивидуальных ионов. Для электролита $M_{v_+} A_{v_-}$ среднеионный коэффициент активности γ_{\pm} связан с коэффициентами активности γ_i индивидуальных ионов уравнением:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v_+ + v_-]{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}}, \quad (189)$$

где $v = v_+ + v_-$.

С учетом этого уравнения, уравнение (188) принимает вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (190)$$

Из уравнений (188) и (190) следует, что в разбавленных растворах с увеличением ионной силы раствора, как коэффициент

активности отдельного иона, так и среднеионный коэффициент активности уменьшается.

В растворе индивидуального электролита при увеличении его концентрации коэффициент активности иона вначале уменьшается из-за усиления межионного электростатического взаимодействия, а при концентрациях близких к 1 моль/л и выше, его значение начинает возрастать и может даже превышать 1, то есть активность ионов в растворе становится больше его истинной концентрации. Если в растворе находится несколько электролитов, то на величину коэффициента активности каждого иона влияют концентрации всех ионов в растворе.

Примеры решения задач

1. Рассчитайте ионную силу раствора K_2SO_4 , молярность которого равна 0,02 моль/л.

Решение:

Рассчитаем ионную силу раствора по уравнению (185):

$$I = 0,5(c_{K^+} z_{K^+}^2 + c_{SO_4^{2-}} z_{SO_4^{2-}}^2)$$

$$I = 0,5(0,02 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,5(0,04 + 0,08) = 0,06 \text{ моль/л}$$

2. При отравлениях цианидами внутривенно вводят 2%-ный раствор нитрита натрия ($\rho = 1,011$ г/мл). Вычислите коэффициент активности и активности ионов в этом растворе.

Решение:

$$a(Na^+) = \gamma_+ \cdot c(Na^+)$$

$$a(NO_2^-) = \gamma_- \cdot c(NO_2^-)$$

Коэффициенты активности γ_+ и γ_- рассчитаем по уравнению Дебая-Хюккеля. Так как в первом приближении теории не учитывается природа иона, а только абсолютная величина его заряда, то $\gamma_+ = \gamma_-$

$$\lg \gamma_i = -0,51 \cdot z_i^2 \sqrt{I}$$

Рассчитаем ионную силу раствора

$$I = 0,5(c(\text{Na}^+)z^2(\text{Na}^+) + c(\text{NO}_2^-)z^2(\text{NO}_2^-))$$

$$c(\text{NaNO}_2) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M} = \frac{2 \cdot 1,011 \cdot 10}{69} = 0,293 \text{ моль/л}$$

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{NO}_2^-) = c(\text{NaNO}_2) = 0,293 \text{ моль/л}$$

$$I = 0,5(0,293 \cdot 1^2 + 0,293 \cdot 1^2) = 0,293 \text{ моль/л}$$

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,293} = -0,276$$

$$\gamma = 10^{-0,276} = 0,529$$

$$a(\text{Na}^+) = a(\text{NO}_2^-) = 0,529 \cdot 0,293 = 0,155 \text{ моль/л}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите ионную силу раствора, содержащего 1,62 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в 250 г воды.

(*Ответ:* 0,12 моль/л)

2. Вычислите активность иона алюминия в 0,005 М растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

(*Ответ:* $5,53 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

3. Вычислите активность сульфата меди и сульфата калия в растворе, содержащем 1,59 г CuSO_4 и 0,44 г K_2SO_4 в 250 г воды.

(*Ответ:* $5,2 \cdot 10^{-3}$; $3,59 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

4. Определите средний коэффициент активности ионов NaOH в растворе, содержащем 1,0 г NaOH в 150 г H_2O .

(*Ответ:* 0,62).

5. Средний коэффициент активности ионов иодида калия в водном растворе равен 0,872. Рассчитайте ионную силу этого раствора.

(*Ответ:* 0,0137 моль/л).

1.5.2. Буферные системы и растворы

Основные уравнения

Показатель рН большинства биологических жидкостей организма изменяется незначительно при незначительных внешних воздействиях, так как эти жидкости являются буферными растворами.

❖ *Буферный раствор* – это раствор, содержащий протолитическую систему, рН которой изменяется незначительно при добавлении к ней небольших количеств кислоты или щелочи.

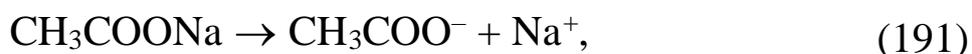
Компонентами протолитических буферных систем являются донор протона и акцептор протона, представляющие собой сопряженную кислотно-основную пару. Такими парами могут быть:

1) слабая кислота и соль этой кислоты и сильного основания ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$);

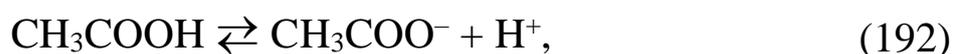
2) слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$);

3) смесь солей многоосновных кислот ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$).

Механизм действия буферной системы можно объяснить следующим образом. Например, в растворе, содержащем 0,1 М CH_3COOH и 0,1 М CH_3COONa , в результате полной диссоциации соли:



анионы CH_3COO^- подавляют диссоциацию слабой кислоты



Если к раствору, содержащему уксусную кислоту и ацетат натрия, добавить сильную кислоту, то содержащиеся в ней ионы водорода H^+ будут реагировать с анионами CH_3COO^- , образуя недиссоциированные молекулы CH_3COOH . При этом изменения рН раствора, содержащего такую буферную систему, будут зна-

чительно меньше, чем при добавлении такого же количества сильной кислоты к такому же объему чистой воды.

Если к раствору, содержащему уксусную кислоту и ацетат натрия, добавить сильное основание, то добавляемые ионы гидроксила будут реагировать с ионами водорода, содержащимися в растворе, образуя молекулы воды:



Расходование ионов H^+ в реакции (193) приводит к диссоциации молекул CH_3COOH в реакции (192) и образованию новых ионов H^+ . При этом изменения рН раствора, содержащего буферную систему, будут значительно меньше, чем при добавлении такого же количества сильного основания к такому же объему чистой воды.

Уравнение, используемое для расчета рН буферного раствора, содержащего слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания (*уравнение Гендерсона-Хассельбаха*), выводится из уравнения для концентрационной константы диссоциации соответствующей кислоты и имеет вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}, \quad (194)$$

где $c_{\text{кислоты}}$ и $c_{\text{соли}}$ – концентрации кислоты и соли в буферном растворе. Эти концентрации можно рассчитать по концентрациям кислоты и соли в исходных растворах и их объемам, которые были взяты для приготовления буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}^{\text{исх}} V_{\text{к-ты}}^{\text{исх}}}{c_{\text{соли}}^{\text{исх}} V_{\text{соли}}^{\text{исх}}}. \quad (195)$$

Уравнение для расчета рН буферного раствора, содержащего слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты, выводится аналогично и также называется уравнением Гендерсона – Хассельбаха:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{соли}}}, \quad (196)$$

или записанное через исходные концентрации и объемы растворов основания и соли:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{осн}}^{\text{исх}} V_{\text{осн}}^{\text{исх}}}{c_{\text{соли}}^{\text{исх}} V_{\text{соли}}^{\text{исх}}}, \quad (197)$$

При выводе этого уравнения коэффициенты активности всех ионов, а также молекул кислоты и основания были приняты равными 1.

Уравнения (194), (196) показывают, что pH буферного раствора данного состава определяется отношением концентраций кислоты и соли или основания и соли и поэтому не должен зависеть от разбавления, так как при изменении объема раствора концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз. На практике pH буферного раствора слабо зависит от разбавления, так как коэффициенты активности ионов зависят от концентрации, а более точные уравнения для расчета pH буферных растворов выводятся из уравнений для термодинамических констант равновесия с учетом коэффициентов активностей ионов.

Величину буферного действия характеризуют с помощью буферной емкости.

❖ *Буферной емкостью раствора (B)* называется число моль-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которые нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить величину pH на единицу.

Различают буферную емкость по кислоте B_a и по основанию B_b , которые рассчитываются с помощью уравнений:

$$B_a = \frac{c_{\text{моль-экв.к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}}{|\Delta \text{pH}| V_{\text{буф.р-ра}}}, \quad (198)$$

$$B_b = \frac{c_{\text{моль-экв. щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}}}{|\Delta \text{pH}| V_{\text{буф.р-ра}}}, \quad (199)$$

где $c_{\text{экв}}$ и V – молярная концентрация эквивалентов и объем добавленной кислоты или щелочи; ΔpH – сдвиг водородного показателя буферного раствора, вызванный добавлением сильной кислоты или щелочи; $V_{\text{буф.р-ра}}$ – исходный объем буферного раствора.

Буферная емкость зависит от концентраций компонентов в буферном растворе и их отношения. Чем выше концентрация компонентов, тем больше буферная емкость. При разбавлении буферного раствора величина буферной емкости уменьшается вследствие снижения концентрации всех компонентов раствора.

Буферные растворы применяют как стандартные для определения pH и для поддержания необходимой кислотности среды. Многие биологические системы являются буферными. Например, кровь животных и человека представляет собой сложную буферную систему с pH в пределах 7,3 – 7,4. Значение pH крови на одном уровне поддерживается белками плазмы, гемоглобином, фосфатами, гидрокарбонатом натрия и угольной кислотой. Система угольная кислота – гидрокарбонат натрия регулирует содержание кислорода и диоксида углерода в крови.

Примеры решения задач

1. Определите pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,4 моль муравьиной кислоты и 1,0 моль формиата натрия, если $\text{p}K_a(\text{НСООН}) = 3,75$.

Решение:

Согласно уравнению $\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}$:

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{0,4}{1,0} = 3,75 - 1,6 = 3,75 - (-0,39) = 4,14$$

2. Определите соотношение между концентрациями ацетата натрия и уксусной кислоты, необходимое для приготовления буфера с рН 5,0. ($pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$).

Решение:

Используя уравнение Гендерсона – Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}},$$

найдем отношение $\frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}$

$$5,00 = 4,76 + \lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}$$

$$\lg \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}} = 0,24$$

$$\frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}} = 10^{0,24}$$

$$\frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}} = 1,74$$

Следовательно, отношение между концентрациями соли и кислоты должно быть равным 1,74.

3. Как изменится рН, если к ацетатному буферному раствору, содержащему 100 мл раствора уксусной кислоты и 100 мл раствора ацетата натрия с концентрацией компонентов по 0,1 моль/л, прибавить 10 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л? ($pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$)

Решение:

До прибавления раствора гидроксида натрия рН ацетатного буферного раствора был равен

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{соли}} \cdot V_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}}} = 4,76 + \lg \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3}} = 4,76$$

После добавления щелочи возрастает количество ацетатных ионов и уменьшается количество молекул кислоты, поэтому уравнение Гендерсона – Хассельбаха принимает следующий вид:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{соли}} \cdot V_{\text{соли}} + c_{\text{щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}}}{c_{\text{к-ты}} \cdot V_{\text{к-ты}} - c_{\text{щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}}}$$

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} - 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 4,85$$

Изменение pH раствора равно

$$\Delta \text{pH} = 4,85 - 4,76 = 0,09$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать pH буферного раствора, приготовленного смешиванием 20 мл 0,2 М раствора Na_2HPO_4 и 50 мл 0,5 М раствора NaH_2PO_4 . $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 6,8$.

(Ответ: 6,00).

2. Рассчитать pH раствора, полученного при смешивании 1,2 л 1,2 М раствора NH_4OH и 0,6 л 0,6 М раствора NH_4Cl . $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

(Ответ: 9,67).

3. Как изменится pH ацетатного буферного раствора (объем равен 1 л), содержащего 0,1 моль CH_3COOH и 0,02 моль CH_3COONa , при добавлении 0,01 моль HCl ? $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

(Ответ: уменьшится на 0,342).

4. Рассчитать буферную емкость раствора по HCl , если при добавлении к 50 мл этого раствора 2 мл соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л значение pH раствора изменяется от 7,36 до 7,00.

(Ответ: 0,085 моль/(л·ед. pH))

1.6. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Методы измерения электрической проводимости (прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование) применяют для исследования свойств лекарственных препаратов и в контроле производства различных фармацевтических продуктов.

Кондуктометрию применяют для определения общего содержания электролитов в лечебных минеральных водах, продуктах детского, диетического и парентерального питания, растворах для внутривенного вливания.

Потенциометрия – один из наиболее широко применяемых в фармации методов. Он отличается высокой точностью, воспроизводимостью, быстротой определения, не требует дорогостоящего оборудования и реактивов.

В фармацевтическом анализе его используют при определении содержания цинка в лекарственных препаратах, железа в таблетированных формах и драже. Особенно часто применяют прямую потенциометрию (рН-метрию) для определения кислотности среды. Для определения ионов щелочных металлов и аммония используют электроды с поливинилхлоридными пластифицированными мембранами на основе антибиотиков (валиномицина, лазалоцида, нонактина).

1.6.1. Электропроводность растворов электролитов

Основные уравнения

❖ *Электрохимия* – раздел физической химии, в котором изучаются физико-химические свойства ионных систем (растворов, расплавов или твердых электролитов), а также явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов).

В гальваническом элементе одна из фаз – чаще всего металл или полупроводник, другая – раствор или расплав электролита.

Различают две основные группы проводников электрического тока: *проводники первого рода* – металлы, электрическая

проводимость которых обусловлена электронами, и *проводники второго рода*, обладающие ионной проводимостью – растворы и расплавы электролитов.

Количественной характеристикой способности растворов проводить ток служит *электрическая проводимость*. Электрическая проводимость G представляет собой величину, обратную электрическому сопротивлению:

$$G = 1/R. \quad (200)$$

Размерностью электропроводности в системе СИ является См/м или Ом⁻¹·м⁻¹. Сопротивление проводника, имеющего простую форму (например, цилиндра или прямоугольной призмы), связано с его длиной и сечением уравнением:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (201)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление, Ом·м; l – длина, м; S – площадь поперечного сечения, м².

❖ *Удельное электрическое сопротивление* это сопротивление объема раствора, находящегося между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м² и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Отношение l/S называют *константой кондуктометрической ячейки* $K_{\text{яч}}$:

$$K_{\text{яч}} = \frac{l}{S}. \quad (202)$$

Вводя в уравнение (201) константу ячейки, получим:

$$R = \rho K_{\text{яч}}, \quad (203)$$

или

$$R = \frac{K_{\text{яч}}}{\kappa}, \quad (204)$$

где κ – удельная электрическая проводимость, См/м

$$\kappa = 1/\rho. \quad (205)$$

Переходя от сопротивления в уравнении (204) к электропроводности (200), получим:

$$G = \frac{\kappa}{K_{\text{яч}}}. \quad (206)$$

Константу ячейки определяют, используя стандартный раствор (обычно KCl), удельная электропроводность которого известна (Приложение 12).

Для этого измеряют сопротивление или электропроводность такого стандартного раствора, а затем рассчитывают константу ячейки по формуле:

$$K_{\text{яч}} = R_{\text{ст}} \kappa_{\text{ст}} \quad (207)$$

или

$$K_{\text{яч}} = \frac{\kappa_{\text{ст}}}{G_{\text{ст}}}. \quad (208)$$

Удельная электрическая проводимость κ является характеристикой проводящей среды – раствора электролита.

❖ *Удельная электрическая проводимость* это электропроводность объема раствора, находящегося между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость зависит от многих факторов, и, прежде всего, от природы электролита, его концентрации, температуры и природы растворителя (рис. 49).

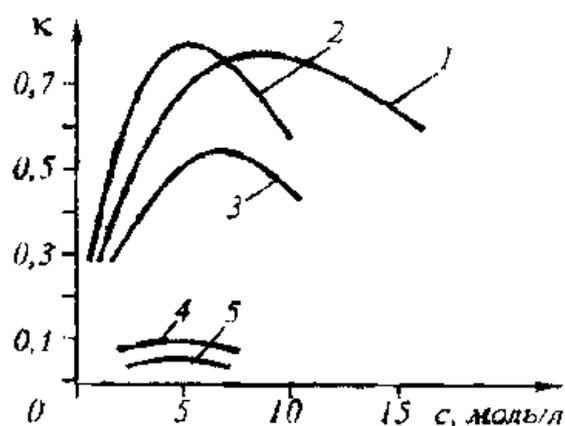


Рис. 49. Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролитов
 1 – H_2SO_4 ; 2 – HClO_4 ; 3 – KOH ;
 4 – MgSO_4 ; 5 – CH_3COOH

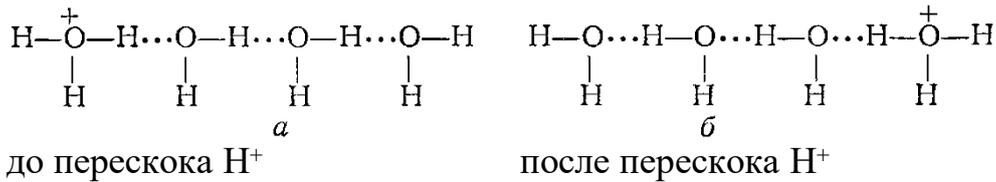
При равных концентрациях и прочих равных условиях наибольшей является удельная электрическая проводимость растворов сильных кислот, меньше – растворов сильных оснований, еще меньше – других электролитов, особенно низкие значения удельной электропроводности имеют растворы слабых электролитов. Высокие значения электропроводности сильных кислот и щелочей объясняются особым механизмом переноса ионов гидроксония H^+ и гидроксила OH^- и, как следствие, более высокими подвижностями по сравнению с другими ионами (Приложение 13). В отличие от других ионов, движение ионов H_3O^+ и OH^- в воде под влиянием электрического поля происходит не только за счет миграции (то есть движения в направлении поля вместе со своей гидратной оболочкой), но и *эстафетным механизмом* за счет перескока протонов от одной молекулы воды к другой в том же направлении. В разбавленных растворах электролитов эстафетный механизм переноса является преобладающим.

Схематически эстафетный перенос протонов по цепочке водородных связей между молекулами воды под действием электрического поля можно представить следующим образом:

расстояние, на
которое сместил-
ся протон



расстояние, на которое сме-
стился электрический заряд



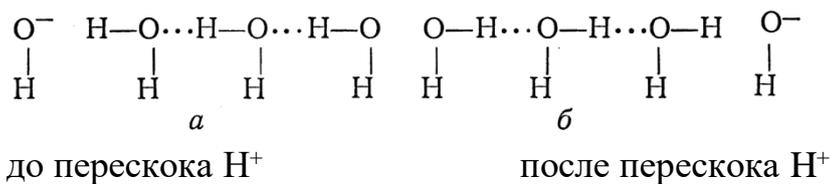
После перескока протона требуется некоторое время для того, чтобы молекулы воды развернулись на 180° в исходное положение. В этом случае вновь образуется цепочка молекул воды, по которой возможен перескок следующего протона. Скорость перемещения заряда за счет эстафетного механизма больше, чем скорость движения иона гидроксония с его гидратной оболочкой под действием электрического поля.

Перенос ионов гидроксила по цепочке водородных связей между молекулами воды под действием электрического поля также происходит по эстафетному механизму:

расстояние, на
которое сместил-
ся протон



расстояние, на которое сме-
стился электрический заряд



Удельная электрическая проводимость растворов электролитов растет с концентрацией (рис. 49) до некоторых максималь-

ных значений, что отвечает увеличению числа ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость снижается, несмотря на дальнейший рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора меж-ионного взаимодействия, а у слабых электролитов – со снижением степени электролитической диссоциации, а значит, с уменьшением числа ионов в растворе.

С удельной электрической проводимостью электролита связана молярная электрическая проводимость λ :

$$\lambda = \kappa / c, \quad (209)$$

где λ – молярная электрическая проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$; κ – удельная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$; c – концентрация электролита в растворе, $\text{моль} / \text{м}^3$.

❖ *Молярная электрическая проводимость электролита (λ) равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м³.*

Значение молярной электрической проводимости любого электролита при разбавлении раствора (при $c \rightarrow 0$) увеличивается, стремясь к постоянной, характерной для каждого электролита величине, называемой предельной молярной электрической проводимостью и обозначаемой λ^0 .

❖ *Предельной молярной электрической проводимостью электролита (λ^0) называется значение его молярной электрической проводимости в бесконечно разбавленном растворе.*

В случае сильных электролитов молярная электрическая проводимость электролита равна сумме молярных электропроводностей (или подвижностей) ионов:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (210)$$

или в бесконечно разбавленном растворе:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (211)$$

Для слабых электролитов это уравнение имеет другой вид:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \quad (212)$$

или

$$\lambda = \alpha\lambda^0 \quad (213)$$

и является приближенным. Это связано с тем, что в теории Аррениуса (в которой вводится это уравнение) предполагалось, что молярные электропроводности не зависят от концентрации (то есть $\lambda_i = \lambda_i^0$), а отличие λ_i от λ_i^0 обусловлено только неполной диссоциацией электролита.

Уравнения (210) – (212) называются *уравнениями Кольрауша*, в соответствии с которыми, в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

❖ *Предельная молярная электрическая проводимость λ^0 данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.*

Для разбавленных растворов сильных 1,1-валентных электролитов Кольраушем было получено эмпирическое соотношение:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c} \quad (214)$$

хорошо согласующееся с экспериментальными данными.

Это уравнение получило обоснование в *теории Дебая – Хюккеля – Онзагера*, в которой снижение молярной электропроводности (подвижности) иона и электролита в целом объясняется тормозящими эффектами ионной атмосферы: электрофоретическим и релаксационным.

Электрофоретический эффект связан с тем, что ион под действием внешнего электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоположно заряженных ионов.

Релаксационный эффект торможения обусловлен конечным временем разрушения (релаксации) ионной атмосферы. В результате этого центр ионной атмосферы в неравновесных условиях оказывается смещенным на некоторое расстояние от положения движущегося центрального иона. Таким образом, на центральный ион действует электростатическая возвращающая сила, которая и замедляет его движение.

Уравнения теории Дебая – Хюккеля – Онзагера для молярной подвижности отдельного иона:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (b_s + b_p \lambda_i^0) \sqrt{c} \quad (215)$$

и электролита в целом

$$\lambda = \lambda^0 - (b_s + b_p \lambda^0) \sqrt{c} . \quad (216)$$

по своему виду совпадают с уравнением (214) Кольрауша для зависимости молярной электропроводности электролита от концентрации. В водных растворах при температуре 25°C уравнение Дебая – Хюккеля – Онзагера (216) принимает вид:

$$\lambda = \lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \cdot \lambda^0) \sqrt{c} , \quad (217)$$

где размерность λ – См·м²/моль, а размерность c – моль/л. Уравнение (217) применимо в еще более разбавленных растворах ($c < 0,001$), чем уравнение 1-го приближения теории Дебая – Хюккеля для коэффициента активности. Для расчета молярных электропроводностей электролитов в более широком диапазоне концентраций необходимо использовать справочные данные (Приложение 14).

Используя уравнение (213) Кольрауша для слабой одноосновной кислоты



можно вывести уравнение, связывающее молярную электропроводность электролита и его концентрацию. Для этого, вводя в уравнение для константы диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (218)$$

степень диссоциации, получим уравнение закона разбавления Оствальда:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha} \quad (219)$$

Исключая из этого уравнения степень диссоциации, используя уравнение (213), получим:

$$K_a = \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda^0}\right)^2 c_0}{1 - \frac{\lambda}{\lambda^0}} \quad (220)$$

или

$$K_a = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)} \quad (221)$$

Если степень диссоциации кислоты мала и $1 \gg \alpha$, то уравнения (219) и (220) упрощаются:

$$K_a = \alpha^2 c_0 \quad (222)$$

и

$$K_a = \left(\frac{\lambda}{\lambda^0}\right)^2 c_0 \quad (223)$$

Предельная подвижность иона является специфической величиной для данного вида ионов. Она зависит от заряда иона, радиуса сольватированного иона в растворе, а также природы растворителя, его вязкости и температуры и не зависит от природы другого иона в данном электролите:

$$\lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta_i} \quad (224)$$

где λ_i^0 – предельная молярная электрическая проводимость иона; e_0 – абсолютная величина заряда электрона; N_A – число Авогадро;

η – коэффициент динамической вязкости растворителя; r_i – радиус сольватированного иона в растворе.

Электрическая проводимость многих неводных растворов значительно ниже проводимости водных растворов, что объясняется меньшей степенью диссоциации электролитов в растворителях с малой относительной диэлектрической проницаемостью ε (диэлектрическая проницаемость подавляющего большинства растворителей меньше, чем воды (78,3 при 25°C).

Другим фактором, определяющим электрическую проводимость раствора, является вязкость растворителя η (уравнение (224)). Увеличение вязкости растворителя приводит к снижению скорости движения иона и его подвижности. Ионы, имеющие больший радиус в растворе, менее подвижны.

Примеры решения задач

1. Для приготовления 0,800 л раствора в воде растворили 0,759 г гидроксида калия. Сопротивление кондуктометрической ячейки с этим раствором равно 184 Ом. Расстояние между электродами в ячейке — 160 см. Площадь каждого электрода ячейки составляет 0,00200 м². Рассчитать молярную электрическую проводимость раствора КОН.

Решение:

Рассчитаем удельную электропроводность раствора КОН по уравнению (204), подставляя в него уравнение (202) для константы кондуктометрической ячейки

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{0,16 \text{ м}}{184 \text{ Ом} \cdot 0,002 \text{ м}^2} = 0,435 \text{ См/м}$$

Рассчитаем концентрацию КОН в растворе

$$\begin{aligned} c(\text{KOH}) &= \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH}) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,759 \text{ г}}{56 \text{ г/моль} \cdot 0,8 \text{ л}} = \\ &= 0,0169 \text{ моль/л} = 16,9 \text{ моль/м}^3 \end{aligned}$$

Для расчета молярной электрической проводимости используем уравнение (209)

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{0,435 \text{ См/м}}{16,9 \text{ моль/м}^3} = 0,0257 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

2. Рассчитать значение рН желудочного сока человека, если молярная электрическая проводимость его при 37°C равна 370 См·см²/моль, а удельное сопротивление – 0,90 Ом·м. Предположить, что в желудочном соке других электролитов, кроме HCl, нет.

Решение:

Рассчитаем по уравнению (205) удельную электропроводность желудочного сока

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,9} = 1,11 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$$

Рассчитаем концентрацию хлороводородной кислоты в желудочном соке, используя уравнение (209)

$$c(\text{HCl}) = \frac{\kappa}{\lambda} = \frac{1,11 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}}{370 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 1000} = 0,03 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем рН желудочного сока, пренебрегая различием между активностью и концентрацией (полагая коэффициент активности равным 1)

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \approx -\lg[\text{H}^+] = -\lg[\text{HCl}] = -\lg 0,03 = 1,52$$

3. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора AgBr равна 11,1·10⁻⁶ См/м. Найти константу растворимости соли, если λ⁰(Ag⁺) = 61,9·10⁻⁴ См·м²/моль; λ⁰(Br⁻) = 78,4·10⁻⁴ См·м²/моль; κ(H₂O) = 2,0·10⁻⁶ См/м.

Решение:

Определим удельную электрическую проводимость AgBr:

$$\begin{aligned} \kappa(\text{AgBr}) &= \kappa_{\text{р-ра}}(\text{AgBr}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = (11,1 - 2,0) \cdot 10^{-6} = \\ &= 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ См/м} \end{aligned}$$

$$\lambda^0(\text{AgBr}) = \lambda^0(\text{Ag}^+) + \lambda^0(\text{Br}^-) = (61,9 + 78,4) \cdot 10^{-4} =$$

$$= 140,3 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{МОЛЬ}$$

Насыщенный раствор малорастворимой соли можно с хорошей точностью считать бесконечно разбавленным раствором, тогда:

$$\lambda(\text{AgBr}) = \lambda^0(\text{AgBr}),$$

Растворимость бромида серебра для случая, рассматриваемого в задаче, совпадает с его концентрацией, которую рассчитаем из уравнения (209)

$$\begin{aligned} S = c(\text{AgBr}) &= \frac{\kappa}{\lambda^0} = \frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{140,3 \cdot 10^{-4}} = 6,48 \cdot 10^{-4} \text{ МОЛЬ} / \text{М}^3 = \\ &= 6,48 \cdot 10^{-7} \text{ МОЛЬ} / \text{Л} \end{aligned}$$

Константа растворимости $K_s(\text{AgBr})$ бромида серебра, диссоциирующего по реакции



равна

$$K_s(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

Концентрация растворенного электролита при условии его полной диссоциации совпадает с концентрациями ионов серебра и брома

$$S(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-]$$

Тогда, подставляя значение растворимости в уравнение для константы растворимости, получим

$$K_s(\text{AgBr}) = S^2 = (6,48 \cdot 10^{-7})^2 = 4,21 \cdot 10^{-13} \text{ (МОЛЬ} / \text{Л)}^2$$

4. Молярная электропроводность цианоуксусной кислоты следующим образом зависит от ее концентрации в водном растворе при 298 К:

$c, \text{ МОЛЬ} / \text{Л} \cdot 10^3$	0	0,4660	1,856	7,335
$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{СМ}^2 / \text{МОЛЬ}$	386,1	347,0	282,6	193,9

Рассчитать среднее значение константы диссоциации K_a цианоуксусной кислоты.

Решение:

Воспользуемся уравнением (221)

$$K_a = \frac{\lambda^2 c}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}$$

Подставляя последовательно данные из условия, рассчитаем значения константы и найдем ее среднее значение

$$K_d^{(1)} = \frac{193,9^2 \cdot 7,335 \cdot 10^{-3}}{386,1 \cdot (386,1 - 193,9)} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$K_d^{(2)} = \frac{282,6^2 \cdot 1,8565 \cdot 10^{-3}}{386,1 \cdot (386,1 - 282,6)} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$K_d^{(3)} = \frac{347^2 \cdot 4,66 \cdot 10^{-4}}{386,1 \cdot (386,1 - 347)} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$K_d = \frac{K_d^{(1)} + K_d^{(2)} + K_d^{(3)}}{3} = \frac{(3,72 + 3,6 + 3,72) \cdot 10^{-3}}{3} = \\ = 3,68 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

5. Рассчитать удельную электрическую проводимость 0,1 М раствора уксусной кислоты при 25°C ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Решение:

Рассчитаем, предполагая, что степень диссоциации мала по сравнению с 1, степень диссоциации кислоты по уравнению (222)

$$\alpha = \sqrt{K_d/c} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 0,0132$$

Действительно, степень диссоциации составляет приблизительно 1% от 1, следовательно, предположение о малости α справедливо, и уравнение для расчета было выбрано правильно. Рассчитаем предельное значение молярной электропроводности кислоты, используя уравнение (211) Кольрауша

$$\begin{aligned}\lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \lambda^0(\text{H}^+) + \lambda^0(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 349,8 + 40,9 = \\ &= 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}\end{aligned}$$

Рассчитаем по уравнениям (213) и (209) молярную электропроводность кислоты и удельную электропроводность раствора кислоты, переводя концентрацию из моль/л в моль/м³.

$$\lambda = 0,0132 \cdot 390,7 \cdot 10^{-4} = 5,15 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$$

$$\kappa = 5,15 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 \cdot 1000 = 0,05 \text{ См/м}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Удельная электропроводность 0,135 моль/л раствора пропионовой кислоты равна $4,8 \cdot 10^{-2}$ См/м. Рассчитать молярную электропроводность пропионовой кислоты, константу диссоциации кислоты и рН раствора, если предельные подвижности ионов составляют при 298 К: $\lambda^0(\text{H}^+) = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; $\lambda^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 37,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

(Ответ: $\lambda = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$; $K = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; рН = 2,91)

2. Удельная электропроводность 4% водного раствора H_2SO_4 при 18°C равна 0,168 См/см, плотность раствора 1,026 г/см³. Рассчитать молярную электропроводность раствора.

(Ответ: $\lambda = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$)

3. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Молярная электропроводность раствора при разведении 1024 л/моль равна 41,3 См·см²/моль. Рассчитать степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также молярную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

(Ответ: $\alpha = 0,125$; $[\text{H}^+] = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $\lambda^0 = 330,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$)

4. Вычислить константу растворимости дигидрохлорида декамина $\text{R}_3\text{N}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ при 25°C, если предельная молярная электрическая проводимость его равна 2,209 См·м²/моль, удельная электрическая проводимость его насыщенного раствора равна $2 \cdot 10^{-3}$ См/м, а воды для приготовления раствора – $1,2 \cdot 10^{-6}$ См/м.

(Ответ: $K_s = 2,96 \cdot 10^{-18} \text{ (моль/л)}^3$)

5. Найти степень и константу диссоциации масляной кислоты, если удельная электрическая проводимость ее раствора с концентрацией 0,0156 моль/л равна $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

(Ответ: $\alpha = 0,0303$; $K_a = 1,48 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

6. Удельная электрическая проводимость раствора, в 1,5 л которого содержится 4,43 г хлоруксусной кислоты, равна $2,41 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$. Определить степень и константу диссоциации хлоруксусной кислоты в данном растворе.

(Ответ: $\alpha = 0,198$; $K_a = 1,53 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

7. По зависимости удельной электрической проводимости растворов гидроксида метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}$ от его концентрации в растворе

c , моль /л	0,00782	0,01562
κ , См/м	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$

вычислить степень электролитической диссоциации гидроксида метиламмония и концентрацию OH^- в растворах. Проверить применимость закона разведения Оствальда. λ^0 для гидроксида метиламмония равна $250 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

(Ответ: $\alpha_1 = 0,2117$; $\alpha_2 = 0,1563$; $c_1 = 1,656 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c_2 = 2,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

8. В сосуд (трубка с внутренним диаметром 2,26 см) для измерения электрической проводимости помещены круглые платиновые электроды диаметром 2,26 см. Расстояние между электродами 1,68 см. Сосуд заполнен 0,01 М NaNO_3 . При напряжении 0,5 В через данный раствор проходит ток силой 1,17 мА. Вычислить удельную и эквивалентную электрическую проводимость раствора NaNO_3 .

(Ответ: $\kappa = 9,81 \text{ См/м}$; $\lambda = 0,981 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$)

9. При кондуктометрическом титровании 25 см^3 HCl раствором гидроксида калия с концентрацией 5 М были получены следующие данные:

$V(5 \text{ М KOH})$, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,0	2,35
κ , См/м	3,20	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Рассчитать концентрацию соляной кислоты.

(Ответ: 0,248 М)

1.6.2. Электродные потенциалы и электродвижущие силы гальванических элементов

1.6.2.1. Электроды и электродные потенциалы

Основные уравнения

При соприкосновении разнородных фаз, содержащих заряженные частицы (ионы, электроны), например металлического электрода и раствора, содержащего соль этого же металла, происходит переход ионов через поверхность раздела из одной фазы в другую. При этом на границе раздела фаз возникает *двойной электрический слой*: два противоположно заряженных слоя частиц, которые остаются вблизи границы вследствие электростатического притяжения. В целом система остается электронейтральной.

Между находящимися в соприкосновении разнородными фазами, например "металл" и "раствор" возникает *разность электрических потенциалов*. Экспериментально измерить разность потенциалов между точками, расположенными в отличающихся по своему составу фазах (в металле и растворе), невозможно. На практике измеряют электродные потенциалы.

Электродным потенциалом называют ЭДС гальванического элемента (см. п. 1.6.2.2), составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (см. рис. 53).

Электродные потенциалы измеряются с помощью милливольтметров или иономеров, которые имеют большое входное сопротивление (более 10^{12} Ом). При этом измерительный ток так мал (менее 10^{-12} А), что гальванический элемент находится в состоянии очень близком к состоянию термодинамического равновесия.

Классификация электродов проводится по химической природе веществ, участвующих в электродном процессе.

Электродом первого рода называют систему, в которой восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой – простые или комплексные ионы этого же металла. Примером может служить система



для которой уравнение электродного потенциала (*уравнение Нернста*) имеет вид:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (225)$$

или при температуре 25°C (298,15 К)

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{2 \cdot 96485} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (226)$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (227)$$

В этом уравнении символом $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ обозначен *стандартный электродный потенциал* – величина электродного потенциала при давлении каждого газа в системе равном 1 атм и активности каждого иона или молекулы, участвующей в электродной реакции, в растворе равной 1 моль/л. В справочных таблицах (Приложение 17) стандартные электродные потенциалы приводятся при температуре 25°C (298,15 К).

В символическом виде схема этого электрода записывается как $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$. Здесь вертикальная черта обозначает границу раздела между фазой металла и раствором. Как правило, электроды первого рода обратимы по катиону, то есть их потенциал является обратной функцией активности катиона. Однако есть небольшое число электродов первого рода, обратимых по аниону, например:



для которого

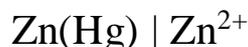
$$E_{2\text{Te}/\text{Te}_2^{2-}} = E_{2\text{Te}/\text{Te}_2^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Te}_2^{2-}}. \quad (228)$$

Обратимость электрода относительно тех или других ионов означает зависимость его потенциала от активности (концентрации) данных ионов. Примерами металлических электродов типа $\text{M} | \text{M}^{z+}$ являются $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ag} | \text{Ag}^+$. К электродам первого рода относятся также амальгамные электроды, в которых восстановленной формой служит амальгама ка-

кого-либо металла (например, цинка), а окисленной – ионы этого же металла:



Поскольку в таких системах



может изменяться концентрация как окисленной, так и восстановленной формы, то

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \quad (229)$$

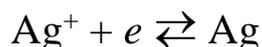
где a_{Zn} – активность цинка в амальгаме.

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его малорастворимой соли (или оксида), а раствор содержит анионы этой соли (для оксида – ионы гидроксила).

Примерами электродов второго рода являются хлорсеребряный (рис. 50) и каломельный электрод (рис. 51).

Хлорсеребряный электрод $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем малорастворимой соли AgCl и опущенную в раствор, содержащий ионы хлора.

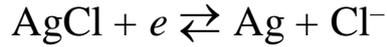
На практике чаще приходится использовать в ионометрии в качестве вспомогательного электрода *стандартный хлорсеребряный электрод* $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{нас.})$. Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl , опущенную в насыщенный раствор KCl , находящийся в стеклянном корпусе, в нижнем конце которого находится вплавленная асбестовая нить (рис. 50). Раствор, находящийся внутри хлорсеребряного электрода, очень медленно вытекает по капиллярам вдоль асбестовой нити и обеспечивает электролитический контакт с исследуемым раствором. Основному химическому процессу:



в этом электроде сопутствует реакция растворения или осаждения малорастворимой соли:



Суммарный процесс



определяет вид уравнения Нернста для потенциала этого электрода:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag},\text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (230)$$

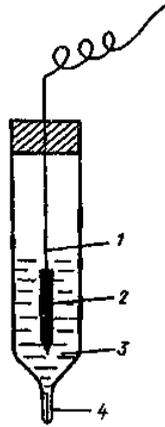


Рис. 50. Стандартный хлорсеребряный электрод:
1 – серебряная проволока; 2 – слой AgCl ;
3 – насыщенный раствор KCl ; 4 – жидкостное соединение

Хлорсеребряный электрод обратим относительно аниона хлора.

Каломельный электрод $\text{Pt} | \text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$ представляет собой смесь металлической ртути Hg и каломели Hg_2Cl_2 , помещенную в сосуд, в дно которого впаяна платина, приваренная к медному проводнику. С целью изоляции на медную проволоку надевают стеклянную трубочку, которую припаивают к сосуду и в которой проволоку закрепляют неподвижно. Платина в каломельном электроде служит переносчиком электронов. В сосуд наливают ртуть, так чтобы платина была ею покрыта. На ртуть помещают пасту, полученную растиранием ртути с каломелью в насыщенном растворе KCl , а затем насыщенный раствор KCl . Сосуд закрывают пробкой с отверстием для солевого мостика.

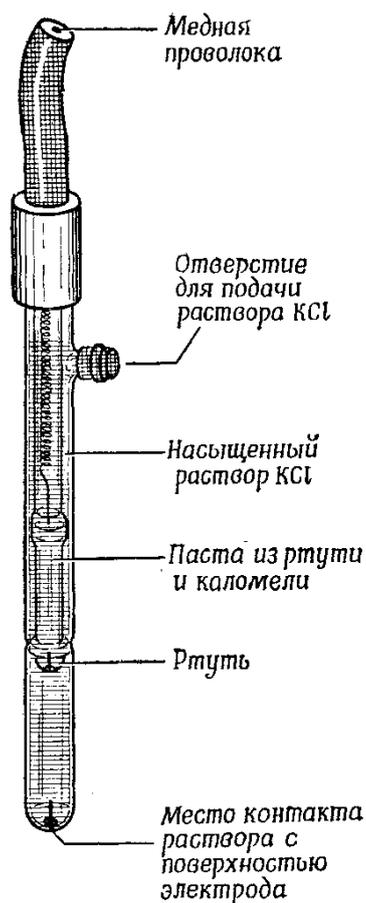


Рис. 51. Каломельный электрод

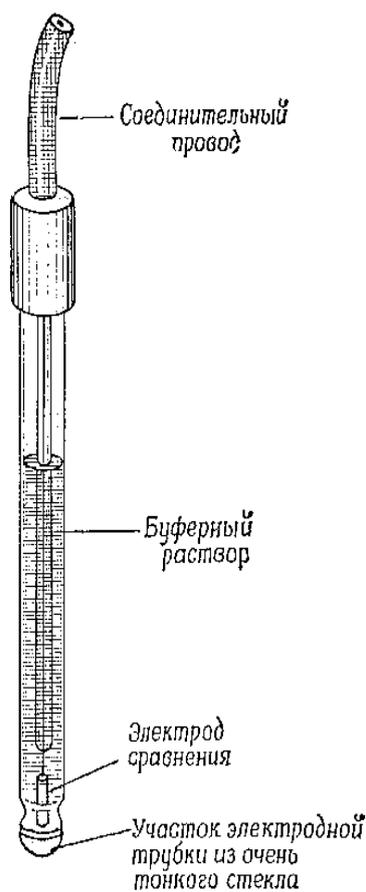
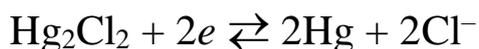


Рис. 52. Стекланный электрод

В соответствии с потенциалопределяющим процессом



уравнение Нернста для потенциала каломельного электрода имеет вид:

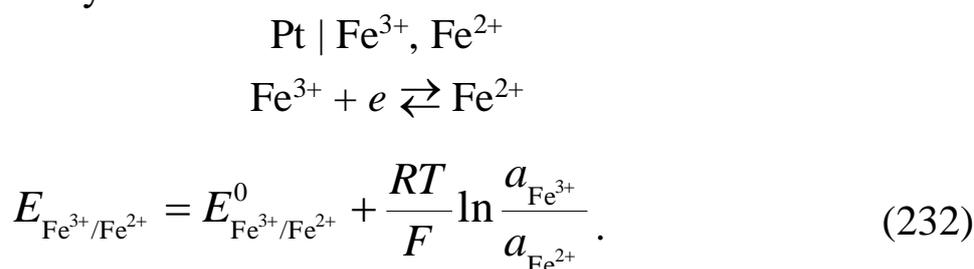
$$E_{1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} = E^0_{1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (231)$$

Каломельный электрод, как и хлорсеребряный, также обратим относительно аниона хлора.

Благодаря простоте изготовления и высокой воспроизводимости потенциала хлорсеребряные и каломельные электроды широко применяют в качестве электродов сравнения при исследовании гальванических элементов. Хлорсеребряные электроды в паре со стекланным электродом (рис. 52) применяют при измерении

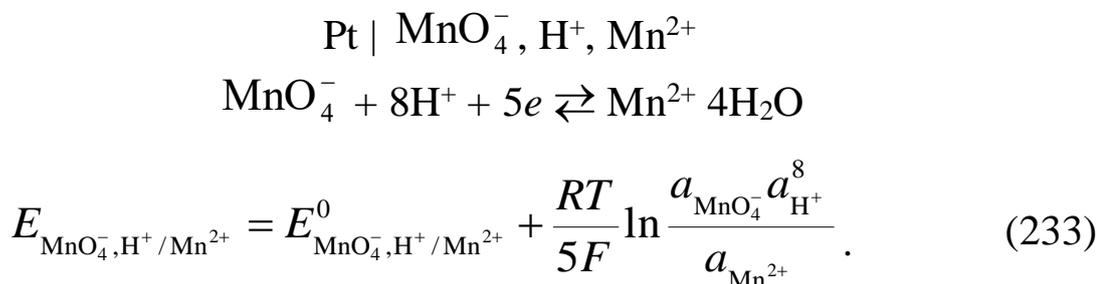
pH растворов и при определении концентраций других ионов с помощью ионоселективных электродов.

Во всех системах, отвечающих электродам 1 и 2 рода, одним из компонентов восстановленной формы является металл электрода. Если же инертный металл электрода не участвует в полуреакциях и является лишь передатчиком электронов между окисленной и восстановленной формой, то такие системы называются *окислительно-восстановительными электродами*. В качестве примера окислительно-восстановительных электродов можно привести систему



с платиновым электродом в качестве инертного переносчика электронов между окисленной и восстановленной формой.

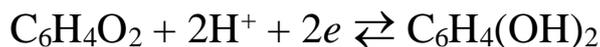
Иногда в электродном процессе участвуют ионы водорода



В таких системах окислительно-восстановительный электрод может служить индикатором pH раствора. Характерный пример – *хингидронный электрод*



в котором протекает реакция



Хингидрон представляет собой комплексное соединение, образованное хиноном (Q) и гидрохиноном (QH₂). При растворении хингидрона образуется их эквимолекулярная смесь, поэтому

$a_{\text{Q}} = a_{\text{QH}_2}$ и уравнение Нернста для хингидронного электрода принимает вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{QH}_2}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E^0 - \frac{RT}{F} \text{pH} . \quad (234)$$

Линейная зависимость между E и pH позволяет рассчитывать pH раствора по измеренному потенциалу хингидронного электрода. Недостатком этого электрода является невозможность его применения для измерения pH в щелочных растворах. В щелочной среде гидрохинон, являющийся слабой кислотой, депротонируется, при этом нарушается равенство активностей хинона и гидрохинона в растворе, линейность между E и pH нарушается, и измерение pH становится невозможным. В настоящее время для измерения pH вместо хингидронного электрода используется стеклянный электрод (рис. 52), который позволяет определять pH не только в кислых и нейтральных, но и в щелочных растворах.

Стандартные потенциалы простых окислительно-восстановительных электродов связаны со стандартными потенциалами электродов первого рода *правилом Лютера*. Поясним эту связь на примере медного электрода и ионов Cu^{2+} и Cu^+ . Восстановление ионов Cu^{2+} до металлической меди можно провести сразу



или в две последовательные стадии:



и



В равновесных условиях $\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0$, поэтому

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 . \quad (235)$$

Среди окислительно-восстановительных электродов выделяются *газовые электроды*. Газовый электрод состоит из инертного металла (часто платины или платинированной платины), к которому подводится электрохимически активный газ. Молекулы газа адсорбируются на поверхности металла, распадаясь при этом на атомы, а адсорбированные атомы участвуют уже непосредственно в электродной реакции.

Примером газового электрода является водородный электрод $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$ (рис. 53). Он представляет собой платиновую пластинку, которая электролитически покрыта для увеличения поверхности платиновой чернью и погружена в раствор с определенной активностью ионов водорода. К платиновой пластинке и в раствор подается газообразный водород при заданном давлении. На поверхности платины устанавливается равновесие

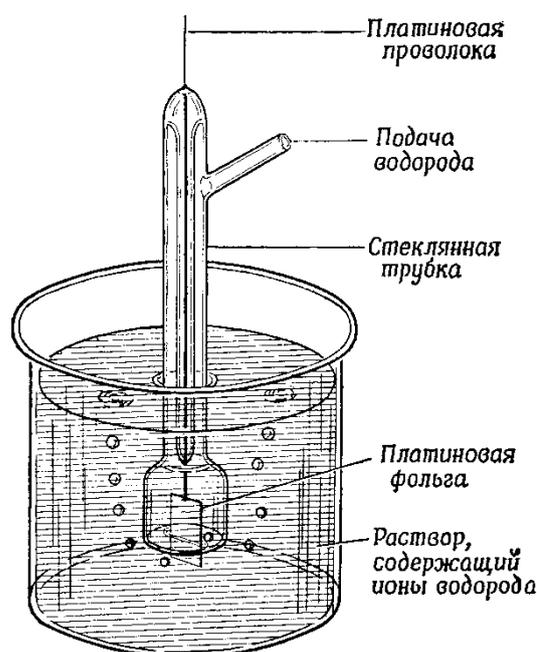


Рис. 53. Водородный электрод. Для стандартного водородного электрода $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ М}$

Потенциал водородного электрода зависит от температуры, концентрации ионов водорода в растворе и давления водорода на поверхности электрода:

$$E_{2\text{H}^+, \text{H}_2} = E_{2\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (236)$$

Стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, поэтому последнее уравнение упрощается:

$$E_{2\text{H}^+, \text{H}_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (237)$$

Потенциалы отдельных электродов можно измерить только относительно какого-либо другого электрода. С этой точки зрения особое значение имеет *стандартный водородный электрод*, потенциал которого принят за 0 В. Условная запись такого электрода имеет вид



Водородный электрод дает воспроизводимые значения потенциалов. Однако его недостатком является большая чувствительность к условиям работы: необходимы высокая степень чистоты водорода, поверхности платины, отсутствие окислителей и восстановителей в исследуемом растворе.

Примеры решения задач

1. Рассчитать электродный потенциал цинкового электрода, погруженного в 0,005 М раствор сульфата цинка, $T = 298 \text{ К}$. Пренебречь различием между активностью и концентрацией ионов цинка в растворе.

Решение:

Электродный потенциал цинкового электрода рассчитываем по уравнению Нернста, аналогичному (227):

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

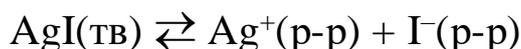
При $a_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Zn}^{2+}}$ получим

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,005 = -0,831 \text{ В}$$

2. Рассчитать потенциал серебряного электрода в насыщенном растворе AgI ($K_s = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ М}^2$), содержащем 0,01 моль/л NaI , при $T = 298 \text{ К}$.

Решение:

Запишем уравнение гетерогенного равновесия:



и рассчитаем концентрацию ионов Ag^+ , пренебрегая концентрацией ионов иода, образовавшихся из малорастворимой соли, по сравнению с концентрацией ионов иода, введенных вместе с NaI

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{0,01 \text{ моль/л}} = 8,3 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$$

Электродный потенциал серебряного электрода рассчитываем по уравнению Нернста, аналогичному (227):

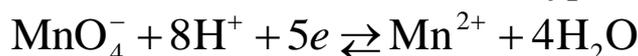
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,0592}{1} \lg a_{\text{Ag}^+}$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + \frac{0,0592}{1} \lg(8,3 \cdot 10^{-15}) = -0,035 \text{ В}$$

3. Рассчитать 298 К потенциал электрода, опущенного в раствор, в котором активности ионов MnO_4^{2-} и Mn^{2+} одинаковы, а $\text{pH}=1$.

Решение:

В окислительно-восстановительной полуреакции



участвуют ионы водорода, поэтому потенциал этого электрода зависит и от активности ионов водорода (уравнение (233)):

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Учтем, что $a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+})$, а $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$.

$$E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,0592}{5} \lg(0,1^8) = 1,42 \text{ В}$$

4. Рассчитать при $T = 298,15 \text{ К}$ электродный потенциал окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$, если активности CuCl_2 и CuCl равны соответственно $0,01 \text{ М}$ и $0,0005 \text{ М}$.

Решение:

Окислительно-восстановительный потенциал рассчитаем, используя уравнение Нернста, аналогичное уравнению (232)

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}}.$$

Так как стандартное значение электродного потенциала для электрода $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$, на котором протекает реакция $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$, отсутствует, то рассчитаем его, пользуясь уравнением (235), полученным с помощью правила Лютера

$$2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0$$

Из этого уравнения следует, что

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 2E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = 0,153 \text{ В}$$

Подставляя стандартное значение электродного потенциала в уравнение Нернста, получим

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,153 + 0,05921 \lg \frac{0,01}{0,0005} = 0,230 \text{ В}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить потенциал медного электрода в растворе, содержащем 0,16 г CuSO_4 в 200 см³ воды при 25°C. Расчет провести без учета и с учетом ионной силы раствора.

(*Ответ:* 0,268 В; 0,253 В).

2. Вычислить потенциал серебряного электрода (относительно стандартного водородного электрода), погруженного в насыщенный раствор роданида серебра, если $K_s(\text{AgCNS})$ при 25°C равен $1,16 \cdot 10^{-12}$ (моль/л)².

(*Ответ:* 0,426 В).

3. Рассчитайте величину окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ при отношении активностей $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})=10$.

(*Ответ:* 0,830 В)

4. Определите окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары BrO_3^- , $\text{H}^+ \mid \text{Br}^-$, если $c(\text{BrO}_3^-) = c(\text{Br}^-) = c(\text{H}^+) = 0,01$ моль/л, а стандартный окислительно-восстановительный потенциал этой редокс-пары при комнатной температуре $E^\circ = 0,45$ В. Окислительно-восстановительная полуреакция имеет вид:
 $\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$.

Коэффициенты активности ионов принять равными единице.
(Ответ: 0,33 В)

5. Окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары $\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$ при комнатной температуре равен 0,200 В. Рассчитайте, чему равно отношение активностей окисленной и восстановленной форм $a(\text{Sn}^{4+})/a(\text{Sn}^{2+})$ в данном растворе. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал указанной редокс-пары при комнатной температуре равен $E^\circ = 0,15$ В.
(Ответ: 50).

1.6.2.2. Гальванические элементы и ЭДС

Основные уравнения

Гальваническим элементом называют электрохимическую цепь, составленную из двух электродов.

Если разность электрических потенциалов на электродах гальванического элемента измеряется в условиях равновесия, то она называется *электродвижущей силой* гальванического элемента или сокращенно ЭДС. По соглашению ЭДС должна измеряться так, чтобы она была положительной величиной. ЭДС измеряется с помощью милливольтметров или иономеров, которые имеют большое входное сопротивление (более 10^{12} Ом), при этом измерительный ток так мал (менее 10^{-12} А), что с хорошей точностью можно считать, что гальванический элемент находится в состоянии равновесия.

ЭДС цепи – это потенциал правого электрода относительно левого

$$E = E_{\text{правый}} - E_{\text{левый}}$$

Так как ЭДС всегда величина положительная, то это означает, что в символической записи цепи справа нужно располагать более положительный электрод, а слева – более отрицательный. В первом
202

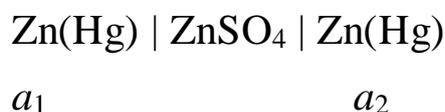
приближении знаки электродов можно определять, если пользоваться таблицей стандартных потенциалов (Приложение 17).

Различают *цепи без переноса*, то есть без границы двух растворов, и *цепи с переносом*, когда имеется такая граница.

Чаще всего на практике встречаются *концентрационные* и *химические* гальванические элементы.

В концентрационных цепях оба электрода идентичны как по физическому состоянию, так и по химической природе участников окислительно-восстановительных процессов. Они отличаются только концентрацией частиц, входящих в уравнения электродных реакций. Источником электрической энергии в таких цепях является разность энергий Гиббса, обусловленная различными активностями одних и тех же химических веществ. Концентрационные цепи можно приготовить из амальгам разных концентраций в одном и том же растворе; из одинаковых электродов первого или второго рода, находящихся в растворах разной концентрации; из одинаковых газовых электродов, работающих при разных давлениях.

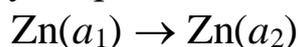
Примером *концентрационной цепи без переноса* является амальгамная цепь



где a_1 и a_2 – активности цинка в амальгамах. ЭДС такой цепи равна:

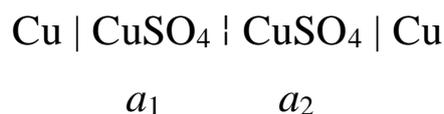
$$E = E_{\text{правый}} - E_{\text{левый}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (238)$$

и в ней при замыкании левого и правого электрода самопроизвольно протекает процесс растворения цинка на левом электроде и его переход в амальгаму в правом электроде



Направление самопроизвольного процесса должно быть таким, чтобы на правом электроде шел процесс восстановления, а на левом – окисления.

Примером *концентрационной цепи с переносом* является цепь

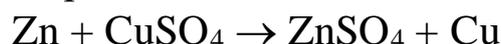


где a_1 и a_2 – активности сульфата меди в растворах. Эти растворы отделены друг от друга пористой перегородкой (например, пористым стеклянным фильтром), которая препятствует быстрому смешению растворов, но обеспечивает электрический контакт в цепи. Такая перегородка не препятствует диффузии электролитов из одного раствора в другой.

ЭДС такой цепи равна:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (239)$$

и в ней при замыкании левого и правого электрода самопроизвольно протекает процесс растворения цинка на левом электроде и выделение меди на правом



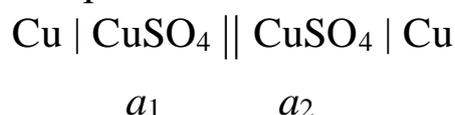
Из-за диффузии электролитов в области контакта двух растворов, которые отличаются концентрацией или составом (и концентрацией) возникает *диффузионная разность потенциалов*, которая, складываясь с разностью электродных потенциалов, искажает измеряемую ЭДС гальванического элемента.

Механизм возникновения диффузионного потенциала можно объяснить следующим образом. Пусть для определенности слева направо из более концентрированного в более разбавленный раствор через пористую перегородку диффундирует HCl. В первый момент ионы водорода, имеющие большую подвижность, будут двигаться с большей скоростью, чем ионы хлора. Это приведет к частичному разделению электрических зарядов и появлению положительного заряда справа, а отрицательного – слева. Возникшее электрическое поле будет тормозить катионы водорода, которые теперь будут двигаться медленнее, чем вначале, и ускорять анионы хлора. Очень быстро скорости движения ионов при их диффузии станут одинаковыми и далее ионы будут диффундировать совместно – будет диффундировать HCl.

Для уменьшения диффузионной разности потенциалов два раствора соединяют не через пористую перегородку, а с помо-

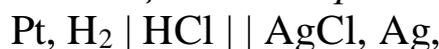
щью *солевого мостика*. Например, его можно изготовить, заполнив U-образную трубку гелем агар-агара, приготовленном на концентрированном растворе KCl. Этот электролит выбирают из-за того, что подвижности ионов калия и хлора близки и возникающая вследствие при диффузии хлорида калия разность потенциалов мала. По этой же причине насыщенным раствором KCl заполняют стандартные хлорсеребряные электроды, применяемые при измерении pH и ионометрии.

Если в области контакта двух растворов диффузионная разность потенциалов устранена (на самом деле снижена) с помощью солевого мостика, то это отражается в записи с помощью двойной вертикальной черты



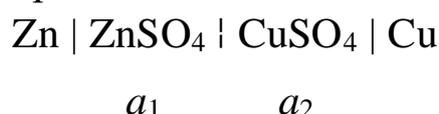
В химических цепях источником энергии является свободная энергия химической реакции, протекающей в электрохимической системе.

Примером *химической цепи без переноса* является цепь



в которой электроды погружены в один и тот же раствор.

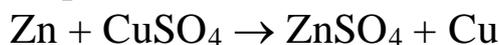
В *химических цепях с переносом* электроды погружены в два различных по своему составу раствора, которые отделены друг от друга пористой перегородкой



где a_1 и a_2 – активности сульфата цинка и сульфата меди в растворах. ЭДС такой цепи (*элемент Даниэля – Якоби*) равна:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (240)$$

и в ней при замыкании левого и правого электрода самопроизвольно протекает процесс растворения цинка на левом электроде и выделение меди на правом

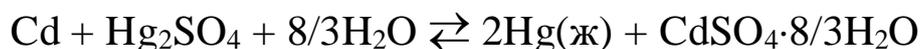


Среди химических цепей без переноса большое значение

имеет цепь



лежащая в основе *стандартного элемента Вестона* (рис. 54), ЭДС этого гальванического элемента формируется за счет протекания реакции



и отличается большой стабильностью и малым температурным коэффициентом. Именно поэтому этот гальванический элемент используется в качестве стандарта при потенциометрических измерениях.

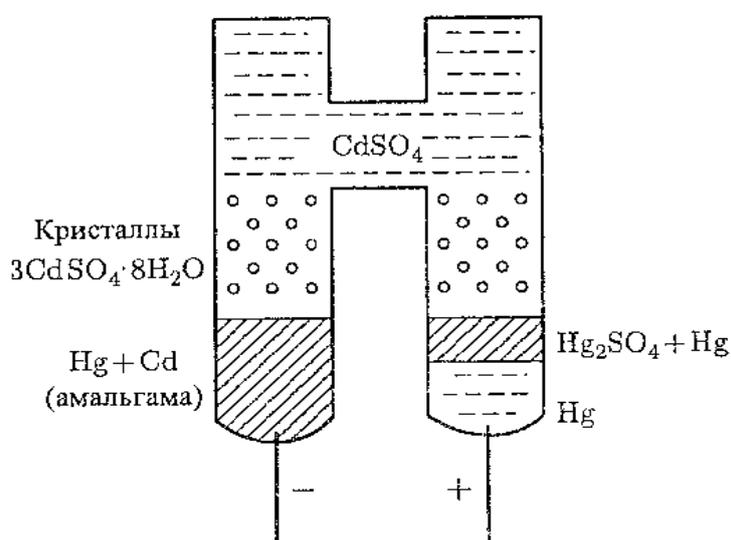


Рис. 54. Элемент Вестона

ЭДС элемента Вестона, выраженная в вольтах в зависимости от температуры, выраженной в шкале Цельсия, равна

$$E = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5}(t - 20)$$

ЭДС гальванического элемента связана с ΔG протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = -nFE \quad (241)$$

или для стандартных значений:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (242)$$

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp \frac{-\Delta G^0}{RT} = \exp \frac{nFE^0}{RT} \quad (243)$$

Если известна зависимость ЭДС элемента от температуры, то изменение энтропии в реакции, протекающей в элементе, можно рассчитать по величине производной $(\partial E / \partial T)_p$:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (244)$$

Зная изменение энергии Гиббса и энтропии в реакции можно рассчитать изменение энтальпии:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (245)$$

Примеры решения задач

1. ΔH реакции $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, протекающей в гальваническом элементе, равно $-94,2$ кДж/моль при $298,2$ К. ЭДС этого элемента возрастает на $1,45 \cdot 10^{-4}$ В при повышении температуры на 1 К. Рассчитать ЭДС элемента и ΔS при $298,2$ К.

Решение:

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \cdot 96485 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} = 28,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE, \text{ откуда}$$

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} = \frac{298,2 \cdot 28 - (-94200)}{2 \cdot 96485} = 0,5314 \text{ В}$$

2. Определить ΔH , ΔG и ΔS реакции $\text{Pb} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$, протекающей в гальваническом элементе при 25°C по следующим данным:

$t, ^\circ\text{C}$	$E, \text{В}$
23	0,49037
27	0,48963

Решение:

Находим температурный коэффициент ЭДС

$$\frac{dE}{dT} = \frac{0,48963 - 0,49037}{27 - 23} = -1,85 \cdot 10^{-4} \text{ В/град}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -nFE + nFT \frac{dE}{dT} = nF \left(T \frac{dE}{dT} - E \right) = \\ &= 2 \cdot 96500 [298 \cdot (-1,85 \cdot 10^{-4}) - 0,49] = \\ &= -1,05 \cdot 10^5 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Рассчитываем ЭДС при 25°C

$$E(25^\circ \text{C}) = E(23^\circ \text{C}) + 2 \frac{dE}{dT} = 0,49037 + (-1,85 \cdot 10^{-4} \cdot 2) = 0,49 \text{ В}$$

Рассчитываем изменение свободной энергии и энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot 0,49 = -9,46 \cdot 10^4 \text{ Дж} \\ \Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-1,05 \cdot 10^5 + 9,46 \cdot 10^4}{298} = -35,69 \text{ Дж/град} \end{aligned}$$

3. Зависимость ЭДС от температуры элемента, в котором протекает реакция $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$ выражается уравнением: $E = 1,4328 - 0,00119(T - 288) - 0,057 \cdot 10^{-4}(T - 288)^2$. Рассчитать ΔG , ΔS , ΔH при 303 К.

Решение:

$$\Delta G = -nFE$$

$$E = 1,4328 - 0,00119(303 - 288) - 0,057 \cdot 10^{-4}(303 - 288)^2 = 1,4137 \text{ В}$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 1,4137 = -272,8 \text{ кДж}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96500 \cdot [-0,0019 - 2 \cdot 0,057 \cdot 10^{-4}(303 - 288)] = \\ &= -399,7 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

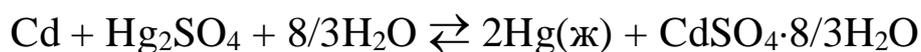
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T\Delta S = -272,8 \text{ кДж} + 303 \text{ К} \cdot 262,673 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} = \\ &= -151,7 \text{ кДж} \end{aligned}$$

4. Рассчитать максимальную работу и изменение энтальпии для гальванического элемента Вестона, если известна ЭДС этого элемента при 2-х температурах:

T, K	293	298
$E, \text{В}$	1,01830	1,01807

Решение:

В гальваническом элементе Вестона протекает химическая реакция:



Число электронов, участвующих в реакции,

$$n = 2, A_{\max} = -\Delta G$$

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot 1,0183 = -1,963 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль};$$

$$A_{\max} = 1,963 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль};$$

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right]$$

Принимая

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{1,01807 - 1,0183}{5} = -4,6 \cdot 10^{-5} \text{ В/К},$$

$$\Delta H = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot [293 \cdot (-4,6 \cdot 10^{-5}) - 1,0183] = -1,991 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить тепловой эффект реакции $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента равна 1,015 В, а ее температурный коэффициент $4,02 \cdot 10^{-4}$ В/К.

(*Ответ:* 174,7 кДж/моль).

2. В гальваническом элементе при 298 К протекает реакция $\text{Cd} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$. Рассчитать изменение энтропии в реакции, если $E^\circ = 0,6753$ В, $\Delta H_{f,298}^0(\text{AgCl}) = -126,9$ кДж/моль; $\Delta H_{f,298}^0(\text{CdCl}_2) = -389,7$ кДж/моль.

(*Ответ:* $-0,893$ Дж/(моль·К)).

3. ЭДС элемента $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HBr} | \text{AgBr} | \text{Ag}$ в широком интервале температур описывается уравнением:

$$E^\circ(\text{В}) = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$

Рассчитать ΔG° , ΔH° , ΔS° реакции в элементе при 25°C .

(Ответ: $\Delta G^\circ = -6,88$ кДж/моль, $\Delta H^\circ = -21,2$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -48,1$ Дж/(моль·К)).

4. В гальваническом элементе обратимо протекает реакция



Рассчитать ΔH и ΔS реакции, если ЭДС элемента равна 1,0960 В при 273 К и 1,0964 В при 276 К.

(Ответ: $\Delta H = -209,7$ кДж/моль, $\Delta S = 6,4$ Дж/(моль·К)).

5. Рассчитать константу равновесия реакции



если при 25°C и $\text{pH} = 7$ стандартные электродные потенциалы полуэлементов равны: $E^\circ(\text{NADH}, \text{NAD}^+, \text{H}^+) = -0,32$ В; $E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = 0,82$ В.

(Ответ: $3,6 \cdot 10^{38}$).

6. Медный электрод погружен в 0,01 М CuSO_4 , а таллиевый – в 0,01М Tl_2SO_4 . Вычислить ЭДС гальванического элемента, составленного из указанных электродов, при 25°C . Учесть коэффициенты активности γ_{\pm} электролитов при заданных температуре и концентрациях солей в растворах.

(Ответ: 0,9057 В).

7. ЭДС гальванического элемента $\text{Pb} | \text{PbCl}_2 || \text{HgCl}_2 | \text{Hg}$ при 298 К равна 0,5356 В. Вычислить максимальную работу, изменение энтальпии ΔH и энтропии ΔS при протекании обратимой химической реакции: $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$ в гальваническом элементе, если $dE/dT = 1,45 \cdot 10^{-4}$ В/К.

(Ответ: $A_{\text{max}} = 8,340$ кДж/моль, $\Delta H = -102,5$ кДж/моль, $\Delta S = 27,985$ Дж/(моль·К)).

МОДУЛЬ 4

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И КАТАЛИЗ

1.7. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучение кинетики и механизма протекания химических и биохимических реакций является важной частью такой фармацевтической отрасли, как синтез и технология производства лекарственных средств. Выяснение влияния различных факторов на скорость реакции необходимо для повышения выхода синтезируемых препаратов, а также замедления, либо исключения побочных реакций.

Кинетические методы применяют в фармакокинетике – науке о процессах, действия лекарственной формы в организме, к которым относят высвобождение лекарственного вещества из готовой формы, растворение, всасывание из пищеварительного тракта, метаболизм и экскреция из организма.

С помощью уравнений формальной кинетики методом "ускоренного старения" определяют сроки годности лекарственных препаратов при их хранении для обеспечения соответствия показателей качества продукции требованиям нормативной документации.

Многие реакции синтеза лекарственных веществ, также подавляющее большинство метаболических процессов превращения лекарственных веществ в организме в норме и патологии являются каталитическими, поэтому важно понимать механизм действия катализаторов и биологическую роль ферментов.

1.7.1. Скорость реакции

Основные уравнения

Скорость реакции

Скорость реакции $v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$ – это скорость изменения во времени концентрации реагента реакции

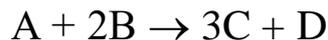
$$v = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (246)$$

или концентрации продукта реакции

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (247)$$

где v – скорость реакции, моль/(л·с); размерность скорости химической реакции может быть и другой, например моль/(л·мин) или моль/(л·ч), в зависимости от размерностей величин в правой части уравнения для расчета скорости; ν_i – стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции перед реагентом или продуктом "i"; c_i – концентрация реагента или продукта "i", моль/л; t – время, с.

Например, для реакции



скорость реакции по реагенту А, равна

$$v = -\frac{dc_A}{dt} \quad (248)$$

скорость реакции, рассчитанная по реагенту В, равна

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt} \quad (249)$$

скорость реакции по продукту С, равна

$$v = \frac{1}{3} \frac{dc_C}{dt} \quad (250)$$

а скорость реакции, рассчитанная по продукту D, равна

$$v = \frac{dc_D}{dt} \quad (251)$$

Скорость химической реакции всегда положительна или равна нулю.

Расчет скорости реакции по экспериментальным данным, заданным в виде таблицы

Если экспериментальные данные для реакции



даны в виде таблицы

№	t , с	c_A , ммоль/л
1	t_1	$c_{A,1}$
2	t_2	$c_{A,2}$
3	t_3	$c_{A,3}$
4

то по любым двум ближайшим парам значений t и c_A можно рассчитать значения *средней скорости* (на этом интервале времени) реакции по формуле

$$v_i = - \frac{c_{A,i+1} - c_{A,i}}{t_{i+1} - t_i} \quad (252)$$

Рассчитанные таким образом значения средней скорости относятся к средним точкам каждого интервала времени

$$t_i = \frac{t_{i+1} + t_i}{2} \quad (253)$$

Расчет скорости реакции по экспериментальным данным, заданным в виде графика

Если эти же экспериментальные данные приведены в виде графика (рис. 55), то по графику могут быть рассчитаны значения скорости (мгновенной, истинной) химической реакции. Для этого строят касательные к графику зависимости в выбранных точках (эти точки могут не совпадать с экспериментальными точками) и определяют коэффициенты наклона касательных.

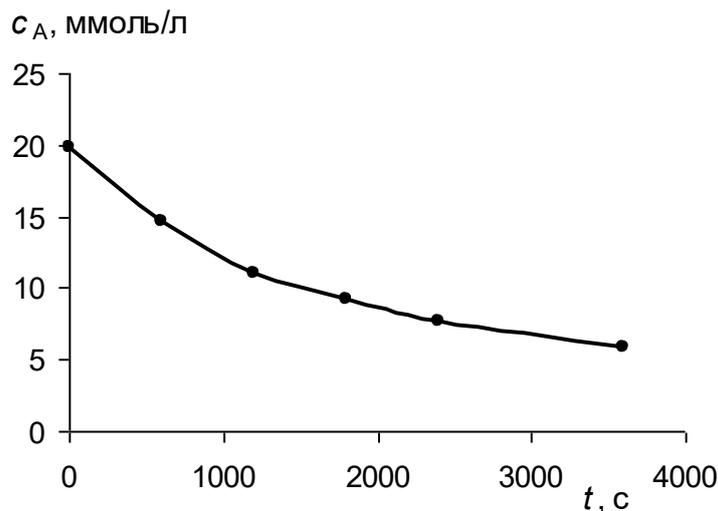


Рис. 55. Расчет скорости по графику

Коэффициент наклона касательной рассчитывают по паре точек, лежащих на касательной, по такой же формуле, как и в предыдущем случае при расчете средней скорости по таблице

$$v_i = - \frac{c_{A,i+1} - c_{A,i}}{t_{i+1} - t_i} \quad (254)$$

Значение коэффициента наклона касательной равно скорости в точке касания. В результате такого расчета получают график зависимости скорости химической реакции от времени.

Точки на таком графике лежат с большим разбросом относительно линии, соответствующей точным значениям средней скорости, чем точки на предыдущем графике зависимости "с – t". Такое возрастание ошибок происходит всегда при нахождении производных по таблице или по графику.

Примеры решения задач

1. При температуре 298 К изучалась кинетика химической реакции. Была получена зависимость концентрации исходного вещества от времени. Рассчитать, пользуясь таблицей, зависимость средней скорости этой химической реакции от времени.

№	t, c	$c_A, \text{ммоль/л}$
1	0	19,80
2	600	14,70
3	1200	11,04
4	1800	9,15
5	2400	7,72
6	3600	5,88

Решение:

Среднюю скорость рассчитываем по уравнению (252), среднее время, к которому относится рассчитанное значение средней скорости – по уравнению (253). Используя данные в строках 1 и 2 таблицы, получим

$$v_1 = -\frac{14,70 - 19,80}{600 - 0} = 0,00850 (\text{ммоль}/(\text{л} \cdot \text{с}))$$

$$t_1 = \frac{600 + 0}{2} = 300 (\text{с})$$

Далее проводим аналогичный расчет по строкам 2 и 3

$$v_1 = -\frac{11,04 - 14,70}{1200 - 600} = 0,00610 (\text{ммоль}/(\text{л} \cdot \text{с}))$$

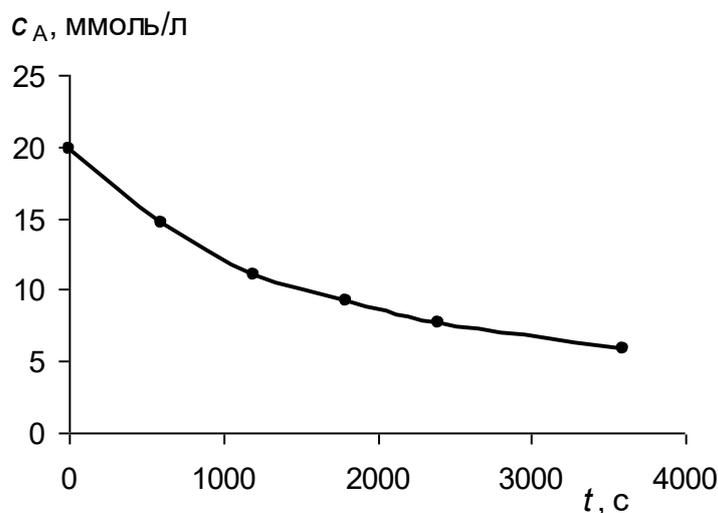
$$t_1 = \frac{1200 + 600}{2} = 900 (\text{с})$$

и так далее. Результатом такого расчета является таблица

№	t, c	$v, \text{ммоль}/(\text{л} \cdot \text{с})$
1	300	0,00850
2	900	0,00610
3	1500	0,00315
4	2100	0,00238
5	3000	0,00153

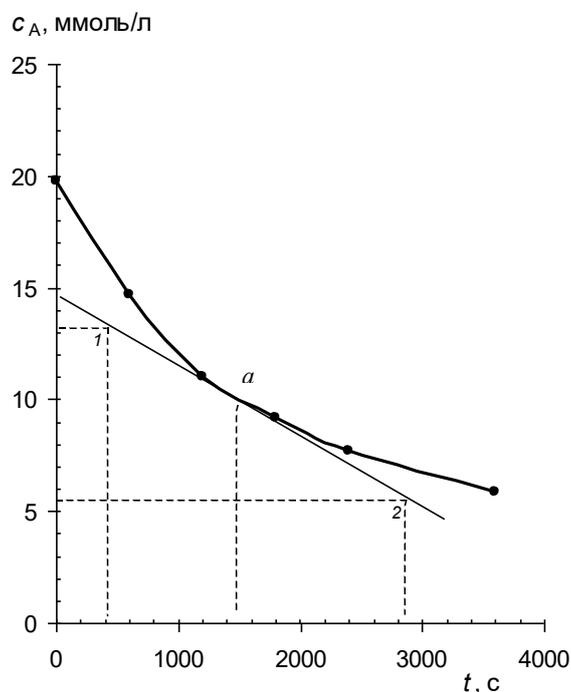
2. При температуре 298 К изучалась кинетика химической реакции. Была получена зависимость концентрации исходного вещества от времени. Рассчитать, пользуясь этим графиком, за-

зависимость скорости этой химической реакции от времени и построить соответствующий график.



Решение:

Для расчета скорости химической реакции в нескольких точках (они могут не совпадать с экспериментальными точками) строят касательные к графику зависимости " $c - t$ " и определяют коэффициенты наклона касательных.



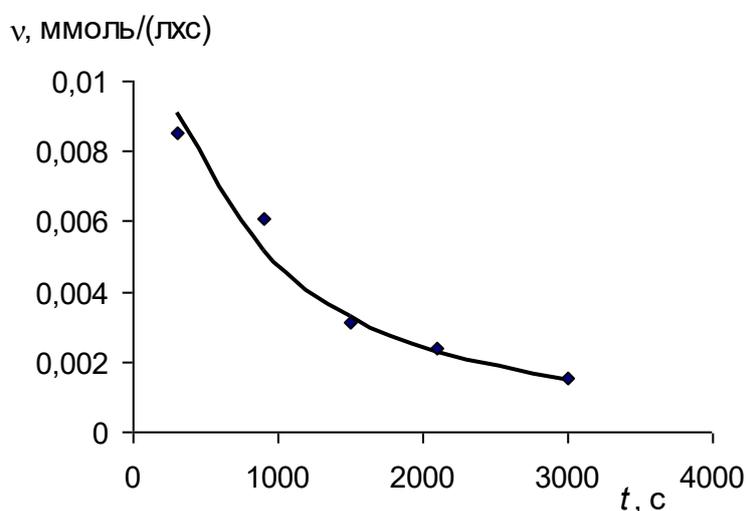
Коэффициент наклона касательной рассчитывают по паре точек, лежащих на касательной, по уравнению (254)

$$v_i = -\frac{c_{A,i+1} - c_{A,i}}{t_{i+1} - t_i}.$$

Например, коэффициент наклона касательной в точке "a" равен

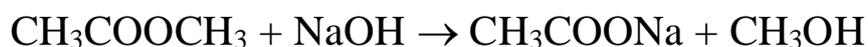
$$v_a = -\frac{c_{A,2} - c_{A,1}}{t_2 - t_1} = -\frac{5,4 - 13,2}{2850 - 400} = 0,00318 \text{ (ммоль/(л·с))}.$$

Это и есть значение скорости химической реакции в момент времени 1450 с. В результате продолжения такого расчета для остальных выбранных точек получают график зависимости скорости химической реакции от времени



Задачи для самостоятельного решения

1. Реакция омыления метилацетата гидроксидом натрия при 298 К протекает по уравнению



Для этой реакции при 298 К получена зависимость концентрации гидроксида натрия от времени

№	t, мин	c _{NaOH} , моль/л
1	0	0,01000
2	3,00	0,00740
3	5,00	0,00634
4	7,00	0,00550
5	10,0	0,00464
6	15,0	0,00363
7	25,0	0,00254

Рассчитать, пользуясь таблицей, зависимость средней скорости этой химической реакции от времени.

2. Построить, пользуясь таблицей, приведенной в предыдущей задаче, график зависимости концентрации гидроксида натрия от времени. Рассчитать графическим методом зависимость скорости этой химической реакции от времени и построить соответствующий график.

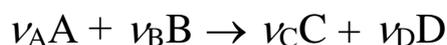
1.7.2. Формальная кинетика необратимых реакций нулевого, первого, второго порядков

Основные уравнения

Основной постулат химической кинетики – закон действия масс для кинетики

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, концентрации и других факторов.

Согласно *основному постулату химической кинетики – закону действующих масс для кинетики*, скорость химической реакции



определяется выражением

$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B}, \quad (255)$$

где k – константа скорости реакции; c_A и c_B – концентрации реагирующих веществ; n_A и n_B – порядки реакции по веществам А и В.

Константа скорости химической реакции есть скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. В этом случае предыдущее уравнение упрощается

$$v = k. \quad (256)$$

Константа скорости, как и скорость, зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, но не зависит от концентрации.

Показатель степени, в которой концентрация вещества входит в уравнение закона действия масс для кинетики, называется *порядком реакции по данному веществу*. Сумма порядков по всем веществам называется *общим порядком реакции*.

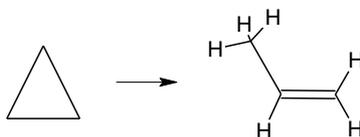
Если реакция является *элементарной реакцией* (протекает в одну стадию), то порядки по веществам n_i совпадают со стехиометрическими коэффициентами ν_i при этих веществах в уравнении реакции.

Молекулярность химической реакции

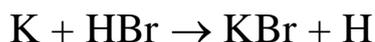
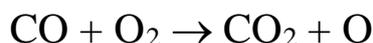
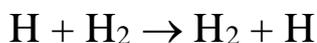
Понятие *молекулярность химической реакции* относится только к элементарной стадии (акту) реакции и определяется числом молекул (частиц), участвующих в элементарном акте реакции.

По молекулярности различают *мономолекулярные*, *бимолекулярные* и *тримолекулярные* элементарные стадии реакций.

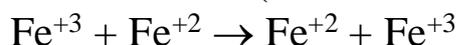
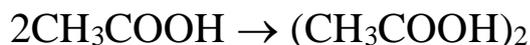
К мономолекулярным стадиям реакций типа $A \rightarrow B$ или $A \rightarrow B + C + \dots$ относятся процессы термического разложения молекул на более простые частицы, *цис-транс*-изомеризации, раскрытия циклов, рацемизации. Например, раскрытие цикла



Бимолекулярными называются стадии реакции типа $A + B \rightarrow C$ или $2A \rightarrow B$. Примерами таких реакций являются реакции, протекающие в газовой фазе

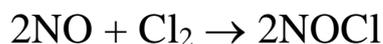
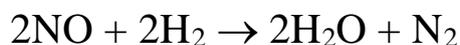


а также в растворах



Тримолекулярные реакции $A + 2B \rightarrow C$ или $3A \rightarrow B$ встречаются редко, так как одновременная встреча трех частиц в эле-

ментарном акте химического превращения маловероятна. Примерами таких реакций в газовой фазе являются реакции с участием оксида азота (II)



Четырехмолекулярные элементарные стадии реакций в действительности не встречаются, так как одновременная встреча четырех частиц – событие очень маловероятное; в этом случае преобладают процессы, сопровождающиеся двойными и тройными столкновениями.

Если реакция является элементарной, то для нее понятия "порядок" и "молекулярность" совпадают.

Реакция нулевого порядка

Кинетическое уравнение для *реакции нулевого порядка* в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dc}{dt} = k, \quad (257)$$

в интегральной:

$$c = c_0 - kt. \quad (258)$$

где k – константа скорости реакции нулевого порядка, моль/(л·с); c_0 – концентрация исходного вещества в начальный момент времени ($t = 0$), моль/л; c – текущая концентрация исходного вещества в момент времени t , моль/л; t – время, прошедшее от момента начала реакции, с.

Это уравнение линейно относительно переменных c и t . В другой форме это уравнение имеет вид:

$$k = \frac{1}{t}(c_0 - c). \quad (259)$$

В этой форме его удобно применять для расчета константы скорости, если известна концентрация c реагента в момент времени t .

Время полуреакции (*период полупревращения*) $t_{1/2}$ – время за которое концентрация исходного вещества уменьшается в 2 раза – равно:

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}. \quad (260)$$

Период полупревращения для реакции нулевого порядка прямо пропорционален начальной концентрации реагента. Чем больше начальная концентрация, тем за больше время израсходуется ее половина.

Реакция первого порядка

Кинетическое уравнение для *реакции первого порядка* в дифференциальной форме имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc, \quad (261)$$

в интегральной:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (262)$$

или

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad (263)$$

где k – константа скорости реакции первого порядка, $1/c$; c_0 – концентрация исходного вещества в начальный момент времени ($t = 0$), моль/л; c – текущая концентрация исходного вещества в момент времени t , моль/л; t – время, прошедшее от момента начала реакции, с.

Это уравнение линейно относительно переменных $\ln c$ и t . В другой форме это уравнение имеет вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (264)$$

В этой форме его удобно применять для расчета константы скорости, если известна концентрация c реагента в момент времени t .

Время полуреакции $t_{1/2}$ для реакции первого порядка равно:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (265)$$

Период полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации реагента.

Реакция второго порядка

Кинетическое уравнение для *реакции второго порядка*, с простейшей кинетической схемой, когда в реакции участвует только один реагент



в дифференциальной форме имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2, \quad (266)$$

в интегральной:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt, \quad (267)$$

где k – константа скорости реакции второго порядка, л/(моль·с); c_0 – концентрация исходного вещества в начальный момент времени ($t = 0$), моль/л; c – текущая концентрация исходного вещества в момент времени t , моль/л; t – время, прошедшее от момента начала реакции, с.

Это уравнение линейно относительно переменных $1/c$ и t . В другой форме это уравнение имеет вид:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right). \quad (268)$$

В этой форме его удобно применять для расчета константы скорости, если известна концентрация c реагента в момент времени t .

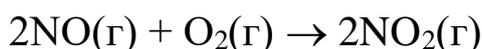
Время полуреакции $t_{1/2}$ для реакции второго порядка равно:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (269)$$

Период полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации реагента. Чем больше начальная концентрация, тем за меньше время израсходуется ее половина.

Примеры решения задач

1. Реакция взаимодействия оксида азота с кислородом



является реакцией 3-го порядка. Как изменится скорость этой реакции, если концентрацию оксида азота (II) увеличить в 2,00 раза, а концентрацию кислорода – в 3,00 раза?

Решение:

Для решения воспользуемся уравнением (255)

$$v = kc_{\text{A}}^{n_{\text{A}}}c_{\text{B}}^{n_{\text{B}}},$$

$$v = kc_{\text{NO}}^2c_{\text{O}_2}.$$

Для упрощения вида уравнения введем обозначения

$$x = c_{\text{NO}} \text{ и } y = c_{\text{O}_2},$$

тогда до увеличения концентраций скорость равна

$$v_1 = kx^2y,$$

а после увеличения

$$v_2 = k(2x)^2(3y).$$

После изменения концентраций скорость увеличилась в

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k(2x)^2(3y)}{kx^2y} = 2^2 \cdot 3 = 12,0 \text{ раз}$$

по сравнению с исходной.

2. Реакция второго порядка



при большом избытке воды подчиняется кинетике первого порядка по уксусному ангидриду. Константа скорости этой реакции при 15°C равна 0,0454 мин⁻¹. Исходная концентрация уксусного ангидрида равна 0,100 М. Чему будет равна скорость реакции в тот момент, когда концентрация уксусной кислоты станет равной 0,0200 моль/л?

Решение:

Так как исходный раствор является разбавленным, то концентрация воды в нем мало отличается от концентрации воды в чистой воде

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ г/л}}{18,02 \text{ г/моль}} = 55,5 \text{ моль/л}$$

и остается практически постоянной в процессе протекания реакции.

Для расчета скорости реакции воспользуемся уравнением (255):

$$v = kc_{\text{A}}^{n_{\text{A}}}c_{\text{B}}^{n_{\text{B}}}, \quad v = k'c_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Так как концентрация воды постоянна, то, ее можно включить в константу скорости:

$$v = kc_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}}.$$

Из стехиометрических коэффициентов химической реакции гидролиза уксусного ангидрида следует, что если концентрация уксусной кислоты стала равной 0,0200 моль/л, то уксусного ангидрида разложилось в два раза меньше, то есть 0,0100 моль/л, тогда концентрация оставшегося уксусного ангидрида равна

$$c_{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} = 0,100 - 0,0100 = 0,090 \text{ (моль/л)}$$

Подставляя ее и значение константы скорости в последнее уравнение, получим

$$v = 0,0454 \cdot 0,090 = 0,00409 \text{ (моль/(л \cdot с))}.$$

3. Превращение перекиси бензоила в этиловый эфир бензойной кислоты (реакция первого порядка) при 333 К прошло за 10,0 мин на 75,0%. Вычислить константу скорости этой реакции и период полураспада.

Решение:

Для расчета применим уравнения (264) и (265):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Так как реакция прошла на 75,0%, то перекиси бензоила осталось $100\% - 75,0\% = 25,0\%$, то есть ее концентрация уменьшилась от исходной c_0 до $0,25c_0$. Рассчитаем константу скорости k и время полупревращения $t_{1/2}$

$$k = \frac{1}{10} \ln \frac{c_0}{0,25c_0} = \frac{\ln 4}{10} = 0,1386 \approx 0,139 \text{ (мин)},$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,1386} = 5,00 \text{ (мин)}.$$

4. Скорость реакции второго порядка $A + B \rightarrow \dots$ (порядки реакции по веществу А и В равны единице) равна $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2}$ и другого $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Рассчитайте константу скорости в мл/(моль·с).

Решение:

Для решения применим уравнение (255):

$$v = kc_A^{n_A} c_B^{n_B}, \quad v = kc_A c_B, \quad k = \frac{v}{c_A c_B},$$

$$k = \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 2,5 \cdot 10^{-1}} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ (л/(моль·с))}.$$

5. Разложение N_2O_5 является реакцией первого порядка. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна $0,00200 \text{ мин}^{-1}$. Рассчитать сколько процентов N_2O_5 разложится за 2,00 ч.

Решение:

Для расчета концентрации N_2O_5 через 2 ч после начала реакции (c) применим уравнение (264)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad c = c_0 e^{-kt},$$
$$c = c_0 e^{-kt} = c_0 \exp(-0,002 \cdot 2 \cdot 60) = 0,7866c_0.$$

Концентрация разложившегося N_2O_5 равна:

$$c_{\text{разлож}} = c_0 - c = c_0 - 0,7866c_0 = 0,2134c_0.$$

Разложилось N_2O_5 в процентах:

$$\alpha = \frac{0,2134c_0}{c_0} \cdot 100\% = 21,3\%.$$

6. Реакция разложения пероксида водорода в присутствии катализатора в водном растворе протекает как реакция первого порядка. Период полупревращения H_2O_2 в данных условиях равен 15,86 мин. Определить время разложения 99,0% H_2O_2 .

Решение:

Для решения воспользуемся уравнениями (265) и (264):

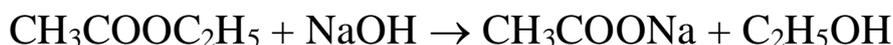
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$
$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,6932}{15,86} = 0,04370(\text{мин}^{-1}),$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_0 - x};$$

где x – концентрация разложившегося пероксида водорода,
 $x = c_0 - c$; $c = c_0 - x$; $c = c_0 - 0,99c_0 = 0,01c_0$.

$$t = \frac{1}{0,0437} \ln \frac{c_0}{0,01c_0} = 105(\text{мин}).$$

7. Константа скорости омыления этилового эфира уксусной кислоты едким натром



при 10°C равна 2,38 л/(моль·мин). Определить время омыления 90,0% этого эфира при смешении 1,00 л 0,0500 М раствора эфира с 1,00 л 0,0500 М NaOH (реакция второго порядка).

Решение:

Так как это реакция второго порядка и исходные концентрации реагентов равны, то применим уравнение (268) для реакции второго порядка

$$2A \rightarrow \dots$$
$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

Так как общий объем смеси 2,00 л – в два раза больше, чем исходный объем раствора каждого реагента, то концентрация реагентов из-за разбавления уменьшится в 2,00 раза

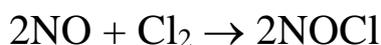
$$c_0 = 0,05/2 = 0,025 \text{ (М)},$$

$$c = c_0 - 0,9c_0 = 0,1c_0 = 0,1 \cdot 0,025 = 0,0025 \text{ (М)},$$

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{2,38} \left(\frac{1}{0,0025} - \frac{1}{0,025} \right) = \frac{360}{2,38} = 151 \text{ (мин)} .$$

Задачи для самостоятельного решения

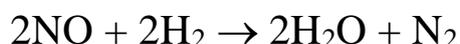
1. Как изменится скорость прямой реакции



при уменьшении концентрации NO в 4,00 раза, и увеличении концентрации Cl₂ в 2,00 раза?

(*Ответ:* уменьшится в 8 раз)

2. В реакторе, объем которого равен 2,00 л в газовой фазе, содержащей 1,00 моль NO и 2,00 моль H₂, протекает реакция по уравнению



Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции после того, как прореагирует 0,600 моль NO?

(*Ответ:* уменьшится в 12,75 раза)

3. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению



Концентрация А равна 1,50 моль/л, а В – 3,00 моль/л. Константа скорости реакции равна 0,400 л²/(моль²·с). Найти скорость этой реакции в начальный момент времени и в момент, когда прореагирует 75,0% вещества А.

(*Ответ:* 5,4 моль/(л·с); 0,084 моль/(л·с))

4. Превращение органического вещества (реакция первого порядка) при 60°С прошло за 10,0 мин на 75,2%. Вычислить константу скорости реакции.

(*Ответ:* 0,139 мин⁻¹)

5. Раствор этилацетата при концентрации 0,0100 моль/л и температуре 293 К омыляется 0,0100 М раствором NaOH в течение 23,0 мин. на 10,0% (реакция 2-го порядка). Как изменится это время, если уменьшить концентрацию реагирующих веществ в 10,0 раз?

(*Ответ:* увеличится в 10 раз)

6. Бимолекулярная реакция $A + B \rightarrow \dots$, для которой начальные концентрации А и В равны, протекает за 10,0 мин на 25,0%. Сколько времени потребуется для того, чтобы реакция прошла на 50,0% при той же температуре?

(*Ответ:* 30 мин)

1.7.3. Методы определения порядков и констант скоростей реакций

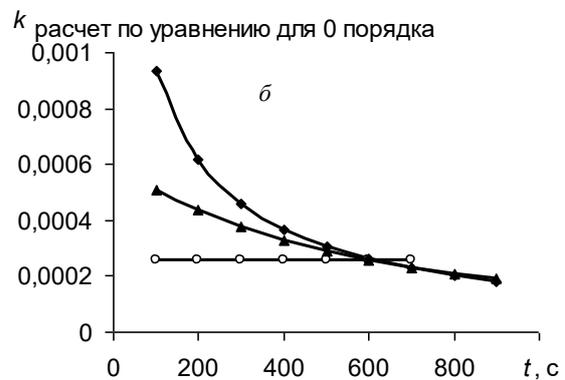
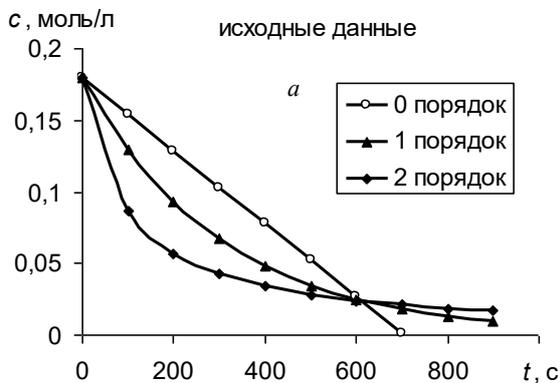
Основные уравнения

Для определения порядка реакций используют две группы методов: *интегральные методы* и *дифференциальные методы*.

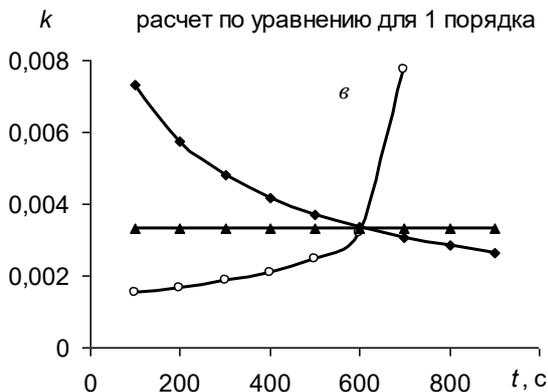
Интегральные методы

Метод подстановки

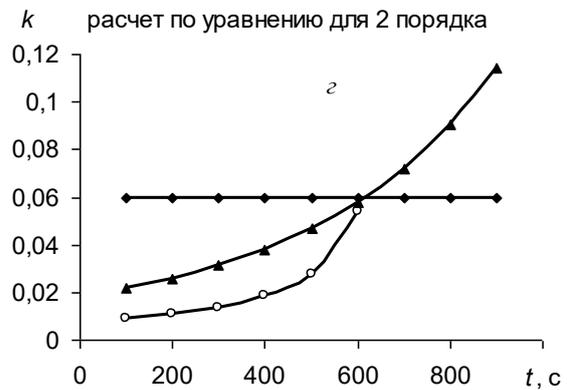
Метод подстановки заключается в экспериментальном определении концентрации исходного вещества в различные моменты времени от начала реакции (рис. а). Затем эти данные используются для расчета значений констант скорости по уравнениям нулевого (259) (рис. б), первого (264) (рис. в) и второго (268) (рис. г) порядков.



$$k = \frac{1}{t}(c_0 - c)$$



$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$



$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

Так на рисунке а приведены примеры зависимостей концентрации реагентов, вступающих в реакции 0-го, 1-го и 2-го порядков. В этих трех случаях начальные концентрации реагентов взяты одними и теми же (0,18 моль/л), а константы скорости реакций различны.

Анализируя полученные зависимости, выясняют, по какому уравнению расчет константы скорости дает практически постоянную величину константы с небольшими случайными отклонениями разных знаков. Этому порядку и подчиняется исследуемая реакция.

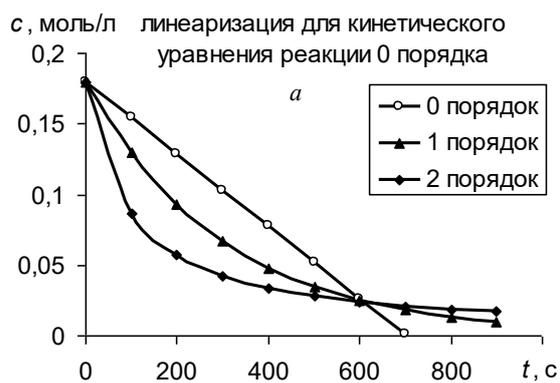
Так, например, на рисунке б (расчет проводился по уравнению (259) для кинетики реакции 0-го порядка) постоянна величина константы только для реакции такого же – 0-го порядка, а константы реакций других порядков непостоянны. Таким образом, рис. б позволяет распознать реакцию 0-го порядка. Аналогично рис. в позволяет распознать реакцию 1-го порядка, а рис. г – реакцию 2-го порядка.

Значение константы скорости находят или из графика или усреднением значений в таблице.

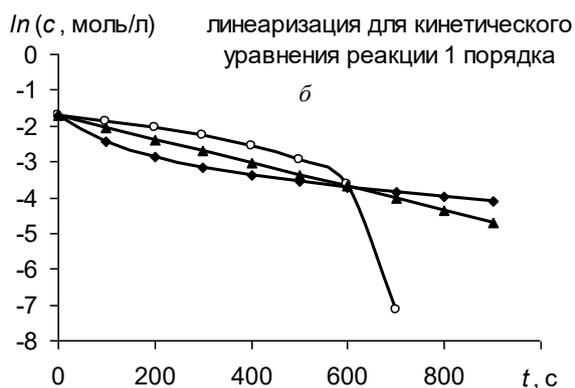
Графический метод

В соответствии с *графическим методом*, измерив концентрации исходного вещества в различные моменты времени от начала реакции, строят графики зависимостей " $c - t$ ", " $\ln c - t$ ", " $1/c - t$ ", в которых линейризуются кинетические уравнения (258), (262) и (267) реакций 0-го, 1-го и 2-го порядков соответственно. Если на одном из этих графиков зависимость для изучаемой реакции является прямолинейной, то это означает, что порядок изучаемой реакции совпадает с тем, для которого выведено соответствующее уравнение (258), (262) или (267).

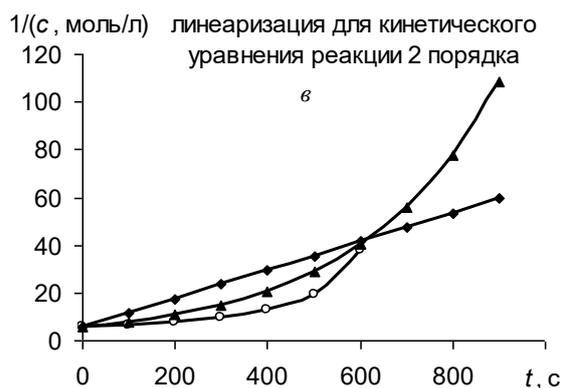
Так, например, в координатах рисунка а линейна именно зависимость для реакции 0-го порядка, в координатах рисунка б – зависимость для реакции 1-го порядка, в координатах рисунка в – зависимость для реакции 2-го порядка.



$$c = c_0 - kt$$



$$\ln c = \ln c_0 - kt$$



$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Значение константы скорости реакции равно угловому коэффициенту прямой.

Определение порядка реакции по периоду полупревращения

В методе определения порядка реакции по периоду полупревращения используют различный характер зависимости $t_{1/2}$ от начальной концентрации реагента. Для реакций нулевого порядка $t_{1/2}$ прямо пропорционально начальной концентрации реагента (уравнение (260)), для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества (уравнение (265)), для реакций второго порядка – обратно пропорционально начальной концентрации (уравнение (269)).

Реакция 0-го порядка	
$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$	
c_0, M	$t_{1/2}, c$
0,1	35,2
0,2	70,0
0,4	141

Реакция 1-го порядка	
$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	
c_0, M	$t_{1/2}, c$
0,05	14,5
0,15	14,6
0,25	14,3

Реакция 2-го порядка	
$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	
c_0, M	$t_{1/2}, c$
0,2	119
0,4	62
0,6	41

Для определения порядка изучаемой реакции необходимо экспериментально определить время полупревращения для нескольких начальных концентраций реагентов и установить, какая зависимость существует между ними. Для этого вначале анализируют экспериментальные данные в таблице, а затем, если зави-

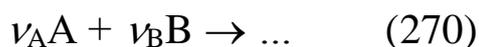
симось между временем полупревращения и начальной концентрацией есть, строят в соответствующих координатах график, подтверждающий вид этой зависимости.

Значение константы скорости реакции находят по наклону прямой в соответствующих координатах используя или уравнение (260) (кинетика 0-го порядка), или (269) (кинетика 2-го порядка) или усреднением значений $t_{1/2}$ и расчетом константы по уравнению (265), если исследуемая реакция подчиняется кинетике 1-го порядка.

Дифференциальные методы

Метод Вант-Гоффа

Дифференциальный метод, предложенный Вант-Гоффом, заключается в следующем. Пусть изучается кинетика химической реакции



Если начальная концентрация реагента В значительно больше начальной концентрации реагента А, то концентрация В в процессе протекания реакции изменяется незначительно и может быть принята постоянной (*метод избытка реагента*). Тогда кинетическое уравнение:

$$v = k^* c_A^{n_A} c_B^{n_B} \quad (271)$$

упрощается

$$v = k c_A^{n_A}, \quad (272)$$

где $k = k^* c_B^{n_B}$.

Логарифмирование последнего уравнения приводит к линеаризованному уравнению:

$$\ln v = \ln k + n_A \ln c_A. \quad (273)$$

Определяя в опытах скорость реакции при различных начальных концентрациях реагирующих веществ и строя график зависимости логарифма скорости реакции от логарифма концентрации, определяют коэффициент наклона полученной прямой,

который будет равен порядку реакции по веществу, концентрация которого изменялась. Значение $\ln v$ при $\ln c_A = 0$ равно $\ln k$. Отсюда находят константу скорости химической реакции k в уравнении (272).

Этот метод можно применять в двух вариантах. В первом варианте определяют скорость реакции как производную dc/dt при разных начальных концентрациях. Проводят касательные к кривым в момент начала реакции.

Во втором варианте проводят только один опыт. Обработка кинетической кривой заключается в расчете наклонов касательных к кривой в различные моменты времени, соответствующие различным значениям концентраций реагентов.

Результаты, полученные в том и другом варианте, используются для построения зависимости логарифма скорости от концентрации реагента.

Примеры решения задач

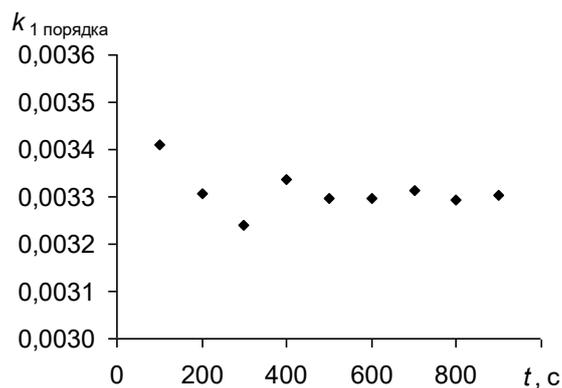
1. Определить методом подстановки порядок и константу скорости реакции $A \rightarrow \dots$ по зависимости концентрации реагента от времени, прошедшего с момента начала реакции. Температура 298 К.

№	t, c	c_A, M
1	0	0,180
2	100	0,128
3	200	0,0929
4	300	0,0681
5	400	0,0474

№	t, c	c_A, M
6	500	0,0346
7	600	0,0249
8	700	0,0177
9	800	0,0129
10	900	0,0092

Решение:

Рассчитаем константу скорости изучаемой реакции в предположении, что это реакция 0-го, 1-го и 2-го порядка по уравнениям (259), (264) и (268). Анализ рассчитанных значений констант показывает, что постоянные значения константы получаются при выборе уравнения (264) для реакции 1 порядка. Из графика видно, что ее значения случайно колеблются около некоторого среднего значения. Следовательно, исследуемая реакция имеет 1-й порядок по веществу А. Среднее значение константы скорости равно $0,00331 \text{ с}^{-1}$.



№	t, c	c_A, M	Константа для реакции		
			0 порядка	1 порядка	2 порядка
1	0	0,180	—	—	—
2	100	0,128	0,000520	0,00341	0,0226
3	200	0,0929	0,000436	0,00331	0,0260
4	300	0,0681	0,000373	0,00324	0,0304
5	400	0,0474	0,000332	0,00334	0,0389
6	500	0,0346	0,000291	0,00330	0,0467
7	600	0,0249	0,000259	0,00330	0,0577
8	700	0,0177	0,000232	0,00331	0,0728
9	800	0,0129	0,000209	0,00330	0,0900
10	900	0,0092	0,000190	0,00330	0,1146
Среднее значение константы, c^{-1}				0,00331	

2. Определить графическим методом порядок и константу скорости реакции $A \rightarrow \dots$ по зависимости концентрации реагента от времени, прошедшего с момента начала реакции. Температура 298 К.

№	t, c	c_A, M
1	0	0,180
2	100	0,0907
3	200	0,0590
4	300	0,0408
5	400	0,0328

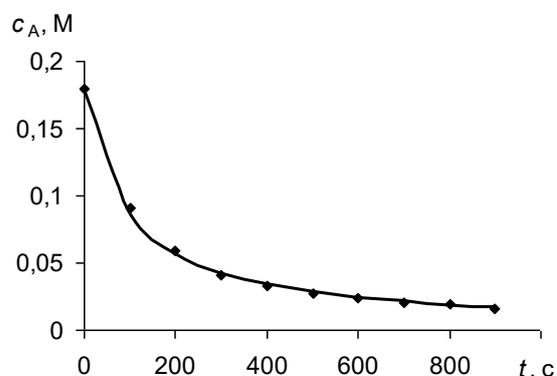
№	t, c	c_A, M
6	500	0,0273
7	600	0,0241
8	700	0,0206
9	800	0,0193
10	900	0,0162

Решение:

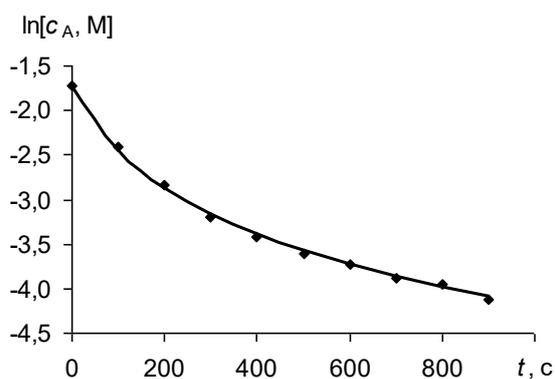
Для определения порядка реакции этим методом рассчитаем по экспериментальным данным значения $\ln c$, $1/c$ и построим графики зависимостей " $c - t$ ", " $\ln c - t$ ", " $1/c - t$ ", в которых linearизуются кинетические уравнения (258), (262) и (267) реакций 0-го, 1-го и 2-го порядков соответственно.

№	t, c	c_A, M	$\ln [c, M]$	$1/c, M^{-1}$
1	0	0,180	-1,715	5,56
2	100	0,0907	-2,400	11,0
3	200	0,0590	-2,830	16,9
4	300	0,0408	-3,199	24,5
5	400	0,0328	-3,417	30,5
6	500	0,0273	-3,601	36,6
7	600	0,0241	-3,726	41,5
8	700	0,0206	-3,882	48,5
9	800	0,0193	-3,948	51,8
10	900	0,0162	-4,123	61,7

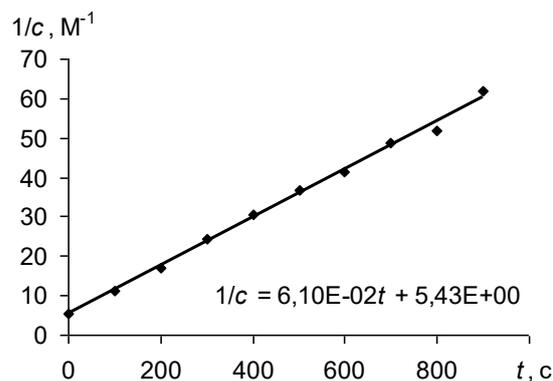
Зависимость для изучаемой реакции является прямолинейной, если использовать уравнение (267), выведенное для кинетики 2-го порядка. Следовательно, изучаемая реакция является реакцией второго порядка по реагенту А.



$$c = c_0 - kt$$



$$\ln c = \ln c_0 - kt$$



$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Константа скорости реакции в соответствии с уравнением (267) равна коэффициенту наклона $6,10 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) в уравнении прямой, которое найдено методом наименьших квадратов.

3. Определить порядок и константу скорости реакции $A \rightarrow \dots$ по времени полупревращения, используя экспериментальные данные, полученные при 298 К

c_{0A}, M	$t_{1/2}, c$
0,0317	26,9
0,0528	44,8
0,0916	81,5
0,134	115
0,294	264
0,403	335

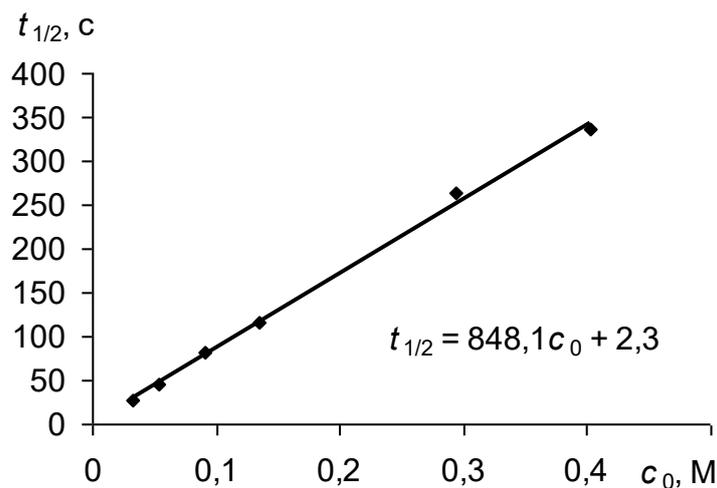
Решение:

Анализ экспериментальной зависимости времени полупревращения от начальной концентрации реагента А (таблица) позволяет из уравнений (260), (265) и (269)

$$t_{1/2} = \frac{c_0}{2k}, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad t_{1/2} = \frac{1}{kc_0},$$

сразу отбросить второе (так как в соответствии с этим уравнением время полупревращения должно быть постоянным, а, судя по таблице, оно не постоянно) и третье уравнение (так как в соответствии с этим уравнением время полупревращения должно уменьшаться с увеличением начальной концентрации реагента, а оно увеличивается).

Остается первое уравнение, выведенное для кинетики 0-го порядка, однако необходимо проверить, действительно ли время полупревращения реагента А, найденное в эксперименте, прямо пропорционально начальной концентрации реагента. Для этого построим график зависимости в координатах " $t_{1/2} - c_0$ ". Если в этих координатах зависимость будет иметь вид прямой, проходящей через начало координат, как и график уравнения (260), то это будет являться подтверждением того, что исследуемая реакция является реакцией 0-го порядка.



Прямолинейность графика и малая величина отрезка, отсекаемого на оси ординат при $t_{1/2} = 0$ (2,3), подтверждают вывод о том, что исследуемая реакция имеет 0-ой порядок по реагенту А.

Константу скорости реакции находят из уравнения (260), которое, если выделить коэффициент перед начальной концентрацией, примет вид:

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k} c_0.$$

Расчет коэффициентов прямой ($t_{1/2} = 848,1c_0 + 2,3$), выполненный по методу наименьших квадратов, приводит к ненулевому значению ординаты при $c_0 = 0$ ($t_{1/2} = 2,3$). Этим отличием от нуля, которое возникает из-за ошибок, допущенных в эксперименте в определении времени и концентраций, в нашем случае можно пренебречь, так как ошибка в определении этого коэффициента прямой больше самого значения коэффициента (подробности расчета здесь не приводим).

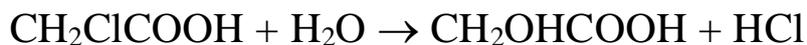
Таким образом

$$\frac{1}{2k} = 848,1$$

и значение константы скорости равно

$$k = \frac{1}{2 \cdot 848,1} = 0,000590 = 5,90 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/(л} \cdot \text{с))}.$$

4. Монохлоруксусная кислота при температуре 298 К гидролизуется (вода в большом избытке)



Были проведены четыре эксперимента, в которых измерялась концентрация монохлоруксусной кислоты от времени (начальная концентрация кислоты была различна)

t , мин	0	200	600	780
c_1 , М	0,129	0,119	0,101	0,0925
c_2 , М	0,0867	0,0787	0,0669	0,0616
c_3 , М	0,0508	0,0466	0,0396	0,0363
c_4 , М	0,0259	0,0237	0,0200	0,0186

Методом Вант-Гоффа определить порядок реакции и рассчитать кажущуюся константу скорости реакции.

Решение:

Так как вода взята в большом избытке, то можно применить метод Вант-Гоффа. Скорость реакции равна (А – монохлоруксусная кислота)

$$v = kc_{\text{A}}^{n_{\text{A}}}$$

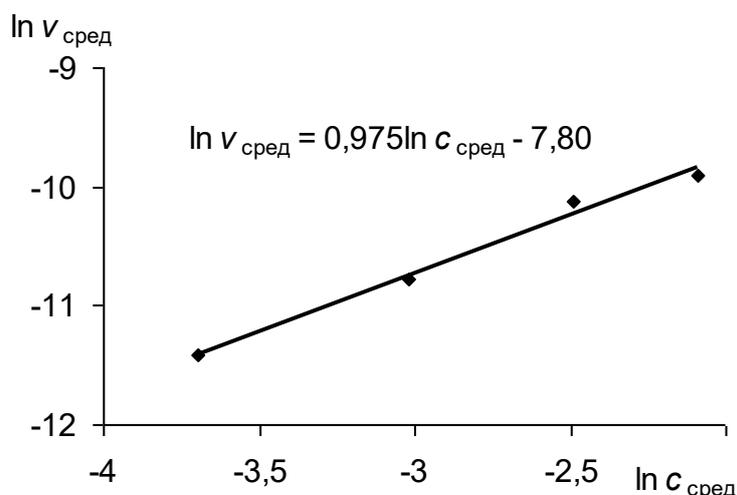
По первым двум колонкам таблицы рассчитаем значения средних скоростей реакции (уравнение (252)) и соответствующие им средние значения концентраций (уравнение (253)), а также их натуральные логарифмы (в точных расчетах используют средние значения концентраций по времени; в ориентировочных эту величину можно заменить средней по концентрации).

$c_{\text{сред}}$	$v_{\text{сред}}$	$\ln c_{\text{сред}}$	$\ln v_{\text{сред}}$
0,124	0,0000500	-2,087	-9,903
0,0827	0,0000400	-2,493	-10,127
0,0487	0,0000210	-3,022	-10,771
0,0248	0,0000110	-3,697	-11,418

Для нахождения порядка и константы скорости реакции по коэффициентам уравнения (273) строим график в координатах " $\ln v - \ln c_A$ ".

Угловым коэффициентом уравнения рассчитанный по графику (рисунок) близок к 1; из этого следует, что порядок реакции по монохлоруксусной кислоте близок к 1, а кажущаяся константа скорости в уравнении (272) равна

$$k = \exp(-7,80) = 4,10 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$



Задачи для самостоятельного решения

1. Определить методом подстановки порядок и константу скорости реакции $A \rightarrow \dots$ по зависимости концентрации реагента от времени, прошедшего с момента начала реакции. Температура 298 К.

№	$t, \text{ с}$	$c_A, \text{ М}$
1	0	0,180
2	100	0,0876
3	200	0,0567
4	300	0,0422
5	400	0,0338

№	$t, \text{ с}$	$c_A, \text{ М}$
6	500	0,0291
7	600	0,0228
8	700	0,0217
9	800	0,0190
10	900	0,0164

(Ответ: второй порядок; 0,0598 л/(моль·с))

2. Определить графическим методом порядок и константу скорости реакции $A \rightarrow \dots$ по зависимости концентрации реагента

от времени, прошедшего с момента начала реакции. Температура 298 К.

№	t, c	c_A, M	№	t, c	c_A, M
1	0	0,180	6	500	0,0344
2	100	0,129	7	600	0,0260
3	200	0,0932	8	700	0,0186
4	300	0,0661	9	800	0,0124
5	400	0,0460	10	900	0,0089

(Ответ: первый порядок; $0,00334 c^{-1}$)

3. Определить порядок и константу скорости реакции $A \rightarrow \dots$ по времени полупревращения, используя экспериментальные данные, полученные при 298 К

c_{0A}, M	$t_{1/2}, c$
0,0080	2242
0,0113	1459
0,0186	907
0,0355	491
0,0471	361
0,0664	258

(Ответ: второй порядок; $0,0557 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$)

4. Изучалась реакция



В результате анализа были получены следующие результаты

$t, \text{ мин}$	0	5	10	25
$[\text{CuSO}_4], M$	0	0,010	0,020	0,048

Исходная концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ была равна 0,219 М. Определить порядок и константу скорости реакции методом Вант-Гоффа.

(Ответ: первый порядок; $4,178 \cdot 10^{-3} c^{-1}$)

5. При изучении кинетики дезаминирования L-β-метиласпартата с помощью фермента β-метиласпартазы измеряли поглощение ультрафиолетового излучения при 240 нм. Величина поглощения пропорциональна концентрации мезаконата – продукта, содержащего двойную связь. В эксперименте получили следующие данные

№	Концентрация L-β-метиласпартата, моль/л	Время опыта Δt, с	Величина поглощения ΔA ₂₄₀
1	0,01	110	0,605
2	0,02	90	0,497
3	0,05	100	0,548
4	0,10	120	0,660

Определить порядок реакции дезаминирования по L-β-метиласпартату.

(Ответ: нулевой порядок)

1.7.4. Зависимость скорости реакции от температуры

Основные уравнения

Правило Вант-Гоффа

Приближенно зависимость константы скорости от температуры выражает *правило Вант-Гоффа*, согласно которому повышение температуры на 10°C (или, что то же самое, на 10 К) увеличивает константу скорости реакции в 2–4 раза:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (274)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости химической реакции при температурах T_1 и T_2 ; γ – *температурный коэффициент скорости реакции*, обычно равный 2–4.

$$\text{При } T_2 - T_1 = 10: \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$$

Это правило применимо для реакций, протекающих с небольшой скоростью при комнатных условиях, и не выполняется в широких температурных диапазонах и при высоких температурах, когда температурный коэффициент скорости γ становится переменной величиной.

Уравнение Аррениуса

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры выражает *уравнение Аррениуса*:

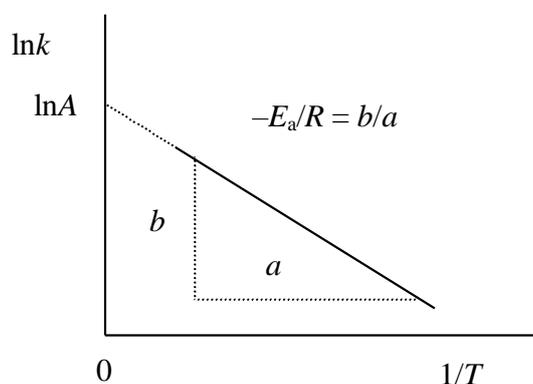
$$k = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (275)$$

или после логарифмирования

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (276)$$

где k – константа скорости химической реакции; A – *предэкспоненциальный множитель*; E_a – *энергия активации* реакции.

Величины A и E_a находят по графику в координатах " $\ln k - 1/T$ "



Угловым коэффициентом прямой равен $-E_a/R$, а ордината точки пересечения прямой с вертикальной линией, проведенной через точку $1/T = 0$ на оси абсцисс, равна $\ln A$.

Если известны значения константы скорости при двух температурах, то энергию активации реакции можно рассчитать по уравнению:

$$E_a = -R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{1/T_2 - 1/T_1} \quad \text{или} \quad E_a = R \frac{T_1 T_2 \ln(k_2 / k_1)}{(T_2 - T_1)}. \quad (277)$$

Если известно значение константы скорости при некоторой температуре и энергия активации химической реакции, то значение константы скорости при другой температуре можно рассчитать по уравнению:

$$\ln k_2 = \ln k_1 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ или} \quad (278)$$

$$\ln k_2 = \ln k_1 + \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} .$$

Метод ускоренного определения срока годности лекарственных препаратов

Для ускоренного определения срока годности лекарственного препарата при обычной (25°C) температуре необходимо определить срок годности при хранении этого препарата при повышенной (обычно на 15 К) температуре, порядок по лекарственному веществу реакции, приводящей к потере лекарственного вещества в лекарственном препарате, и энергию активации этой реакции.

Пусть известно, что порядок реакции по какому-то лекарственному веществу равен 1. Пусть срок годности – это интервал времени, в течение которого количество (концентрация) лекарственного вещества в лекарственном препарате уменьшается на 10%.

Тогда, например, срок годности при температуре 25°C равен

$$t_{25} = \frac{1}{k_{25}} \ln \frac{c_0}{0,9c_0} = \frac{1}{k_{25}} \ln \frac{1}{0,9}$$

Срок годности при хранении при повышенной температуре 40°C равен

$$t_{40} = \frac{1}{k_{40}} \ln \frac{1}{0,9} .$$

Отношение сроков годности при двух температурах равно:

$$\frac{t_{25}}{t_{40}} = \frac{k_{40}}{k_{25}} .$$

Отношение констант скорости найдем из уравнения Аррениуса:

$$\frac{k_{40}}{k_{25}} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{273+40} - \frac{1}{273+25}\right)\right)$$

Подставляя отношение констант скорости в предыдущее уравнение, получим

$$t_{25} = t_{40} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{273+40} - \frac{1}{273+25}\right)\right). \quad (279)$$

Примеры решения задач

1. Используя правило Вант-Гоффа, рассчитать на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80,0 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3,00.

Решение:

Для расчета применим уравнение Вант-Гоффа (274)

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

после логарифмирования получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \ln \gamma$$

$$T_2 - T_1 = 10 \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\ln \gamma} = 10 \frac{\ln 80}{\ln 3} = 10 \frac{4,382}{1,099} = 40 \text{ К}$$

2. Для некоторой реакции константа скорости равна 0,006700 с⁻¹ при температуре 443°C и 0,06857 с⁻¹ при температуре 497°C. Найти константу скорости реакции при температуре 508°C.

Решение:

Определим энергию активации реакции по уравнению (277)

$$E_a = -R \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{1/T_2 - 1/T_1} \quad \text{или} \quad E_a = R \frac{T_1 T_2 \ln(k_2 / k_1)}{(T_2 - T_1)}$$

$$E_a = -8,314 \cdot \frac{\ln(0,06857/0,006700)}{\frac{1}{273+497} - \frac{1}{273+443}} =$$

$$= 8,314 \cdot \frac{(716 \cdot 770) \ln(0,06857/0,006700)}{(497-443)} =$$

$$= 8,314 \cdot \frac{551320 \cdot \ln(10,234)}{54} = 84883 \cdot 2,3257 =$$

$$= 197,4 \text{ (кДж/моль)}$$

Константу скорости при температуре 508°C рассчитаем по уравнению (278)

$$\ln k_3 = \ln k_2 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln k_3 = \ln 0,06857 + \frac{197,4 \cdot 10^3 (508 - 497)}{8,314 \cdot 770 \cdot 781} =$$

$$= -2,6799 + 0,4343 = -2,2456$$

$$k_3 = \exp(\ln k_3) = \exp(-2,2456) = 0,106 \text{ (с}^{-1}\text{)}$$

3. При исследовании кинетики реакции взаимодействия иодистого метила с пиридином в тетрахлорэтано



были получены следующие данные

$T, \text{ К}$	293,1	303,1	313,1	323,3
$k \cdot 10^2, \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	0,713	1,50	3,50	5,89

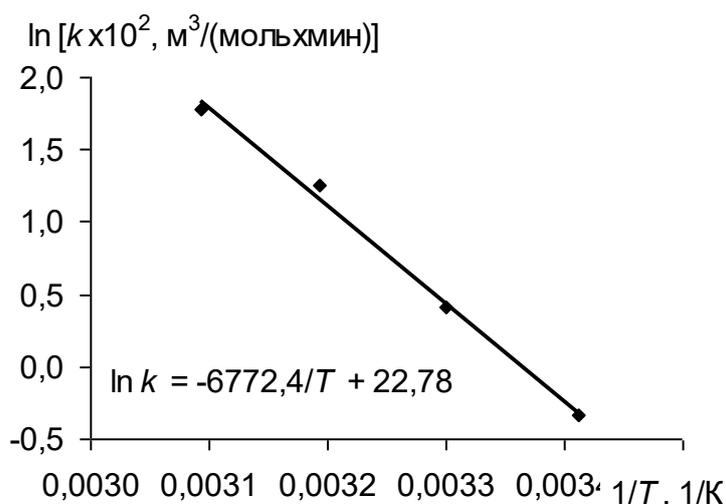
Вычислить энергию активации графическим методом.

Решение:

Для расчета энергии активации реакции рассчитаем $1/T$ и $\ln k$.

$T, \text{ К}$	293,1	303,1	313,1	323,3
$k \cdot 10^2, \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	0,713	1,50	3,50	5,89
$1/T, \text{ 1/К}$	0,003412	0,003299	0,003194	0,003093
$\ln [k \cdot 10^2, \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})]$	-0,338	0,405	1,253	1,773

Построим график зависимости в координатах " $\ln k - 1/T$ ".



Рассчитаем коэффициенты уравнения (276) прямой

$$\ln k = -6772,4/T + 22,78$$

и энергию активации

$$\frac{E_a}{R} = 6772,4$$

$$E_a = 8,314 \cdot 6772,4 = 56,3 \text{ (кДж/моль)}$$

4. Для ускоренного определения срока годности лекарственного препарата были проведены эксперименты при повышенной температуре 40°C . В предварительных экспериментах было обнаружено, что реакция разложения лекарственного вещества подчиняется кинетике 1-го порядка. Энергия активации равна $39,7 \text{ кДж/моль}$. Обнаружено, что срок годности при этой температуре (время за которое разлагается 10% исходного вещества)

равен 225 сут. Рассчитать срок годности при хранении лекарственного препарата при температуре 25°C и тех же прочих условиях.

Решение:

Воспользуемся для расчета срока годности при нормальной температуре хранения (25°C) уравнением (279).

$$\begin{aligned}t_{25} &= t_{40} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{273+40} - \frac{1}{273+25}\right)\right) = \\&= 225 \cdot \exp\left(-\frac{39700}{8,314}\left(\frac{1}{313} - \frac{1}{298}\right)\right) = \\&= 225 \cdot \exp\left(\frac{39700 \cdot (313 - 298)}{8,314 \cdot 298 \cdot 313}\right) = \\&= 225 \cdot \exp(0,7679) = 485 \text{ (сут)}\end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислить на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50,0 и в 100 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3,00.
(*Ответ:* на 35,6 К; на 41,92 К)

2. Термическое разложение этиленоксида является реакцией 1-го порядка. При 378,5°C период полупревращения этиленоксида равен 363 мин. Определить константу скорости реакции при 450°C. Энергия активации данной реакции 217 кДж/моль.
(*Ответ:* 0,1 мин⁻¹)

3. Константа скорости омыления этилацетата гидроксидом натрия при 9,4°C равна 2,37 л/(моль·с), а при 14,4°C – 3,20 л/(моль·с). Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции в указанном интервале температур и энергию активации.
(*Ответ:* 1,823; 40,5 кДж/моль)

4. Гидролиз 1-метил-1-хлорциклогексана в 80% этаноле протекает по реакции 1-го порядка. Экспериментально получены следующие константы скорости

T, K	273,0	298,0	308,0	318,0
k, c^{-1}	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$9,86 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$

Вычислить энергию активации графическим методом.
(Ответ: 90,0 кДж/моль)

5. Для ускоренного определения срока годности лекарственного препарата были проведены эксперименты при повышенной температуре 40°C. В предварительных экспериментах было обнаружено, что реакция разложения лекарственного вещества подчиняется кинетике 1-го порядка. Энергия активации равна 55,2 кДж/моль. Обнаружено, что срок годности при этой температуре (время за которое разлагается 10% исходного вещества) равен 164 сут. Рассчитать срок годности при хранении лекарственного препарата при температуре 25°C и тех же прочих условиях.

(Ответ: 477 сут)

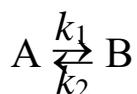
1.7.5. Сложные реакции

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют *принцип независимости химических реакций*:

- если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики и протекает независимо от других реакций.

Основные типы сложных реакций рассмотрим на примере реакций первого порядка.

1. Обратимые реакции



Эта схема описывает реакции изомеризации в газовой фазе или в растворе, например: бутан \rightleftharpoons изобутан, *цис*-стильбен \rightleftharpoons *транс*-стильбен.

Основываясь на законе действующих масс и принципе независимости, получаем следующее уравнение:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A - k_{-1}c_B. \quad (280)$$

Если начальные концентрации веществ А и В обозначить соответственно a и b и ввести степень превращения x ($c_A = a - x$, $c_B = b + x$), то кинетическое уравнение приобретает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x). \quad (281)$$

Решение уравнения (282) можно выразить через степень превращения x_∞ , соответствующую достижению равновесия:

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \quad (282)$$

где x_∞ – предельное значение степени превращения, которое можно рассчитать по уравнению (283) при достижении состояния равновесия:

$$\frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad (283)$$

откуда следует:

$$x_\infty = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}}. \quad (284)$$

Состояние равновесия в этой реакции характеризуется *константой равновесия*:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (285)$$

Кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка приведены на рисунках 56 и 57.

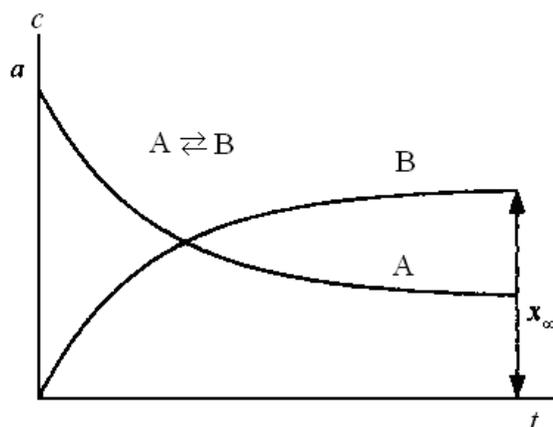


Рис. 56. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка при $K > 1$

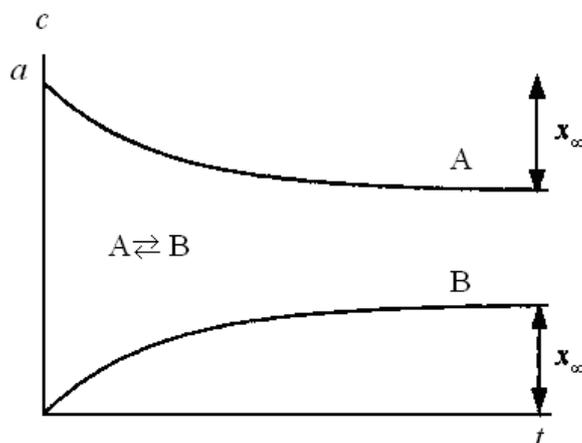
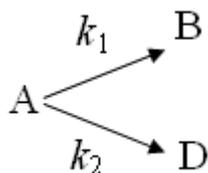


Рис. 57. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка при $K < 1$

2. Параллельные реакции



Примерами таких реакций являются нитрование фенола с образованием *o*-, *m*- и *n*-нитрофенола, нитрование смеси бензола и толуола. Кинетическое уравнение записывается с учетом принципа независимости:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x), \quad (286)$$

а его решением является уравнение:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (287)$$

Для параллельных реакций в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2} \quad (288)$$

Кинетические кривые для случая двух параллельных реакций первого порядка приведены на рисунке 58.

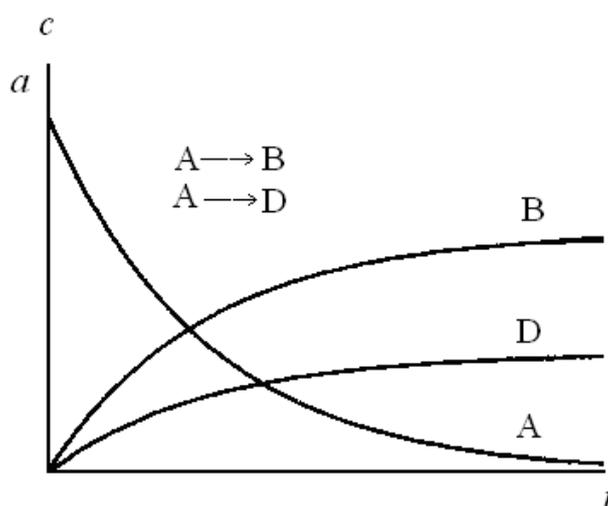
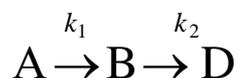


Рис. 58. Зависимость концентраций реагента и продуктов от времени для параллельных реакций первого порядка, $k_1 > k_2$

3. Последовательные реакции



К таким реакциям относятся, например, такие важные химические процессы, как полимеризация, термический крекинг углеводородов, хлорирование углеводородов.

Кинетические кривые для случая двух последовательных реакций первого порядка приведены на рисунке 59. Кривая, показывающая изменение концентрации вещества А, имеет вид экс-

поненты. Анализируя кривые изменения концентраций веществ В и D, можно увидеть, что в начале и в конце реакции вещества В нет в системе, поэтому кривая проходит через максимум.

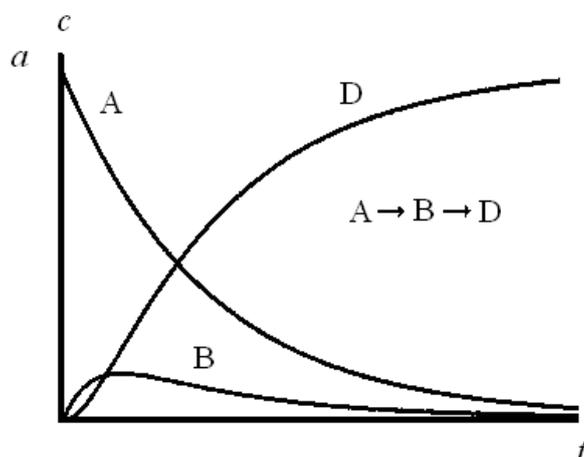


Рис. 59. Зависимость концентраций веществ от времени в реакционной смеси, в которой протекают две последовательные реакции первого порядка, $k_1/k_2 = 0,2$

Примеры решения задач

1. Для обратимой реакции первого порядка



константа равновесия $K = 8$, а $k_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ А и В станут равными, если начальная концентрация вещества В равна 0.

Решение:

Из константы равновесия (285) находим константу скорости обратной реакции:

$$k_{-1} = \frac{0,4}{8} = 0,05 \text{ с}^{-1}.$$

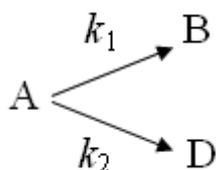
По условию задачи необходимо найти время, за которое прореагирует ровно половина вещества А (уравнение (283)):

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

Подставив вместо x_∞ его выражение (уравнение (284)) и заменив $x = a/2$ в решении кинетического уравнения для обратимых реакций (283), получим следующее выражение:

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} = \frac{1}{0,45} \ln \frac{2 \cdot 0,4}{0,4 - 0,05} = 1,84 \text{ с.}$$

2. В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 63%, а время превращения А на 1/3 равно 7 минут. Найдите k_1 и k_2 .

Решение:

Кинетическое уравнение (286) для превращения вещества в параллельных реакциях имеет вид уравнения первого порядка, в которое вместо одной константы скорости входит сумма констант скоростей отдельных стадий. Следовательно, по аналогии с реакциями первого порядка, по времени превращения А на 1/3 можно определить сумму констант $k_1 + k_2$ по уравнению (287):

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t_{1/3}} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{3}} = \frac{\ln 1,5}{7} = 0,058 \text{ мин}^{-1}.$$

Выход вещества В равен 63%, а вещества D – 37%. Отношение этих выходов равно отношению конечных концентраций веществ В и D, следовательно оно равно отношению соответствующих констант скорости:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{63}{37}.$$

Решая это уравнение совместно с предыдущим, находим:

$$k_1 = 0,037 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 0,021 \text{ мин}^{-1}.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Для обратимой реакции первого порядка



константа равновесия $K = 10$, а $k_1 = 0,2 \text{ с}^{-1}$. вычислите время, при котором концентрации веществ А и В станут равными, если начальная концентрация вещества В равна 0.

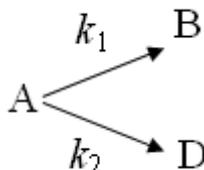
(Ответ: 3,6 с)

2. Превращение роданида аммония NH_4SCN в тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ – обратимая реакция первого порядка. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

t , мин	0	19	38	48	60	∞
Доля NH_4SCN , %	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6	23,2

(Ответ: $k_1 = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$)

3. В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 53%, а время превращения А на $1/7$ равно 40 с. Найдите k_1 и k_2 .

(Ответ: $k_1 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$)

1.7.6. Ферментативный катализ

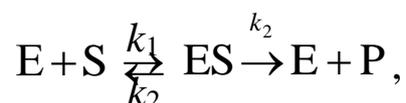
Практически все биохимические реакции как у простейших одноклеточных, так и у высших – животных и растений, носят каталитический характер. В качестве катализаторов этих биохимических реакций выступают вещества белковой природы, вырабатываемые клетками живых организмов, – ферменты (от лат. *fermentum* – закваска). Регуляция обмена веществ на клеточном уровне осуществляется путем регуляции скорости синтеза, концентрации и каталитической активности ферментов, выполняемой при участии генов.

Следует отметить две характерные особенности ферментов в сравнении с обычными катализаторами:

- они проявляют каталитическую активность в нормальных условиях температур, давлений и кислотности среды;
- обладают высокой специфичностью, избирательно ускоряя только вполне определенные биохимические реакции.

Ферменты часто называют биологическими катализаторами. Высокая организованность процессов ферментативного катализа определяется особенностью взаимодействия в живом организме, связанной с особым сочетанием молекулярного строения ферментов и субстрата – реагирующей молекулы.

Молекула фермента имеет полярные группы COOH, NH₂, NH, OH, SH, а также гидрофобные группы. Первичная структура фермента обуславливается порядком чередования различных аминокислотных остатков. В результате теплового хаотического движения макромолекула фермента изгибается и свертывается в рыхлые клубки. Между отдельными участками полипептидной цепи возникает межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию водородных связей. Возникает вторичная рыхлая структура фермента. Для каждого фермента вторичная структура индивидуальна. В активный каталитический центр фермента входят группы, которые ориентируют молекулы субстрата в определенном положении. Механизм ферментативного катализа состоит во взаимодействии активных центров фермента с субстратом с образованием фермент-субстратного комплекса, который претерпевает затем несколько превращений, в результате которых появляются продукты реакции. Простейшая схема ферментативного катализа описывается реакцией:



где k_i – константы скоростей реакций.

Начальная скорость в этой простейшей кинетической схеме ферментативной реакции зависит от концентраций фермента и субстрата в соответствии с уравнением *Михаэлиса – Ментен*:

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad (289)$$

где v – начальная скорость ферментативной реакции, рассчитываемая по скорости образования продукта P , моль/(л·мин)); $[E]_0$ и $[S]_0$ – исходные концентрации фермента и субстрата, моль/л; k_2 – константа скорости реакции образования продуктов при диссоциации фермент-субстратного комплекса, мин⁻¹; K_M – константа Михаэлиса, моль/л; $v_{\max} = k_2[E]_0$ – максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата).

Константа Михаэлиса равна концентрации субстрата, при которой начальная скорость реакции равна половине максимальной скорости:

$$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}. \quad (290)$$

Константы скорости реакции и константа Михаэлиса зависят от природы веществ, участвующих в ферментативной реакции, и от температуры.

Константа Михаэлиса характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше, тем фермент специфичнее). Типичные значения K_M – от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л.

Уравнение (289) можно линеаризировать и записать в других координатах, удобных для обработки экспериментальных данных:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0}. \quad (291)$$

Примеры решения задач

1. Гидролиз *N*-глутарил-*L*-фенилаланин-*n*-нитроанилида (GPNA), далее – S, в присутствии фермента α -химотрипсина (ХТ) приводит к образованию двух продуктов: *n*-нитроанилина и *N*-глутарил-*L*-фенилаланина. Используя зависимость начальной скорости реакции от концентрации субстрата

$[S]_0 \cdot 10^4$, М	2,5	5,0	10,0	15,0
$v \cdot 10^8$, моль/(л·с)	3,7	6,3	9,8	11,8

определите K_M , v_{\max} и k_2 , если начальная концентрация фермента равна $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Решение:

Для нахождения K_M , v_{\max} и k_2 , необходимо использовать линеаризованную форму уравнения Михаэлиса – Ментен (уравнение (289)):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0}.$$

Для построения графической зависимости (рис. 60) обратной величины начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата необходимо рассчитать $1/v$ и $1/[S]_0$. Полученные данные вносим в таблицу:

$1/[S]_0 \cdot 10^{-4}$, М	0,4	0,2	0,1	0,067
$1/v \cdot 10^{-8}$, МОЛЬ/(Л·С)	0,27	0,16	0,10	0,085

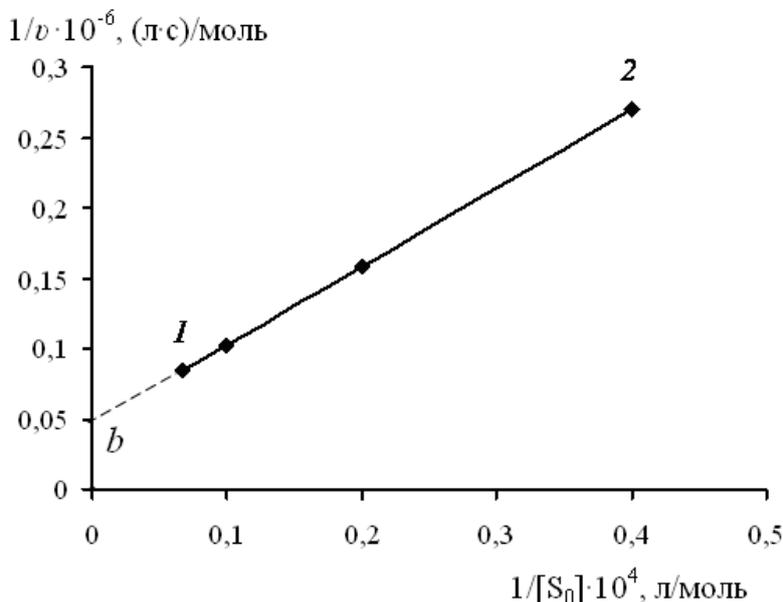


Рис. 60. Зависимость обратной величины начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата

По графику определяем значение коэффициента b , как ординату точки, лежащей на прямой, у которой абсцисса равна 0 ($x = 0$):

$$b = \frac{1}{v_{\max}};$$

$$v_{\max} = \frac{1}{b} = \frac{1}{0,469 \cdot 10^7} = 2,13 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Определяем константу Михаэлиса:

$$K_M = v_{\max} \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = 2,13 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{(0,27 - 0,1) \cdot 10^6}{(0,4 - 0,1) \cdot 10^{-4}} = 1,207 \cdot 10^3 \text{ М}.$$

Используя соотношение $v_{\max} = k_2[E]_0$, находим:

$$k_2 = \frac{2,13 \cdot 10^{-7}}{4,0 \cdot 10^{-6}} = 0,053 (\text{с}^{-1}).$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы измерена для ряда концентраций субстрата:

$[S]_0$, М	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
$v \cdot 10^6$, моль/(л·с)	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

Определите константу Михаэлиса данной реакции.

(*Ответ:* $4,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

2. Начальная скорость выделения O_2 при действии фермента на субстрат измерена для ряда концентраций субстрата:

$[S]_0$, М	0,010	0,017	0,010	0,005	0,002
v , м ³ /мин	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

Определите константу Михаэлиса данной реакции.

(*Ответ:* $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

3. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль/л. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,11 моль/л равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с). Найдите максимальную скорость этой реакции.

(*Ответ:* $1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с))

МОДУЛЬ 5

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

1.8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

К поверхностным явлениям относят те эффекты и особенности поведения веществ, которые возникают вследствие существования межфазных границ, поверхностей в системе. Причиной поверхностных явлений служит особое состояние молекул в слоях жидкостей и твердых тел, непосредственно прилегающих к поверхностям раздела. Эти слои резко отличаются по многим физико-химическим характеристикам (удельной энергии, плотности, вязкости, электрической проводимости и другим свойствам) от свойств фаз в глубине их объема. Отличия связаны с ориентацией молекул в поверхностных слоях и с иным энергетическим состоянием их в сравнении с молекулами в объеме. Кроме того, в многокомпонентных системах (например, в растворах) концентрации веществ в поверхностном слое, как правило, не совпадают с составом в объеме фаз. В таких системах возникает новое явление, связанное с межфазными границами, – адсорбция и соответствующая ей величина.

Свойства поверхности раздела тем сильнее влияют на поведение системы в целом, чем больше удельная поверхность системы. Этим объясняется доминирующая роль поверхностных явлений в свойствах высокодисперсных систем, удельная поверхность которых достигает огромных величин (тысяч квадратных метров на грамм раздробленного вещества).

Изучение физических и химических взаимодействий в поверхностных слоях необходимо для развития многих областей науки и практики, начиная от выяснения механизмов атмосферных явлений и кончая технологией моющих, клеящих, косметических средств.

Важное значение поверхностных явлений для фармации определяется тем, что большинство лекарственных форм – это дисперсные системы с большой удельной поверхностью: порошки, таблетки, эмульсии, суспензии, мази. В фармацевтическом производстве большую роль играют такие поверхностные явления, как адсорбция, смачивание, адгезия. Вопросы рациональной технологии, стабилизации, хранения, повышения эффективности

терапевтического действия также неразрывно связаны с уровнем и достижениями исследований в области физической химии поверхностных явлений.

Во многих случаях, как, например, при гетерогенном и ферментативном катализе, поверхность активно участвует в химических и биологических процессах. Многие органические лекарственные вещества являются поверхностно-активными, и поведение их в организме и процессе технологического производства определяется их гидрофильно-липофильным балансом и поверхностной активностью.

Адсорбционные процессы оказывают существенное влияние на фармакокинетику и фармакодинамику лекарственных веществ.

Различные виды адсорбции лежат в основе хроматографических методов анализа, широко используемых для исследования фармакопейных препаратов.

1.8.1. Термодинамика поверхностного слоя

Основные уравнения

Поверхностная энергия Гиббса и поверхностное натяжение

Поверхности раздела фаз (межфазные границы) могут существовать только при наличии в системе жидкой или твердой фазы. Межфазные границы являются сложными и своеобразными объектами. Главная их особенность определяется тем, что на очень малых расстояниях вглубь от межфазной поверхности (в пределах нескольких молекулярных размеров) физические и химические свойства вещества существенно отличаются от аналогичных свойств макроскопической (объемной) фазы того же вещества. Эта переходная область от одной фазы к другой, прилегающая к поверхности раздела фаз, называется *поверхностным слоем*. С физической и химической точки зрения поверхность раздела фаз не является чисто геометрическим объектом (плоскостью «нулевой» толщины), она представляет тонкий поверхностный слой малой, но конечной толщины $\delta > 0$.

Поверхностный слой жидкости вследствие подвижности молекул в объеме, а также в результате постоянно протекающих

процессов испарения и конденсации находится в состоянии непрерывного обновления. Так, среднее время жизни молекулы воды на поверхности составляет около 10^{-7} с. Плотность граничного слоя между водной фазой и ее насыщенным паром изменяется непрерывно от плотности жидкой воды до плотности ее пара.

Энергетическое состояние молекул вещества в объеме фазы и в поверхностном слое не одинаково. Например, на границе газ – жидкость молекулы жидкости (рис. 61, молекула 1) более слабо взаимодействуют с такими же молекулами в газовой фазе, чем с молекулами в жидкой. Это связано с большими межмолекулярными расстояниями в газовой фазе (рис. 61, молекулы 3 и 4) по сравнению с жидкой (рис. 61, молекулы 5 и 6). Такое различие приводит к неполной компенсации межмолекулярных сил, действующих на молекулу в поверхностном слое (рис. 61, молекула 1) и к появлению силы, которая стремится втянуть эту молекулу в объем жидкой фазы. Для молекулы в объеме жидкой фазы (рис. 61, молекула 2) равнодействующая всех межмолекулярных взаимодействий равна нулю. Следовательно, для выведения молекул из объема жидкой фазы на поверхность надо преодолеть эту силу, то есть совершить работу и сообщить молекулам некоторую избыточную энергию, которую называют *поверхностной избыточной энергией Гиббса* (\bar{G}).

Если увеличение площади поверхности границы раздела фаз производится при постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермический процесс) и неизменных числах молей компонентов, то оно сопровождается увеличением поверхностной энергии системы (энергии Гиббса):

$$d\bar{G} = \sigma dS, \quad (292)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия, коэффициент поверхностного натяжения; dS – бесконечно малое изменение поверхности. Из уравнения (292) следует

$$\sigma = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial S} \right)_{p, T, n_i}. \quad (293)$$

Таким образом, поверхностное натяжение можно представить как частную производную поверхностной избыточной энер-

гией Гиббса по величине межфазной поверхности при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ и постоянных числах молей компонентов.

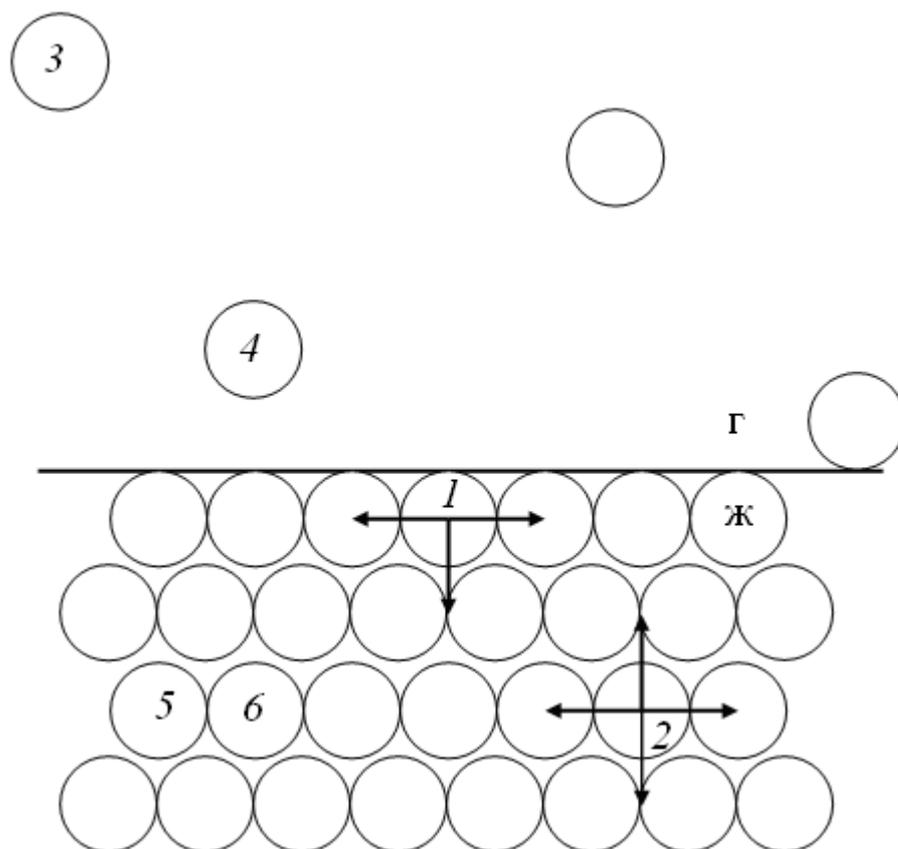


Рис. 61. Межмолекулярные взаимодействия в жидкой и газообразной фазах

Силы притяжения, втягивают молекулы жидкости с поверхности в глубь объема, уменьшая площадь поверхности до минимально возможной при данных условиях. Этим объясняется шарообразная форма мелких капель жидкости, находящихся в свободном состоянии в аэрозолях, туманах, эмульсиях.

В коллоидных высокодисперсных системах удельная поверхность, приходящаяся на единицу массы вещества, и поверхностная энергия Гиббса чрезвычайно велики. Поэтому почти все явления, изучаемые в коллоидной химии, так или иначе, связаны с большой удельной поверхностной энергией Гиббса.

Методы определения поверхностного натяжения на легкоподвижных границах фаз

Поверхностное натяжение жидкостей легко определить экспериментально. *Методы измерения поверхностного натяжения* на жидких (подвижных) поверхностях раздела подразделяют на три основные группы:

- 1) статические (методы капиллярного поднятия и лежащей или висячей капли);
- 2) полустатические (методы максимального давления пузырька, отрыва кольца, отрыва пластинки, взвешивания или счета капель);
- 3) динамические (методы капиллярных волн, колеблющихся струй).

Наиболее точные результаты дают статические методы, которые основаны на изучении неподвижных менисков жидкости или профиля капель и пузырьков. В этих случаях поверхность жидкости находится в равновесии с ее объемом и не изменяется в ходе измерений. Динамические методы применяют, когда предполагается быстрое установление равновесия между поверхностным слоем и объемом жидкости. В противном случае (при медленном наступлении равновесия) полученные значения σ не будут строго равновесными.

Для измерения поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей пригодны все методы, поскольку между результатами, полученными статическими и динамическими способами, нет заметной разницы. У растворов же результаты измерений σ разными методами могут сильно отличаться из-за медленного установления равновесного распределения растворенных веществ между свежесформированной поверхностью и объемом раствора. Это в особенности относится к растворам мицеллообразующих и высокомолекулярных ПАВ (белковые вещества, сапонины, высшие гомологи мыл). Получение в таких растворах равновесных значений поверхностного натяжения требует применения статических методов. Пригодны и некоторые из полустатических методов, например методы отрыва кольца, счета капель, наибольшего давления пузырьков и др. При простоте и удобстве работы эти методы дают вполне удовлетворительные результаты, если измерения

проводят таким образом, что время формирования новой поверхности в виде капли является достаточным для установления концентрационного равновесия. В растворах низкомолекулярных ПАВ равновесные значения σ обычно достигаются менее чем за минуту; для растворов ПАВ более сложной структуры на установление равновесия может потребоваться до нескольких десятков минут в связи с медленной диффузией их молекул. Таким образом, для правильного выбора метода исследования необходимо учитывать кинетику установления равновесных значений поверхностного натяжения.

Одним из простых методов измерения поверхностного натяжения на границе «ж – г» является *метод сталагмометра (метод счета капель)*. В нем поверхностное натяжение жидкости на границе с газом рассчитывают по уравнению:

$$\sigma = \frac{\sigma_0 n_0 \rho}{n \rho_0}, \quad (294)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя, n_0 и n – число капель чистого растворителя и раствора, вытекших из сталагмометра; ρ_0 и ρ – плотность растворителя и раствора.

Краевой угол смачивания

Малая капля жидкости, помещенная на твердую поверхность, может принять разную форму: либо близкую к сферической, как капля воды на поверхности парафина, либо форму тонкой линзы. В первом случае твердая поверхность плохо смачивается жидкостью (несмачивается), во втором – смачивается хорошо (смачивается).

По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания:

1) иммерсионное смачивание, имеющее место при полном погружении твердого тела в жидкость; в таком случае в смачивании участвуют две фазы: жидкость и твердое тело;

2) контактное смачивание, протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой, газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности).

Количественной мерой процесса смачивания может служить угол, образованный каплей и твердой поверхностью. Этот угол называют *краевым углом смачивания* и обозначают θ . Значения θ могут меняться в пределах от 0 до 180° . Величину угла смачивания отсчитывают между твердой поверхностью и касательной, проведенной к поверхности капли в точке соприкосновения твердой, жидкой и газообразной фаз. Измерение угла производят со стороны жидкости (рис. 62).

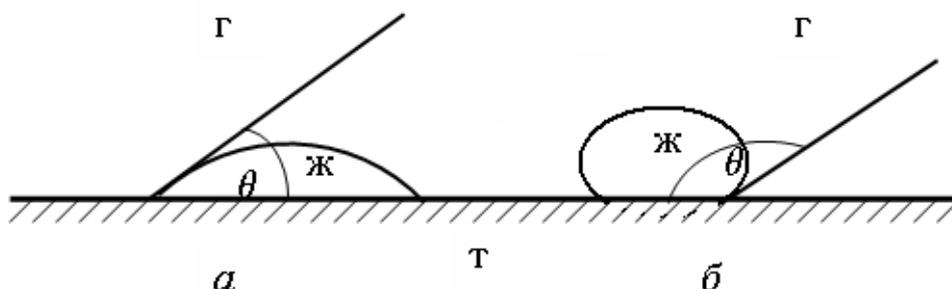


Рис. 62. Краевые углы смачивания:

a – смачивающая жидкость;

$б$ – несмачивающая жидкость

Линию, по которой поверхность раздела жидкость — газ соприкасается с поверхностью твердого тела, называют *периметром смачивания*.

Угол смачивания θ , который устанавливается при равновесии трехфазной системы (твердое тело – жидкость – газ), зависит только от поверхностных натяжений на границах раздела фаз. Если рассматривать поверхностное натяжение как силу, действующую тангенциально к поверхности раздела фаз, то связь между углом смачивания и поверхностными натяжениями можно выразить *уравнением Юнга*:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\Gamma\Gamma} - \sigma_{\Gamma\text{Ж}}}{\sigma_{\text{Ж}\Gamma}}, \quad (295)$$

$$\sigma_{\Gamma\Gamma} = \sigma_{\Gamma\text{Ж}} + \sigma_{\text{Ж}\Gamma} \cos\theta, \quad (296)$$

а $\sigma_{\Gamma\Gamma}$, $\sigma_{\Gamma\text{Ж}}$, $\sigma_{\text{Ж}\Gamma}$ и — три силы, действующие на единицу длины периметра смачивания (рис. 63). Произведение $\sigma_{\text{Ж}\Gamma} \cos\theta$ представляет собой проекцию вектора $\sigma_{\text{Ж}\Gamma}$ на горизонтальную плоскость (рис.

63, отрезок OA).

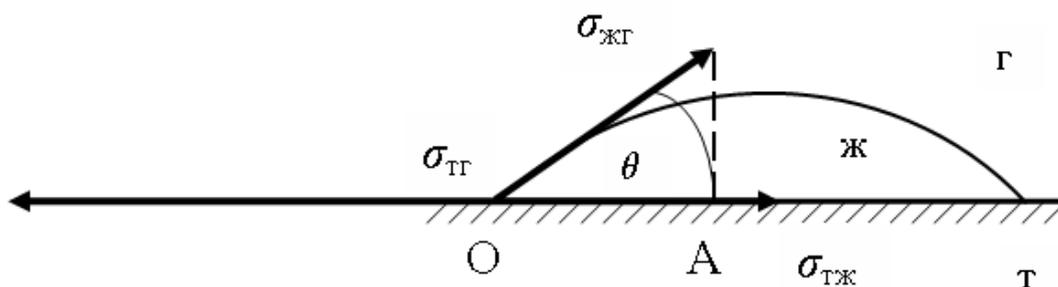


Рис. 63. Краевой угол при равновесном контактном смачивании

Из уравнения (295) следует, что процессом смачивания можно управлять, изменяя поверхностные натяжения в системе. Наиболее эффективным методом является введение ПАВ в жидкую фазу или предварительная обработка твердой поверхности растворами ПАВ. Таким путем можно не только влиять на величину смачивания, но и вызывать его инверсию, то есть качественно изменять характер смачивания.

Общая закономерность в процессах смачивания проявляется в том, что чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства: высокополярная ртуть смачивает только некоторые металлы, вода смачивает поверхности многих полярных веществ, органические жидкости (спирты, бензол, гексан) смачивают практически любую поверхность.

Величина поверхностного натяжения различных твердых тел, как и жидкостей, неодинакова, однако для твердых тел она значительно больше, чем для жидкостей.

Молекулярную природу твердых тел, их способность к взаимодействию с водой можно характеризовать гидрофильностью и гидрофобностью. Гидрофильные тела при одновременном контакте с водой и неполярной нерастворимой в воде жидкостью (углеводородом) избирательно смачиваются каплей воды. Последняя образует с их поверхностью краевые углы смачивания в пределах $0^\circ < \theta < 90^\circ$. Гидрофобные тела в тех же условиях избирательно смачиваются углеводородом, и капля воды с их поверхностью образует краевые углы смачивания $90^\circ < \theta < 180^\circ$.

Гидрофобное свойство проявляется в том, что взаимодействие между молекулами тела и воды слабее взаимодействия молекул воды между собой. Гидрофильное свойство характеризуется тем, что взаимодействие между молекулами воды слабее, чем взаимодействие между молекулами воды и твердого тела. В связи с этим гидрофобные поверхности твердых тел как бы противостоят смачиванию водой, а гидрофильные, наоборот, легко ею смачиваются.

На рисунке 64 показана форма капель жидкости на поверхности твердых тел с различной смачиваемостью; из этого рисунка видно, что по поверхности хорошо смачиваемых минералов капля жидкости (вода, масло) растекается, тогда, как для плохо смачиваемых минералов она остается на поверхности, сохраняя овальную форму.

Различные минералы характеризуются разной смачиваемостью. Так, сульфиды обычно гидрофобны, а оксиды – гидрофильны, причем степень их гидрофобности или гидрофильности различна. Чем больше смачиваемость минерала, то есть чем больше он обладает гидрофильными свойствами, тем меньше его флотационная активность и, наоборот, чем больше он гидрофобен, тем больше значение краевого угла смачивания и тем большей естественной флотационной активностью он обладает.

Весьма высокие значения краевых углов смачивания характерны для минералов: серы (до 80°), талька (до 70°), графита (до 60°), различных сульфидов (до $30\text{--}50^\circ$). Для окисленных руд черных металлов значения краевых углов довольно низки.

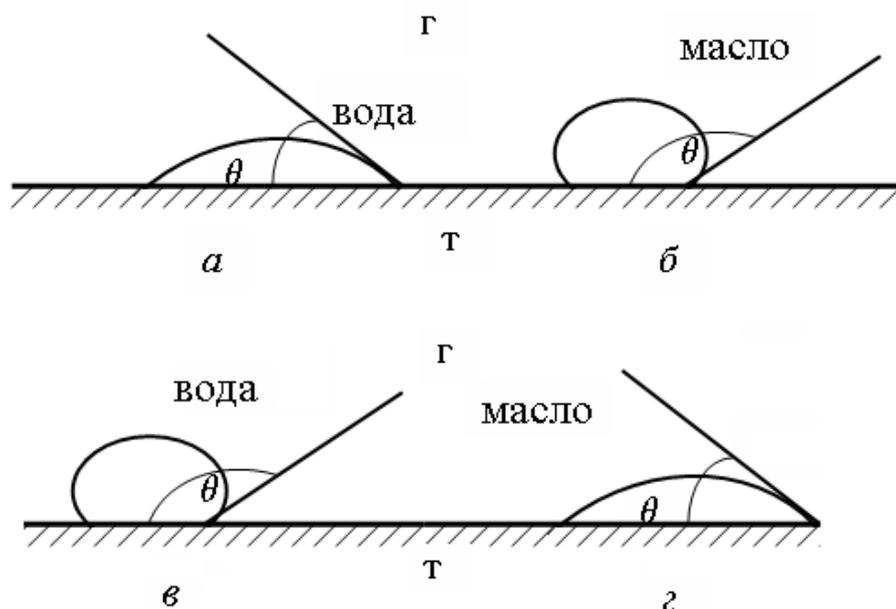


Рис. 64. Форма капель жидкости на поверхности твердых тел с различной смачиваемостью:
а, б – кварц (SiO_2); *в, г* – свинцовый блеск (PbS)

Природу твердой поверхности, а следовательно, и поверхностное натяжение можно изменить и превратить гидрофильную поверхность в гидрофобную (процесс гидрофобизации) и, наоборот, гидрофобную поверхность можно превратить в гидрофильную (процесс гидрофилизации) путем нанесения на поверхность твердого тела (минералов) тонкого слоя соответствующих веществ.

Так, поверхность алюминиевой пластинки (рис. 65, *а*), в обычных условиях покрытая оксидной пленкой Al_2O_3 , гидрофильна, то есть хорошо смачивается водой ($\theta = 40^\circ$). Чтобы гидрофобизовать алюминиевую пластинку, достаточно покрыть ее раствором органической кислоты. Адсорбированные на поверхности пластинки молекулы кислоты образуют ориентированный слой, в котором полярные группы молекул обращены к поверхности пластинки, а углеродные цепи – в воздух. Как видно из рисунка 65, *б*, капля воды на обработанной органической кислотой алюминиевой пластинке образует краевые углы $>90^\circ$.

Краевые углы смачивания легко измеряются экспериментально. Для этого применяются оптические методы, с помощью которых капля проектируется на экран или угол определяется непосредственно по оптическому изображению.

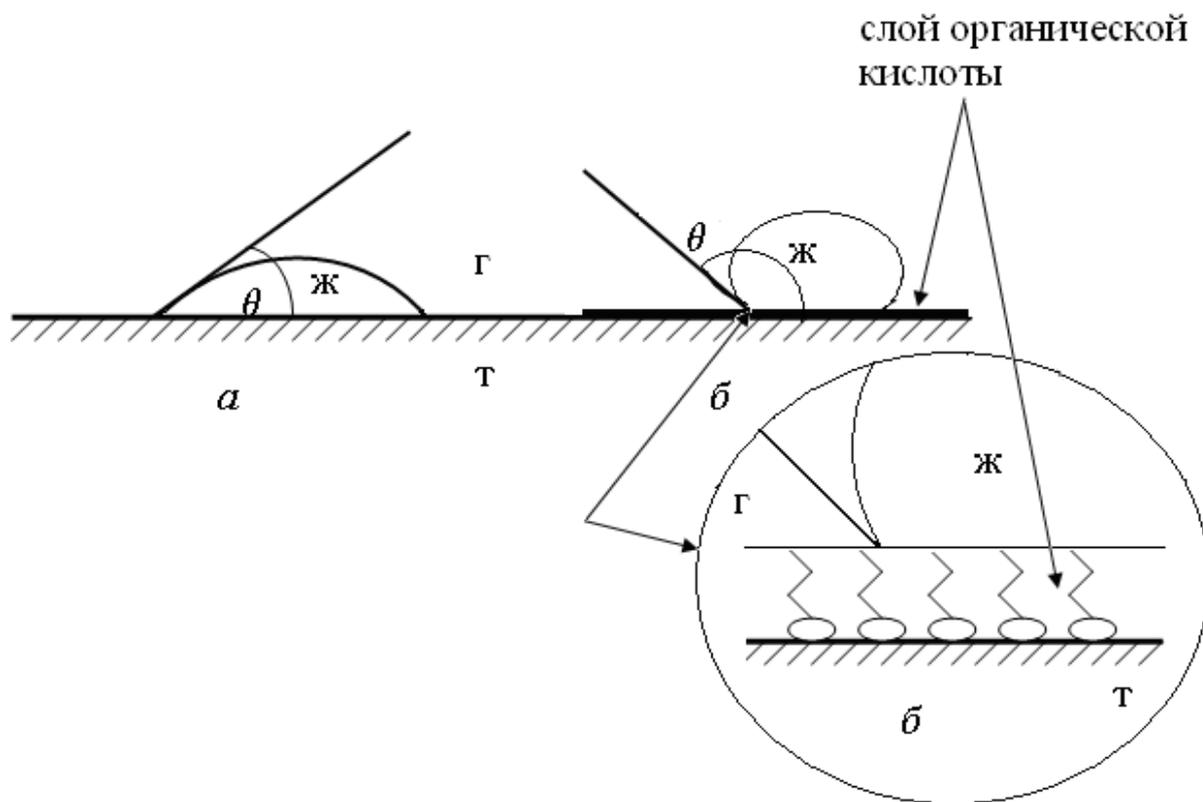


Рис. 65. Гидрофобизация поверхности:
 а – обычная поверхность алюминиевой пластинки;
 б – поверхность алюминиевой пластинки монослоем
 органической кислоты

Явление смачивания тесно связано с действием сил когезии и адгезии.

➤ *Когезией* называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы.

Когезия определяет существование веществ в конденсированном (твердом и жидком) состоянии. Такие состояния характеризуются высокой когезией. Газообразные вещества обладают малой когезией.

➤ *Адгезия* (прилипание) – это молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз.

Адгезия является причиной склеивания двух разных фаз за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

Количественно когезию и адгезию характеризуют величиной *работы когезии* A_c и *работы адгезии* A_a .

Работа когезии (рис. 66, а) равна энергии, которую нужно затратить на разрыв сил сцепления между молекулами данной фазы. Численно работа когезии (Дж/м²) равна удвоенному значению поверхностного натяжения:

$$A_c = 2\sigma . \quad (297)$$

Работа адгезии (рис. 66, б) – это работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы.

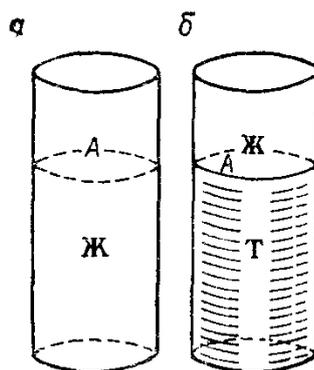


Рис. 66. Схема, иллюстрирующая понятия когезии (а) и адгезии (б) в плоскости А

По величине работы адгезии можно судить о прочности адгезионной связи (прочности прилипания, склеивания). Работу адгезии выражают в единицах поверхностного натяжения (Дж/м²). Адгезия сопровождается уменьшением поверхностной энергии. Это значит, что при совмещении разных фаз энергия Гиббса системы уменьшается на величину работы адгезии:

$$\Delta G = -A_a . \quad (298)$$

Адгезия жидкости, один из видов адгезионного взаимодействия, реализуется при контакте жидкости с твердой поверхно-

стью. Если фаза 1 – газообразная, 2 – жидкая, а 3 – твердая (рис. 67), то применительно к адгезии жидкости к твердой фазе уравнение для работы адгезии можно представить следующим образом:

$$A_a = (\sigma_{\text{гг}} + \sigma_{\text{жг}}) - \sigma_{\text{гж}}. \quad (299)$$

Полученное уравнение Дюпре (299) отражает закон сохранения энергии при адгезии.

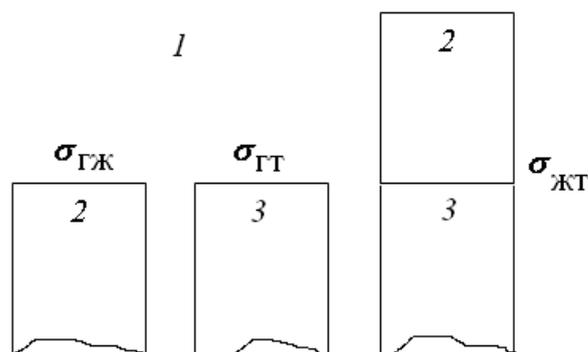


Рис. 67. К выводу соотношения между работой адгезии и поверхностными натяжениями взаимодействующих компонентов

Используя уравнение Юнга (295), работу адгезии жидкости можно записать следующим образом:

$$A_a = \sigma_{\text{гж}} (1 + \cos\theta). \quad (300)$$

Явления когезии и адгезии играют важную роль во многих технологических процессах, в частности в технологии лекарств. Когезия и адгезия влияют на взаимодействие компонентов в сложных лекарственных формах, на распадаемость таблеток, прочность покрытия их оболочками, на процессы растворения и в конечном итоге на эффективность терапевтического действия. На явлениях адгезии основано действие клеев и связующих веществ.

Явление смачивания влияет на ход многих процессов в природе и технике, так как служит начальной стадией взаимодействия жидкостей с твердыми телами.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Связь поверхностной энергии Гиббса и поверхностной энтальпии

Поверхностная энергия, а, следовательно, и поверхностное натяжение зависят от температуры, природы граничащих сред, природы и концентрации растворенных веществ.

Энтальпия связана с энергией Гиббса уравнением:

$$H = G + TS. \quad (301)$$

Для поверхностных избыточных величин уравнение (301) принимает вид:

$$\bar{H} = \bar{G} + T\bar{S}. \quad (302)$$

Поделив величины, входящие в уравнение (302), на площадь поверхности, получим:

$$H^s = G^s + TS^s. \quad (303)$$

где H^s – удельная поверхностная избыточная энтальпия; G^s – удельная поверхностная избыточная энергия Гиббса.

Заменяя в этом уравнении G^s на равную ей σ , получим:

$$H^s = \sigma + TS^s, \quad (304)$$

Заменяя G^s на $-\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, получим уравнение Гиббса – Гельмгольца.

$$H^s = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (305)$$

С повышением температуры значение σ индивидуальных жидкостей на границе с воздухом линейно уменьшается.

Температурный коэффициент поверхностного натяжения имеет отрицательный знак и приблизительно постоянную величину

$$-\frac{d\sigma}{dT} \approx const. \quad (306)$$

Энтальпия смачивания и коэффициент гидрофильности

Твердые поверхности, избирательно смачиваемые водой, называют *гидрофильными*. В том случае, когда твердое тело лучше смачивается неполярной жидкостью, мениск будет выпуклым и можно написать $90^\circ < \theta < 180^\circ$.

Твердые поверхности, избирательно смачиваемые полярными жидкостями, называют *гидрофобными* или *олеофильными*. Таким образом, общим правилом является положение, что из двух жидкостей лучше смачивает твердую поверхность та, у которой разность полярностей с твердым телом наименьшая, а энергия взаимодействия наибольшая.

При изучении характера поверхности порошкообразных или пористых материалов измерение угла смачивания θ затруднительно, поэтому используют другие характеристики процесса смачивания. Например, можно количественно определить калориметрическим методом *энтальпию смачивания*, которая выделяется при погружении твердого вещества, на поверхности которого находится тонкая пленка жидкости, находящаяся в равновесии с насыщенным паром этой жидкости, в жидкость. Энтальпию смачивания обычно относят к единице поверхности, или массы смачиваемого вещества и выражают в Дж/м² или Дж/кг. Смачивание твердой поверхности жидкостью приводит к исчезновению фазовой границы газ – жидкость и сопровождается уменьшением поверхностной энергии Гиббса. Энтальпия смачивания, определяемая калориметрическим методом связана с удельной поверхностной избыточной энтальпией H^s (уравнение (305)) и удельной поверхностью $S_{уд}$ порошка:

$$\Delta H_{см} = -H^s S_{уд}, \quad (307)$$

где $\Delta H_{см}$ – энтальпия смачивания, Дж/кг; H^s – удельная поверхностная избыточная энтальпия, Дж/м²; $S_{уд}$ – удельная поверхность твердого вещества, м²/кг.

Энтальпию смачивания можно определить по экспериментальным данным, используя следующее уравнение:

$$\Delta H_{см} = -\frac{\Delta T_{см} (c_k + m_1 c_1 + m_2 c_2)}{m_1}, \quad (308)$$

где m_1, m_2 – массы соответственно исследуемого порошка и смачивающей жидкости, г; $\Delta T_{\text{см}}$ – изменение температуры системы в процессе смачивания, К; c_1, c_2 – теплоемкости соответственно исследуемого порошка и смачивающей жидкости, Дж/(г·К); $c_{\text{к}}$ – теплоемкость калориметрической системы, участвующей в теплообмене, Дж/К.

Поверхностное натяжение на границе твердая поверхность – воздух всегда больше, чем на границе твердая поверхность – жидкость, поэтому при смачивании теплота выделяется.

Для гидрофильных поверхностей теплота смачивания водой больше, чем органическими жидкостями; для гидрофобных поверхностей наблюдается обратная зависимость. Для того чтобы исключить из уравнения (307) величину удельной поверхности, определяют энтальпию смачивания порошкообразных веществ водой ($H_{\text{см}}^{\text{В}}$) и исследуемым жидким углеводородом (маслом) ($H_{\text{см}}^{\text{М}}$) и берут отношение этих энтальпий:

$$\left(\frac{H_{\text{см}}^{\text{В}}}{H_{\text{см}}^{\text{М}}} \right) = b. \quad (309)$$

Величину b называют *коэффициентом гидрофильности*. Для гидрофильных поверхностей $b > 1$. Для гидрофобных поверхностей $b < 1$.

В таблице 2 приведены энтальпии смачивания гидрофильных и гидрофобных веществ. Из данных таблицы следует, что активированный уголь обладает гидрофобными свойствами, остальные три вещества гидрофильны.

Инверсия смачивания заключается в качественном ее изменении за счет адсорбции ПАВ на твердой поверхности. Путем добавления ПАВ удается гидрофилизировать гидрофобные поверхности и вызывать их смачивание водой и другими полярными жидкостями либо придавать гидрофобные свойства первоначально гидрофильной поверхности и делать ее плохо смачиваемой водой.

Таблица 2. Энтальпия смачивания и коэффициент гидрофильности порошкообразных веществ

Вещество	Энтальпия смачивания, Дж/кг		
	водой $H_{\text{см}}^{\text{В}} \cdot 10^{-3}$	углеводородом $H_{\text{см}}^{\text{М}} \cdot 10^{-3}$	b
Прокаленный SiO ₂	38,1	18,4 (гексан)	2,1
Активированный уголь	31,8	93,3 (гексан)	0,34
Крахмал	96,2	5,4 (бензол)	17,8
Агар-агар	146,0	4,2 (бензол)	34,8

Механизм инверсии смачивания связан с определенной ориентацией молекул ПАВ в адсорбционном слое. Если твердая поверхность первоначально гидрофильна, то адсорбированные молекулы взаимодействуют своими полярными группами с поверхностью, а неполярными цепями обращаются наружу, вследствие чего твердая поверхность становится гидрофобной. Например, при погружении стеклянной пластинки в раствор стеариновой кислоты в октане или бензоле на поверхности пластинки образуется монослой стеариновой кислоты. Адсорбированные молекулы кислоты на пластинке ориентируются неполярными цепями наружу, придавая поверхности гидрофобные свойства.

В противоположном случае, когда твердая поверхность гидрофобна, адсорбированные на ней молекулы ПАВ обращаются к твердому материалу своими углеводородными цепями, а полярными группами – наружу. Поверхность становится гидрофильной.

Инверсия смачивания находит практическое применение, например, для предотвращения отсыревания гигроскопичных порошков. Если к порошку добавить ПАВ, то слой гидрофильных молекул, ориентированных наружу углеводородными цепями, создает на частицах порошка защитную пленку, ослабляющую взаимодействие частиц порошка между собой даже во влажном воздухе, так как на гидрофобной поверхности образование пленки воды затруднено.

ПАВ являются основой синтетических моющих средств (детергентов) и способствуют удалению загрязнений с различных

поверхностей. Именно для этих целей расходуется наибольшая часть выпускаемых ПАВ. Механизм моющего действия включает несколько стадий. ПАВ понижает поверхностное натяжение раствора, что улучшает смачивание загрязненных предметов и проникновение раствора в узкие места, капилляры. Адсорбция ПАВ на частицах загрязнений и на поверхности обрабатываемого предмета способствует отрыву частиц от предмета и их стабилизации в растворе. Образующаяся пена обеспечивает унос загрязнений (флотация). Важнейшим фактором моющего действия ПАВ является *солюбилизация*, ее механизм подробно рассмотрен в учебно-методическом пособии «Часть 2. Коллоидная химия».

Примеры решения задач

1. Найти поверхностное натяжение анилина, если сталагмометрическим методом при 20°C получены следующие данные: число капель анилина 42, воды – 18. Плотность анилина $\rho = 1,4$ г/мл, поверхностное натяжение воды $\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Решение:

При сталагмометрических измерениях для расчетов применяется формула (294):

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 \rho}{n \rho_0} = 72,75 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{18 \cdot 1,4 \cdot 10^3}{42 \cdot 1,0 \cdot 10^3} = 43,65 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

2. Рассчитать работу адгезии в системах «вода–графит» и «бензол–графит». Поверхностное натяжение на границе с воздухом воды и бензола соответственно равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² и $28,88 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а краевые углы смачивания составляют 108° и 40°.

Решение:

Для расчета работы адгезии используем формулу (300). Для системы «вода–графит»:

$$A_a = \sigma_{\text{гж}} (1 + \cos \theta) = 72,75 \cdot 10^{-3} (1 + \cos 108^\circ) = 63,63 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2,$$

для системы «бензол–графит»:

$$A_a = \sigma_{\text{гж}} (1 + \cos\theta) = 28,88 \cdot 10^{-3} (1 + \cos 40^\circ) = 52,24 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

3. Удельную поверхность порошка CaCO_3 определяли, измеряя энтальпию смачивания калориметрическим методом при внесении 3,7 г порошка в 100 мл дистиллированной воды. Постоянная калориметрической системы равна 0,52 Дж/К, теплоемкость дистиллированной воды и порошка соответственно равны 4,18 и 4,03 Дж/(г·К). Изменение температуры в ходе эксперимента составило 1,24°C. Удельная поверхностная избыточная энтальпия для границы вода – воздух равна 0,118 Дж/м². Рассчитайте энтальпию смачивания и удельную поверхность порошка CaCO_3 .

Решение:

Рассчитаем энтальпию смачивания по уравнению (308):

$$\Delta H_{\text{см}} = -\frac{\Delta T_{\text{см}} (c_{\text{к}} + m_1 c_1 + m_2 c_2)}{m_1}$$
$$\Delta H_{\text{см}} = -\frac{1,24 \cdot (0,52 + 3,7 \cdot 4,03 + 100 \cdot 4,18)}{3,7} = -141,5 \text{ Дж/г.}$$

Рассчитаем удельную поверхностную избыточную энтальпию по уравнению (307):

$$S_{\text{уд}} = -\frac{\Delta H_{\text{см}}}{H^s}$$
$$S_{\text{уд}} = -\frac{-141,5}{0,118} = 1199 \text{ м}^2/\text{г}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите поверхностное натяжение толуола при 50°C, если при медленном выпуске его из сталагмометра масса 38 капель составила 1,486 г. При выпуске из того же сталагмометра воды при той же температуре масса 25 капель ее оказалась равной 2,657 г. Поверхностное натяжение воды при 50°C равно $76,91 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

(*Ответ:* $28,30 \cdot 10^{-3}$ Н/м)

2. Рассчитайте работу адгезии в системах глицерин – фторопласт и трикрезилфосфат – фторопласт. Поверхностное натяжение при 20°C на границе с воздухом глицерина и трикрезилфосфата соответственно равны $59,40 \cdot 10^{-3}$ и $40,90 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а краевые углы смачивания составили 100° и 70°.

(Ответ: $49,08 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $54,89 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²)

3. Для 0,1%-го раствора эфиров сахарозы, поверхностное натяжение которого составляет 30 мДж/м², определить равновесную работу когезии и адгезии, если краевой угол смачивания твердой поверхности равен 15°.

(Ответ: 60 мДж/м², 59 мДж/м²)

4. Определите энтальпию смачивания 10,76 г сульфата бария 50 мл дистиллированной воды, если известно, что теплоемкость порошка и дистиллированной воды равны соответственно 3,68 и 4,18 Дж/(г·К), калориметрическая постоянная равна 0,52 Дж/К, изменение температуры в ходе эксперимента составило 1,25°. Рассчитайте удельную поверхностную избыточную энтальпию, если удельная поверхность порошка равна $8,175 \cdot 10^3$ м²/г.

(Ответ: -28,93 Дж/моль; $3,54 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²)

5. Рассчитайте коэффициент гидрофильности для порошка по следующим данным: теплота смачивания водой 1,2 кДж/г, теплота смачивания гексаном 0,81 кДж/г.

(Ответ: 1,5)

1.8.2. Адсорбция на границе «жидкость – газ»

Основные уравнения

Уравнение изотермы адсорбции Гиббса

В том случае, когда в системе находится два и более компонента, их концентрации на границе фаз (например, «газ – жидкость») и в объеме (например, в растворе) отличаются. В связи с этим вводится величина *адсорбция*, которая равна поверхностному избытку вещества на 1 единице поверхности межфазной границы. Адсорбция Г, как впервые показал в 1878 г. Гиббс, связана с поверхностным натяжением раствора уравнением

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (310)$$

где c – концентрация вещества в объеме раствора.

Адсорбция является поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, электростатических сил.

В таком варианте это уравнение применимо при малых концентрациях адсорбирующегося вещества, когда коэффициент активности можно считать равным 1.

Простых методов прямого определения адсорбции растворенного вещества в адсорбционном слое на подвижных границах раздела не существует. Однако на поверхностях раздела "жидкость – газ" и "жидкость – жидкость" может быть точно измерено поверхностное натяжение и его зависимость от концентрации растворенного вещества. Далее, используя уравнение (310), легко рассчитать величину адсорбции.

Если поверхностное натяжение выражено в Дж/м², а газовая постоянная – в Дж/(К·моль), то адсорбция выражена в моль/м². Из уравнения Гиббса следует, что знак адсорбции определяется знаком производной $d\sigma/dc$. Если адсорбция положительна, то, согласно уравнению (310), при $c_2 > c_1$, $\sigma_2 < \sigma_1$, $(d\sigma/dc) < 0$, $\Gamma > 0$. При отрицательной адсорбции при $c_2 > c_1$, $\sigma_2 > \sigma_1$, $(d\sigma/dc) > 0$, $\Gamma < 0$.

Изотерма поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение растворов, как правило, отличается от σ чистого растворителя. Зависимость σ раствора от концентрации растворенного вещества при условии $T = \text{const}$ называют *изотермой поверхностного натяжения* (рис. 68).

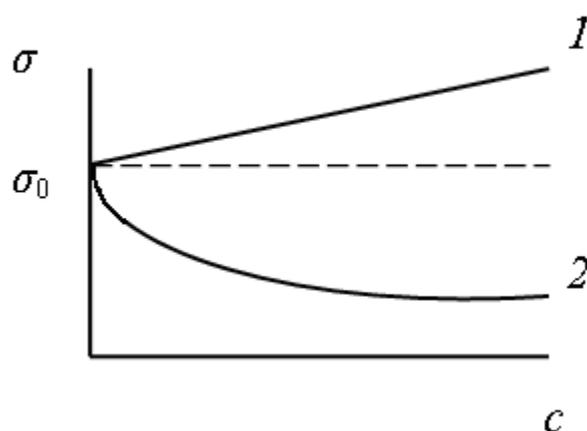


Рис. 68. Влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение раствора:

- 1 – раствор поверхностно-инактивного вещества;
2 – раствор полярного органического вещества

Знак производной $d\sigma/dc$ указывает на характер зависимости σ от c . Способность вещества понижать поверхностное натяжение данной границы раздела фаз называют *поверхностной активностью*. Величина поверхностной активности обычно приводится при $c \rightarrow 0$

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (311)$$

Единицей измерения поверхностной активности является гиббс.

Поверхностно-активные, поверхностно-инактивные вещества, их молекулярное строение

Ионы растворов сильных неорганических электролитов (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4) соединений хорошо гидратируются вследствие того, что энергия взаимодействия между молекулой воды и ионом больше, чем молекул воды друг с другом. Соотношение энергий взаимодействия в системе «вода – электролит» можно выразить неравенством $E(\text{H}_2\text{O} - \text{ион}) > E(\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O})$ Вследствие высокой энергии гидратации ионы интенсивно втягиваются в глубину раствора.

Поэтому в растворах сильных электролитов пограничный слой толщиной в несколько молекулярных диаметров состоит преимущественно из молекул воды, а ионы солей содержатся в нем в очень малой концентрации попадая в поверхностный слой благодаря тепловому движению. Из-за такого состава поверхностного слоя при равновесном состоянии системы поверхностное натяжение раствора в сравнении с чистым растворителем незначительно выше. Увеличению σ способствует также усиление полярных свойств системы в целом.

➤ Вещества, растворение которых вызывает повышение поверхностного натяжения жидкостей, называют *поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)*.

Сокращенно их можно обозначить ПИВ. Для ПИВ $d\sigma/dc > 0$.

➤ Вещества, при растворении которых понижается поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называют *поверхностно-активными веществами (ПАВ)*.

К ПАВ относят органические соединения с несимметричным строением молекул, состоящих из полярных и неполярных групп. Полярная группа, обладающая дипольным моментом и достаточно интенсивным силовым полем, имеет сродство к полярной фазе. Полярными свойствами обладают такие атомные группировки, как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Все эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал. Молекулы, в которых имеются гидрофильная и гидрофобная (или липофильная) группировки, называют *дифильными*.

Ориентация молекул в поверхностном слое

Для изображения ПАВ приняты условные обозначения: прямая, волнистая линия или зигзаг обозначает углеводородный радикал, а кружок – полярную группу. Благодаря дифильному строению

ПАВ их молекулы самопроизвольно образуют ориентированный монослой на поверхности раздела фаз в соответствии с условием уменьшения энергии Гиббса системы: полярные группы («головы») молекул располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные радикалы («хвосты») вытесняются из водной среды и переходят в менее полярную фазу, например, в воздух (рис. 69).

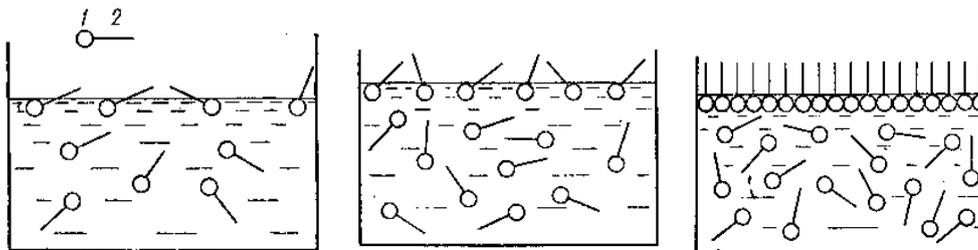


Рис. 69. Схема адсорбции ПАВ на границе водный раствор – воздух, где 1 – полярная группа; 2 – углеводородный радикал

Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции Γ , при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются

Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – активированном угле – молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле – ориентация молекул кислоты будет обратной (рис. 70).

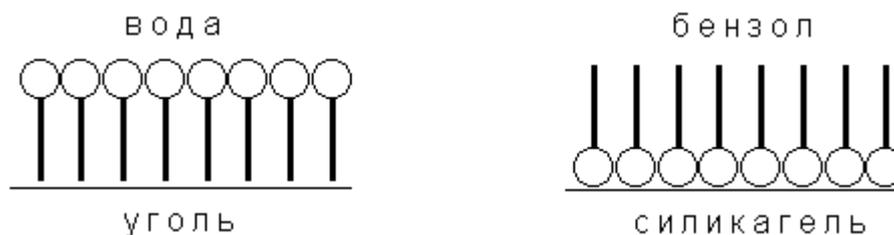


Рис. 70. Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

Адсорбция на границе «жидкость – газ». Уравнение Ленгмюра

Изотерма адсорбции Ленгмюра для раздела "жидкость – газ" и "жидкость – жидкость" имеет вид, приведенный на рисунке 71.

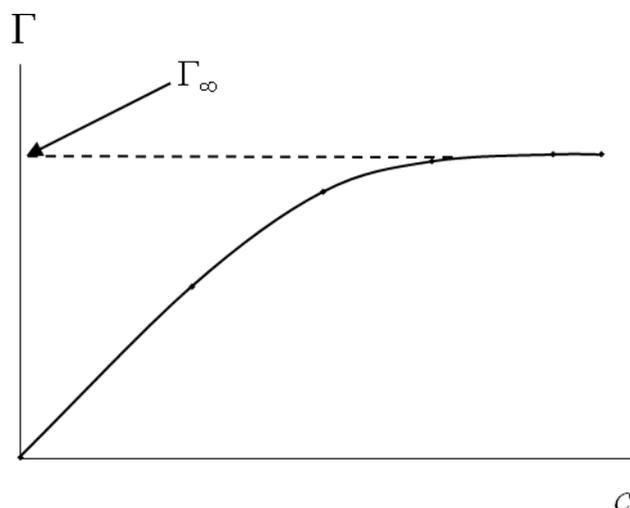


Рис. 71. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Наибольшее и постоянное значение адсорбции Γ , при котором достигается насыщение адсорбционного слоя и адсорбция уже не зависит концентрации, называют *предельной адсорбцией* Γ_{∞} . При больших концентрациях поверхностный слой насыщен молекулами растворенного вещества.

Для приближенных расчетов производную $d\sigma/dc$ в уравнении Гиббса для адсорбции (310) можно заменить на

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} \quad (312)$$

Для объяснения зависимости адсорбции как на легкоподвижных границах, так и на границах с твердыми фазами И. Ленгмюр в 1915 г. предложил теорию мономолекулярной адсорбции. *Уравнение мономолекулярной адсорбции для границы газ – жидкость* имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (313)$$

где Γ_{∞} – предельная адсорбция в мономолекулярном слое ($\Gamma \rightarrow \Gamma_{\infty}$ при $c \rightarrow \infty$); K – константа адсорбционного равновесия.

Величина константы равновесия адсорбции тем больше, чем сильнее выражено сродство данного адсорбируемого вещества к данному адсорбенту или чем больше работа адсорбции вещества на межфазной границе. Помимо природы адсорбента и адсорбата на величину K влияет температура. С повышением температуры усиливается процесс десорбции, так как возрастает кинетическая энергия молекул адсорбата и константа K уменьшается. Уравнение Ленгмюра (313) выражает зависимость адсорбции от равновесной концентрации вещества в объеме раствора при постоянной температуре и носят название уравнений изотермы адсорбции Ленгмюра. Помимо константы K в уравнение Ленгмюра входит постоянная Γ_{∞} , которая представляет собой предельное значение адсорбции. Величина Γ_{∞} зависит от размеров молекул адсорбата. Очевидно, что чем крупнее молекула адсорбата, тем больше площадь, приходящаяся на молекулу в адсорбционном слое, и тем меньше величина Γ_{∞} . Ее выражают числом молей адсорбата на единицу площади (моль/м²).

На изотерме адсорбции (рис. 71) можно выделить три участка: начальный, промежуточный и горизонтальный, идущий параллельно оси абсцисс.

Анализ уравнения Ленгмюра показывает, что в зависимости от концентрации адсорбата оно может принимать различный вид. При малых концентрациях, когда $Kc \ll 1$, этой величиной в знаменателе можно пренебречь и уравнение принимает вид

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} Kc . \quad (314)$$

При больших концентрациях, когда $Kc \gg 1$, можно пренебречь единицей в знаменателе уравнения Ленгмюра (313), тогда $\Gamma = \Gamma_{\infty}$.

Для графического определения величин K и Γ_{∞} используют линейную форму уравнения Ленгмюра (315). Для линеаризации уравнения (313) найдем обратные величины от левой и правой части этого уравнения:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1 + Kc}{\Gamma_{\infty} Kc} .$$

Разделим слагаемые в числителе правой части на знаменатель и проведем сокращения:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} \frac{1}{c}. \quad (315)$$

Уравнение (315) имеет линейный вид $y = ax + b$, где

$$y = \frac{1}{\Gamma}, \quad x = \frac{1}{c}, \quad a = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K}, \quad b = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}.$$

График в координатах $\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{c}$ представляет собой прямую (рис. 72). Ордината точки, получаемой при экстраполяции прямой до вертикальной прямой при $c = 0$, равна $1/\Gamma_{\infty}$.

Константа адсорбционного равновесия K рассчитывается по графику (рис. 72): методом экстраполяции при $x = 0$ определяем коэффициент b в уравнении прямой $y = ax + b$. Используя координаты y_1 и x_1 точки 1, лежащей на прямой, рассчитываем коэффициент a по формуле (316):

$$a = \frac{y_1 - b}{x_1}. \quad (316)$$

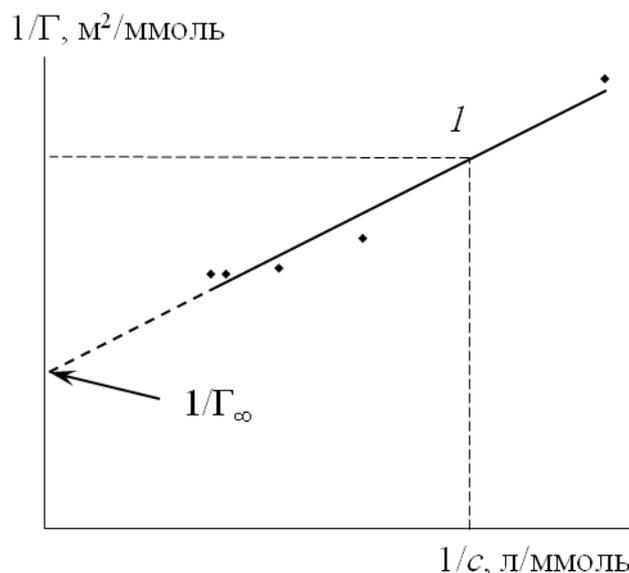


Рис. 72. Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра

Степень заполнения поверхности адсорбатом называют величину

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}. \quad (317)$$

Степень заполнения показывает, какая доля поверхности занята молекулами адсорбата.

Определение площади, занимаемой молекулой поверхностно-активного вещества в насыщенном адсорбционном слое, и максимальной длины молекулы ПАВ

Если известна величина Γ_{∞} , то можно рассчитать *площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ* в насыщенном монослое S_0

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}. \quad (318)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Толщина адсорбционного слоя, равная длине молекулы, рассчитывается по уравнению:

$$l = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (319)$$

где M – относительная молекулярная масса ПАВ; ρ – плотность ПАВ в жидком состоянии (Приложение 19).

Уравнение Шишковского

Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от его концентрации в растворе описывается *уравнением Шишковского*

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Kc), \quad (320)$$

где B – эмпирическая константа, постоянная для данного гомологического ряда, которая равна

$$B = RT\Gamma_{\infty} \quad (321)$$

Поэтому уравнение Шишковского можно записать следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1 + Kc), \quad (322)$$

где Γ_∞ – величина предельной адсорбции ПАВ в мономолекулярном слое на границе «ж – г», моль/м²; K – константа адсорбционного равновесия, л/моль; c – концентрация ПАВ в растворе, моль/л.

В области концентрированных растворов, для которых $Kc \gg 1$ уравнение Шишковского принимает вид:

$$\sigma = (\sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln K) - RT\Gamma_\infty \ln c. \quad (323)$$

Это уравнение линейно в координатах « $\sigma - \ln c$ ». По графику, построенному в этих координатах (рис. 73), можно рассчитать константы Γ_∞ и K , входящие в уравнение Шишковского и Ленгмюра.

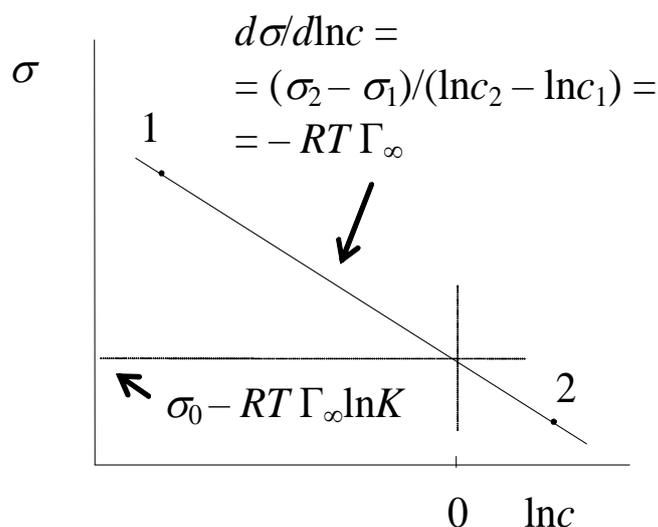


Рис. 73. Схема расчёта констант в уравнении Шишковского в области концентраций $Kc \gg 1$ с помощью линеаризации уравнения

Правило Дюкло – Траубе

Влияние природы ПАВ на их поверхностную активность описывается *правилом Дюкло-Траубе*:

➤ В пределах одного гомологического ряда поверхностная активность ПАВ увеличивается в 3 – 3,5 раза при удлинении гидрофобной части на одну метиленовую группу (-CH₂-).

Правилу Дюкло – Траубе соответствует уравнение:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5, \quad (324)$$

где g_n – поверхностная активность ПАВ, содержащего n -CH₂- групп, g_{n+1} – поверхностная активность ПАВ, содержащего $n+1$ -CH₂- групп.

Правило Дюкло – Траубе выполняется вследствие того, что в пределах одного гомологического ряда ПАВ объем, занимаемый одной -CH₂- группой постоянен.

Из рисунка (74) видно, что чем длиннее углеводородная цепь, тем быстрее снижается σ водного раствора с ростом концентрации ПАВ.

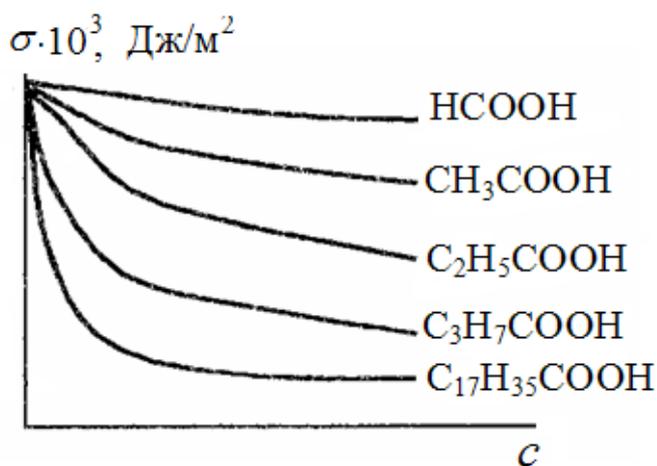


Рис. 74. Изотермы поверхностного натяжения для водных растворов карбоновых кислот при 298 К

Примеры решения задач

1. Определить адсорбцию (мкмоль/м²) при 10°С для раствора, содержащего 50 мг пеларгоновой кислоты C₈H₁₇COOH. Поверхностное натяжение исследуемого раствора 57,0·10⁻³ Дж/м².

Считать, что поверхностное натяжение изменяется в указанном диапазоне концентраций линейно.

Решение:

Находим $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ (Приложение 20) при 10°C , которое составляет $74,22 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Молярная концентрация кислоты в растворе равна:

$$c_2 = \frac{m}{M} = \frac{0,05}{158} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; c_1 = 0.$$

По уравнению Гиббса (310) рассчитаем адсорбцию раствора пеларгоновой кислоты:

$$\begin{aligned} \Gamma &= -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \\ &= -\frac{0,05}{158 \cdot 8,314 \cdot 283} \cdot \frac{57,0 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{3,16 \cdot 10^{-4}} = 7,318 \text{ мкмоль/м}^2 \end{aligned}$$

2. По уравнению Шишковского рассчитать поверхностное натяжение водного раствора масляной кислоты с концентрацией 0,104 моль/л при 273 К. Поверхностное натяжение воды при той же температуре $75,62 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Константы уравнения Шишковского $B = 12,6 \cdot 10^3$ Дж/м², $K = 21,5$ л/моль.

Решение:

По уравнению Шишковского (322), рассчитываем поверхностное натяжение водного раствора масляной кислоты, учитывая, что константа B определяется по уравнению (321):

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1 + Kc) = \\ &= 75,62 \cdot 10^3 - 12,6 \cdot 10^3 (1 + 21,5 \cdot 0,104) = 60,82 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2. \end{aligned}$$

3. Найдите значение адсорбции и площади, занимаемой одним ммолем уксусной кислоты при различных концентрациях, если при определении поверхностного натяжения растворов уксусной кислоты при 20°C были получены следующие результаты:

c , моль/л	0	0,01	0,1	0,5	1,0
σ , мДж/м ²	72,26	70,02	66,88	61,66	57,28

Решение:

Рассчитываем величину адсорбции уксусной кислоты по уравнению (310):

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

$$\Gamma_1 = - \frac{\frac{0+0,01}{2}}{8,314 \cdot 293} \frac{(70,02 - 73,26) \cdot 10^{-3}}{0,01 - 0} = 0,67 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2;$$

$$\Gamma_2 = - \frac{\frac{0,1+0,01}{2}}{8,314 \cdot 293} \frac{(66,88 - 70,02) \cdot 10^{-3}}{0,1 - 0,01} = 0,80 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2;$$

$$\Gamma_3 = - \frac{\frac{0,1+0,5}{2}}{8,314 \cdot 293} \frac{(61,66 - 66,88) \cdot 10^{-3}}{0,5 - 0,1} = 1,65 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2;$$

$$\Gamma_4 = - \frac{\frac{0,5+0,1}{2}}{8,314 \cdot 293} \frac{(57,28 - 61,66) \cdot 10^{-3}}{1,0 - 0,5} = 2,73 \cdot 10^{-7} \text{ моль/м}^2.$$

Рассчитаем площадь, занимаемую одним ммолем уксусной кислоты при заданных концентрациях, по уравнению, которое следует из уравнения (318):

$$S = \frac{n}{\Gamma}$$

$$S_1 = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0,67 \cdot 10^{-7}} = 1,49 \cdot 10^4 \text{ м}^2; \quad S_2 = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{0,80 \cdot 10^{-7}} = 1,25 \cdot 10^4 \text{ м}^2;$$

$$S_3 = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,65 \cdot 10^{-7}} = 0,6 \cdot 10^4 \text{ м}^2; \quad S_4 = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2,73 \cdot 10^{-7}} = 0,37 \cdot 10^4 \text{ м}^2.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите адсорбцию (моль/м²) H₂SO₄ из ее 20%-ного раствора на границе газ – раствор при 18°С, если поверхностное натяжение этого раствора 75,2·10⁻³ Дж/м², а воды – 73,05·10⁻³. Плотность раствора серной кислоты 1,143 г/см³. Считать, что поверхностное натяжение изменяется в указанном диапазоне концентраций линейно.

(Ответ: -8,89·10⁻⁷ моль/м²)

2. Вычислите адсорбцию *n*-валериановой кислоты на поверхности раздела "раствор – воздух" при 293 К, если зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации следующая:

Концентрация <i>c</i> , моль/л	0	0,0103	0,0206	0,0683	0,2049
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,53	65,45	59,78	49,31	35,20

(Ответ: 1,45·10⁻⁶; 3,49·10⁻⁶; 3,95·10⁻⁶; 5,78·10⁻⁶ моль/м²)

3. Рассчитать адсорбцию себациновой кислоты и построить изотерму адсорбции по зависимости $\sigma - c$ для ее водных растворов при $T = 293$ К.

№	<i>c</i> , кг/м ³	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	№	<i>c</i> , кг/м ³	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
1	0	72,90	10	0,10	61,91
2	0,01	71,70	11	0,15	59,44
3	0,02	68,37	12	0,20	58,14
4	0,03	67,42	13	0,25	57,06
5	0,05	64,93	14	0,30	56,19
6	0,06	63,84	15	0,35	55,31
7	0,07	63,56	16	0,40	54,11
8	0,08	62,33	17	0,45	52,90
9	0,09	62,05			

4. Растворенное в воде ПАВ адсорбируется на поверхности ртуть – вода. При концентрации ПАВ 0,3 моль/л степень заполнения поверхности составляет 0,6. Рассчитайте поверхностное натяжение на границе раздела ртуть – вода при 298 К, если кон-

центрация ПАВ равна 0,2 моль/л. Предельное значение площади, занимаемой молекулой ПАВ на поверхности ртуть – вода, равно $0,20 \text{ нм}^2$. ($\sigma_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}}^0 = 465 \cdot 10^{-3} \text{ мДж/м}^2$)
(*Ответ:* $0,359 \text{ Дж/м}^2$)

5. Сравните поверхностную активность пропионовой и масляной кислот в водных растворах в данном интервале концентраций, если известно:

Кислота	с, моль/л	σ , мДж/м ²
пропионовая	0,0312	69,5
	0,0625	67,7
масляная	0,0312	65,8
	0,0625	60,4

Выполняется ли правило Дюкло – Траубе?
(*Ответ:* правило выполняется)

1.8.3. Адсорбция на границе «твердое тело – газ» и «твердое тело – жидкость»

Основные уравнения

Мономолекулярная адсорбция, уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха

При адсорбции растворенных веществ твердыми адсорбентами адсорбцию нельзя рассчитать по уравнению Гиббса, так как нет методов измерения поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело – жидкость. Количество адсорбированного вещества (адсорбата) определяют по изменению его концентрации в растворе. Величина адсорбции a для твердых адсорбентов – это количество вещества, которое адсорбируется 1 граммом адсорбента.

Для расчета адсорбции вещества из раствора на 1 г адсорбента используют формулу:

$$a = \frac{(c_0 - c_p)V}{m_{\text{адс}}}, \quad (325)$$

где c_0 – концентрация вещества до адсорбции, моль/л; c_p – концентрация вещества в состоянии адсорбционного равновесия, моль/л; V – объем раствора, л; $m_{\text{адс}}$ – масса адсорбента.

Степень адсорбции равна

$$h = \frac{c_0 - c_p}{c_0} \cdot 100\%, \quad (326)$$

и показывает полноту извлечения растворенного вещества с помощью данного сорбента.

Адсорбцию вещества на границах не являющихся легкоподвижными рассчитывают по *уравнению Ленгмюра для границы «твердая фаза – газ» или «твердая фаза – жидкость»* :

$$a = a_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (327)$$

если адсорбция происходит из раствора, и

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (328)$$

если адсорбция происходит из газовой фазы.

Определив площадь, приходящуюся на одну молекулу в плотном адсорбционном слое, по графику, аналогичному (72), можно рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{\text{уд}}$:

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} S_0 N_A, \quad (329)$$

При не слишком малых и не слишком больших концентрациях или давлениях адсорбируемого вещества изотерму адсорбции можно приближенно описать эмпирическим *уравнением Фрейндлиха*

$$a = \frac{x}{m} = Kc^{1/n}, \quad (330)$$

или

$$a = \frac{x}{m} = Kp^{1/n}, \quad (331)$$

где K и $1/n$ – константы; c и p – равновесные концентрация и давление адсорбата. Константа K колеблется в широких пределах и зависит от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры. Физический смысл константы становится ясным, если положить $c = 1$ моль/л или $p = 1$ кПа. Тогда $K = a$, то есть константа K представляет собой величину адсорбции при давлении или концентрации, равной единице. Константа $1/n$ – адсорбционный показатель; ее значения обычно лежат в пределах $0,1 - 1$ и зависят от природы адсорбата и температуры. С повышением температуры константа K уменьшается, а $1/n$ увеличивается.

При логарифмировании уравнение Фрейндлиха переходит в линейную форму и в координатах $\lg(x/m) - \lg c$ изотерма имеет вид прямой (рис. 75):

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg c. \quad (332)$$

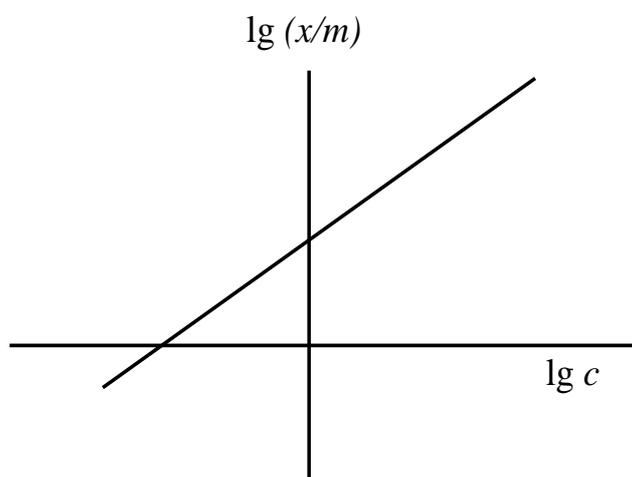


Рис. 75. График для определения констант уравнения адсорбции Фрейндлиха

Линейная форма изотермы Фрейндлиха позволяет определить графически константы уравнения K и $1/n$. Константу K определяют по графику методом экстраполяции или интерполяции при $x = 0$, а затем по формуле (См. «Вводный блок. Основы математической обработки экспериментальных данных»), ис-

пользуя координаты y_i и x_i любой точки, лежащей на прямой, рассчитывают константу $1/n$ (рис. 75).

Полимолекулярная адсорбция

Если адсорбция протекает с образованием полимолекулярного адсорбционного слоя, то изотерма адсорбции отличается от ленгмюровской (рис. 76) и имеет более сложный вид (рис. 77).

С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер (1935–1940) создали *теорию полимолекулярной адсорбции* (сокращенно – теорию БЭТ). Используя ряд положений теории Ленгмюра, они сделали дополнительное допущение о возможности образования на поверхности адсорбента комплексов между адсорбционным центром и одной, двумя, тремя и большим числом молекул адсорбента. В этой теории процесс адсорбции рассматривается как ряд последовательных квазихимических реакций со своими константами равновесия. На активных центрах поверхности адсорбента могут образоваться конденсированные полимолекулярные слои.

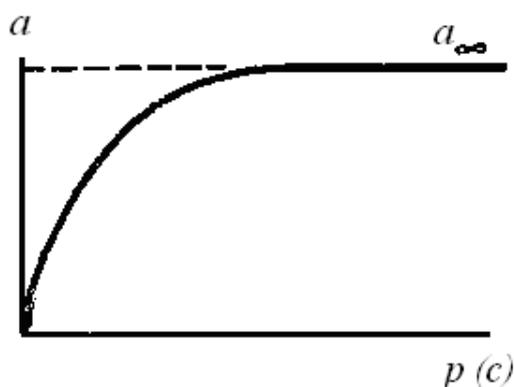


Рис. 76. Изотерма адсорбции Ленгмюра

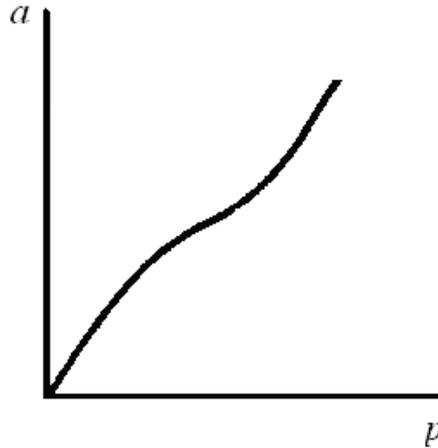


Рис. 77. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Согласно теории БЭТ при температуре ниже критической каждая молекула, адсорбированная в первом слое, является активным центром для молекул, образующих второй слой адсорбата, а дифференциальная теплота адсорбции q_a во всех слоях, кроме первого, равна теплоте конденсации ΔH_k . В результате авторами было получено уравнение изотермы адсорбции теории БЭТ:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty c} + \frac{c-1}{a_\infty c} \cdot \frac{p}{p_s}, \quad (333)$$

где $c = \exp[(q_a - \Delta H_k)/RT]$ и a_∞ – константа, p – равновесное и давление адсорбата.

Уравнение (333) в координатах $a - p/p_s$ соответствует s-образной кривой, а в координатах $p/p_s - \frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$ – прямой линией (рис. 78). При $0,05 < p/p_s < 0,30$ по наклону этой прямой можно графически определить предельную адсорбцию a_∞ . Теория БЭТ позволяет также определить площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата в адсорбционном слое (уравнение 318).

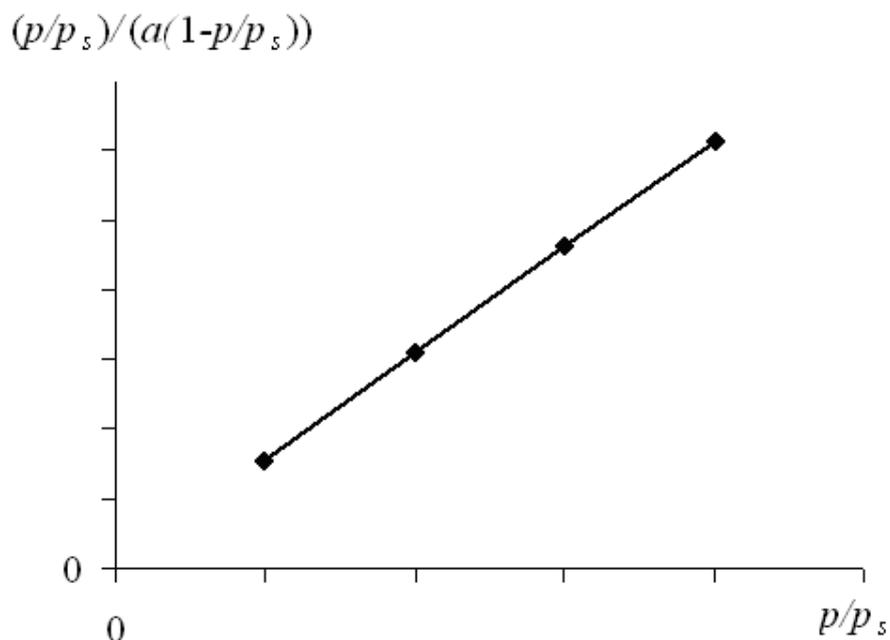


Рис. 78. Изотерма полимолекулярной адсорбции в линейном виде

Уравнение полимолекулярной адсорбции широко применяется для определения удельной поверхности адсорбентов.

Капиллярная конденсация

Конденсацию паров смачивающей жидкости в капиллярах твердого тела называют *капиллярной конденсацией*. Пар может конденсироваться лишь при температуре ниже критической. Когда пар над мениском достигает насыщения, начинается конденсация и поры адсорбента заполняются жидкостью. Если образующаяся жидкость хорошо смачивает стенки капилляров, то есть поверхность адсорбента, то в капиллярах образуются вогнутые мениски.

Изотермы сорбции при капиллярной конденсации имеют S-образную форму (рис. 79). Характерные особенности таких изотерм заключаются в том, что вначале на кривой намечается некоторый предел адсорбции (почти горизонтальный участок), но при достижении определенного давления кривая резко идет вверх, что говорит о быстром возрастании количества поглощенного пара в результате капиллярной конденсации. И еще одна особенность состоит в несовпадении изотерм сорбции и десорбции, то

есть в наличии *сорбционного гистерезиса*. Это означает, что одному и тому же давлению пара отвечают разные величины сорбции в зависимости от направления процесса. Явление гистерезиса объясняется главным образом наличием следов воздуха в порах, препятствующего полному смачиванию их стенок, разнообразием формы и радиусов капилляров.

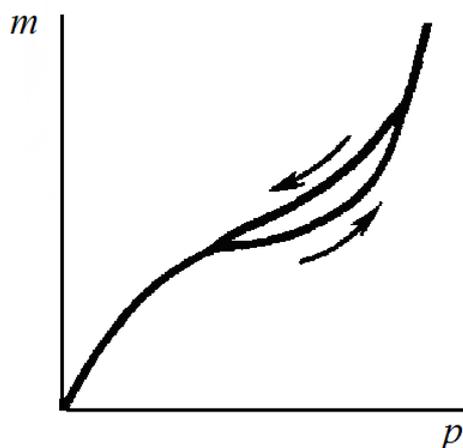


Рис. 79. Изотерма сорбции при капиллярной конденсации (m – масса поглощенных сорбентом паров, p – равновесное давление)

Конденсация пара адсорбата в капиллярах на вогнутой поверхности жидкости (жидкий адсорбат смачивает поверхность капилляра) происходит при давлении пара более низком, чем давление насыщенного пара адсорбата над плоской поверхностью жидкости. Причиной этого является различие гидростатических давлений по обе стороны мениска жидкости.

На искривленной поверхности жидкости возникает так называемое *капиллярное давление* (рис. 80). Оно равно разности гидростатических давлений между точкой, расположенной в фазе (в данном случае – газ), к которой мениск обращен вогнутой стороной, и точкой, расположенной в фазе (в данном случае – жидкость), к которой мениск обращен выпуклой стороной и определяется *уравнением Лапласа для капиллярного давления* (334):

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}, \quad (334)$$

где $\Delta p = p_2 - p_1$; r – радиус кривизны сферического мениска жидкого адсорбата в капилляре.

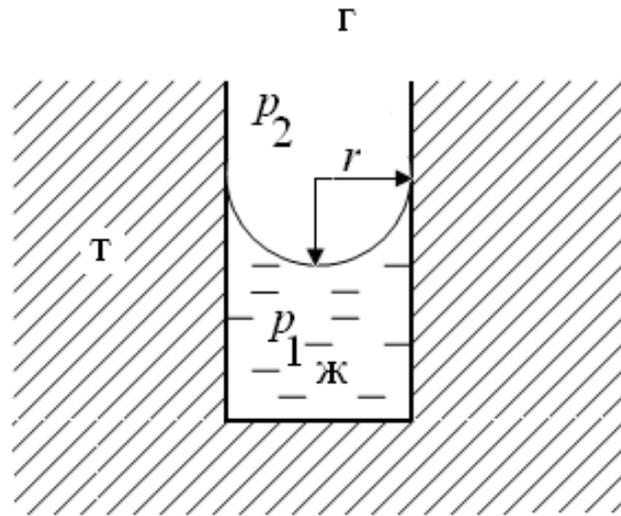


Рис. 80. Схема, иллюстрирующая возникновение капиллярного давления, где p_2 и p_1 – давление в газовой (жидкой) и жидкой фазе соответственно, r – радиус кривизны сферического мениска в капилляре

Пониженное гидростатическое давление жидкости под ее вогнутым мениском приводит к пониженному давлению ее насыщенного пара по сравнению с давлением насыщенного ее пара над плоской поверхностью этой же жидкости.

Связь между радиусом r вогнутого сферического мениска, образовавшегося в капилляре и давлением насыщенного пара p_r жидкости над этим мениском дается уравнением Томсона – Кельвина,

$$p_r = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (335)$$

где p_s – давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости; σ – поверхностное натяжение жидкости; V – мольный объем жидкости; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Если мениск имеет цилиндрическую форму, уравнение (335) принимает вид

$$p_r = p_s \exp\left(-\frac{\sigma V_m}{rRT}\right), \quad (336)$$

где r – радиус кривизны цилиндрического мениска жидкого адсорбата в капилляре.

Сравнение уравнений (335) и (336) показывает, что давление пара адсорбата над цилиндрическим мениском жидкости всегда больше, чем над сферическим мениском той же жидкости с тем же радиусом, однако оба эти давления больше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью этой же жидкости. Это соотношение позволяет объяснить капиллярную конденсацию.

Уравнение Томсона – Кельвина является основным при расчетах, связанных с явлениями капиллярной конденсации. Если известны давление насыщенного пара жидкости над плоской поверхностью p_s , и радиус капилляров адсорбента, то по уравнению Томсона – Кельвина можно вычислить давление пара p , выше которого в капиллярах начинается конденсация на их цилиндрических стенках (уравнение (336)), а затем десорбция с вогнутого сферического мениска (уравнение (335)).

Адсорбция электролитов. Неспецифическая (эквивалентная) адсорбция ионов. Избирательная адсорбция ионов. Правило Панета – Фаянса

В зависимости от природы адсорбента процессы адсорбции ионов электролитов подразделяются на ионную адсорбцию и ионный обмен.

Ионная адсорбция заключается в адсорбции ионов из растворов электролитов на поверхности твердых веществ, кристаллическая решетка которых состоит из ионов или полярных молекул, то есть на полярных адсорбентах. Ионная адсорбция имеет ряд характерных особенностей.

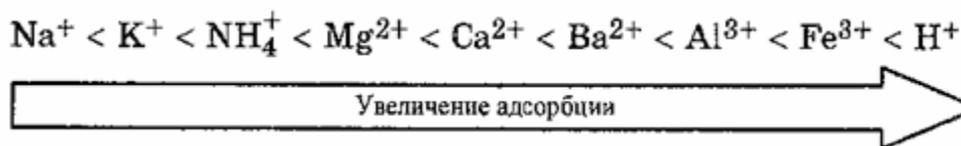
На адсорбции ионов существенным образом сказывается природа адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются обычно только на поверхностях, состоящих из полярных молекул или из ионов. Поэтому ионную адсорбцию часто называют также полярной адсорбцией. Микроучастки поверхности,

несущие определенный заряд, адсорбируют противоположно заряженные ионы. При этом ионы электролита, несущие противоположный знак, непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с ними на поверхности адсорбента так называемый двойной электрический слой.

Радиус ионов сильно влияет на их способность адсорбироваться. Из ионов одинаковой валентности максимальную адсорбционную способность проявляют ионы наибольшего радиуса. Причина этого явления, с одной стороны, заключается в большой поляризуемости таких ионов и, следовательно, их способности притягиваться поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул, с другой стороны, в меньшей гидратации ионов (чем больше радиус иона, тем меньше при одном и том же заряде его гидратация). Гидратация вообще препятствует адсорбции ионов, так как наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие. По величине адсорбции ионы располагаются в так называемые *лиотропные ряды*, которые для водных систем выглядят так:



Многочargedные ионы адсорбируются лучше однозарядных, исключение составляет катион водорода:



Если в растворе электролита имеются такие же ионы, как и в составе твердого адсорбента, то ионная адсорбция принимает строго избирательный характер, описываемый *правилом Панета – Фаянса – Пескова* об избирательной ионной адсорбции: на поверхности кристалла преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки адсорбента или изоморфны им по строению и могут достроить кристалличе-

скую решетку. Ионная адсорбция не всегда обратима, так как она может сопровождаться хемосорбцией, приводящей, например, к образованию малорастворимого вещества.

Ионный обмен. Иониты и их классификация. Обменная емкость. Применение ионитов в фармации

Ионный обмен протекает на тех адсорбентах, которые являются полиэлектролитами (ионообменники, иониты, ионообменные смолы).

Ионный обмен называется процесс эквивалентного обмена ионов, находящихся в ионообменнике, на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе. Процесс ионного обмена обратим.

Иониты подразделяются на катиониты, аниониты и амфотерные иониты.

Катиониты – вещества, содержащие в своей структуре фиксированные отрицательно заряженные группы (фиксированные ионы), около которых находятся подвижные катионы (противоионы), которые могут обмениваться с катионами, находящимися в растворе (рис. 81).

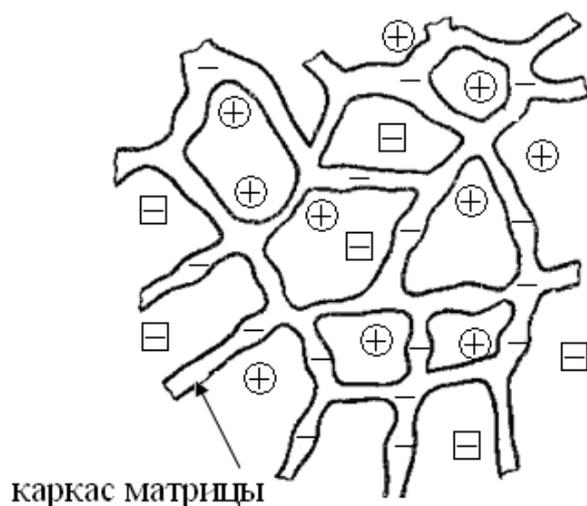


Рис. 81. Модель матрицы полиэлектролита (катионита) с фиксированными анионами и подвижными противоионами, где — — фиксированные ионы; \ominus — катионы, \oplus — противоионы

Различают природные катиониты: цеолиты, пермутиты, силикагель, целлюлоза, а также искусственные: высокомолекулярные твердые нерастворимые ионогенные полимеры, содержащие чаще всего сульфогруппы, карбоксильные, фосфиновокислые, мышьяковокислые или селеновокислые группы. Реже применяются синтетические неорганические катиониты, являющиеся чаще всего алюмосиликатами.

По степени ионизации ионогенных групп катиониты делят на сильнокислотные и слабокислотные. Сильнокислотные катиониты способны обменивать свои подвижные катионы на внешние катионы в щелочной, нейтральной и кислой средах. Слабокислотные катиониты обменивают противоионы на другие катионы только в щелочной среде. К сильнокислотным относят катиониты с сильно диссоциированными кислотными группами – сульфокислотными. К слабокислотным относят катиониты, содержащие слабодиссоциированные кислотные группы – фосфорнокислотные, карбоксильные, оксифенильные.

Аниониты – ионообменники, которые содержат в своей структуре положительно заряженные ионогенные группы (фиксированные ионы), около которых находятся подвижные анионы (противоионы), которые могут обмениваться с анионами, находящимися в растворе (рис. 82). Различают природные и синтетические аниониты.



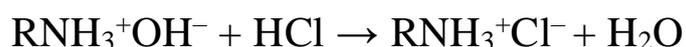
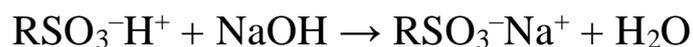
Рис. 82. Модель матрицы полиэлектролита (анионита) с фиксированными катионами и подвижными противоионами, где + – фиксированные ионы;

+ – катионы, - – противоионы

Синтетические аниониты содержат в макромолекулах положительно заряженные ионогенные группы. Слабоосновные аниониты имеют в своем составе первичные, вторичные и третичные аминогруппы, сильноосновные аниониты содержат группы четвертичных ониевых солей и оснований (аммониевых, пиридиниевых, сульфониевых, фосфониевых). Сильноосновные аниониты обменивают подвижные анионы в кислой, нейтральной и щелочной средах, слабоосновные – только в кислой среде.

Амфотерные иониты содержат и катионные, и анионные ионогенные группы. Эти иониты могут сорбировать одновременно и катионы и анионы.

Количественной характеристикой ионита является *полная обменная емкость* (ПОЕ). Определение ПОЕ можно осуществить статическим или динамическим методом, основанном на реакциях, протекающих в системе «ионит – раствор»:



Емкость определяется числом ионогенных групп в ионите и поэтому теоретически должна быть постоянной величиной. Однако практически она зависит от ряда условий. Различают статическую обменную емкость (СОЕ) и динамическую обменную емкость (ДОЕ). Статическая обменная емкость — полная емкость, характеризующая общее количество ионогенных групп (в миллиэквивалентах), приходящихся на единицу массы воздушно-сухого ионита или на единицу объема набухшего ионита. Природные иониты имеют небольшую статическую обменную емкость, не превышающую 0,2—0,3 мэкв/г. Для синтетических ионообменных смол она находится в пределах 3—5 мэкв/г, а иногда достигает 10,0 мэкв/г.

Динамическая, или рабочая, обменная емкость относится только к той части ионогенных групп, которые участвуют в ионном обмене, протекающем в технологических условиях, например, в ионообменной колонке при определенной относительной скорости движения ионита и раствора. Динамическая емкость зависит от скорости движения, размеров колонки и других факторов и всегда меньше статической обменной емкости.

Для определения статической обменной емкости ионитов применяют различные методы. Все эти методы сводятся к насыщению ионита каким-либо ионом, затем вытеснению его другим ионом и анализу первого в растворе. Например, катионит удобно полностью перевести в H^+ -форму (противоионами являются ионы водорода), затем промыть его раствором хлорида натрия и полученный кислый раствор оттитровать раствором щелочи. Емкость равна отношению количества перешедшей в раствор кислоты к навеске ионита.

При статическом методе титруют кислоту или щелочь, которые в результате ионообменной адсорбции появляются в растворе.

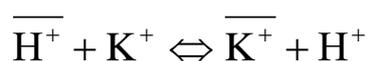
При динамическом методе ПОЕ определяется с помощью хроматографических колонок. Через колонку, заполненную ионообменной смолой, пропускают раствор электролита и регистрируют зависимость концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора (выходная кривая). ПОЕ рассчитывают по формуле

$$\text{ПОЕ} = \frac{cV_{\text{общ}}}{m}, \quad (337)$$

где $V_{\text{общ}}$ – суммарный объем раствора, содержащий вытесненную из смолы кислоту; c – концентрация кислоты в этом растворе; m – масса ионообменной смолы в колонке.

Константу равновесия ионного обмена можно определить из данных о равновесном распределении ионов в статических условиях (равновесное состояние при ионном обмене описывается законом действия масс), а также динамическим методом по скорости перемещения зоны вещества по слою смолы (элюентная хроматография).

Для реакции ионного обмена



константа равновесия равна

$$K_{K^+/H^+} = \frac{[\overline{K^+}][H^+]}{[\overline{H^+}][K^+]}, \quad (338)$$

где $\overline{[K^+]}$, $\overline{[H^+]}$ – концентрация ионов в ионите; $[K^+]$, $[H^+]$ – концентрация ионов в растворе.

Применяя иониты, можно умягчить воду или опреснять засоленную воду и получать пригодную для фармацевтических целей. Другое применение ионообменной адсорбции в фармации состоит в использовании его для аналитических целей как метода извлечения из смесей того или другого анализируемого компонента.

Примеры решения задач

1. В 60 мл раствора с концентрацией некоторого вещества 0,440 моль/л поместили активированный уголь массой 3 г. Раствор с адсорбентом взбалтывали до установления адсорбционного равновесия, в результате чего концентрация вещества снизилась до 0,350 моль/л. Вычислите величину адсорбции и степень адсорбции.

Решение:

Адсорбция рассчитывается по формуле (325):

$$a = \frac{(c_0 - c_p)V}{m_{\text{адс}}}$$

$$a = \frac{(0,440 - 0,350) \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{3} = 0,0018 \text{ моль/г.}$$

По формуле (326) определяем степень адсорбции

$$h = \frac{0,440 - 0,350}{0,440} \cdot 100\% = 20,5\%.$$

2. По приведенным данным для адсорбции димедрола на поверхности угля рассчитайте графически константы уравнения Ленгмюра:

c , моль/л	3,00	4,26	5,42	6,84
a , мкмоль/м ²	0,80	0,86	0,89	0,90

Рассчитайте адсорбцию димедрола при концентрации 3,8 моль/л.

Решение:

Для графического определения констант уравнения Ленгмюра используем линейную форму этого уравнения (327):

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}K} \frac{1}{c}$$

Рассчитаем значения $1/a$ и $1/c$:

$1/a, \text{ м}^2/\text{мкмоль}$	1,25	1,163	1,12	1,11
$1/c, \text{ л/моль}$	0,33	0,23	0,18	0,146

Строим график в координатах $1/a - 1/c$ (рис. 83).

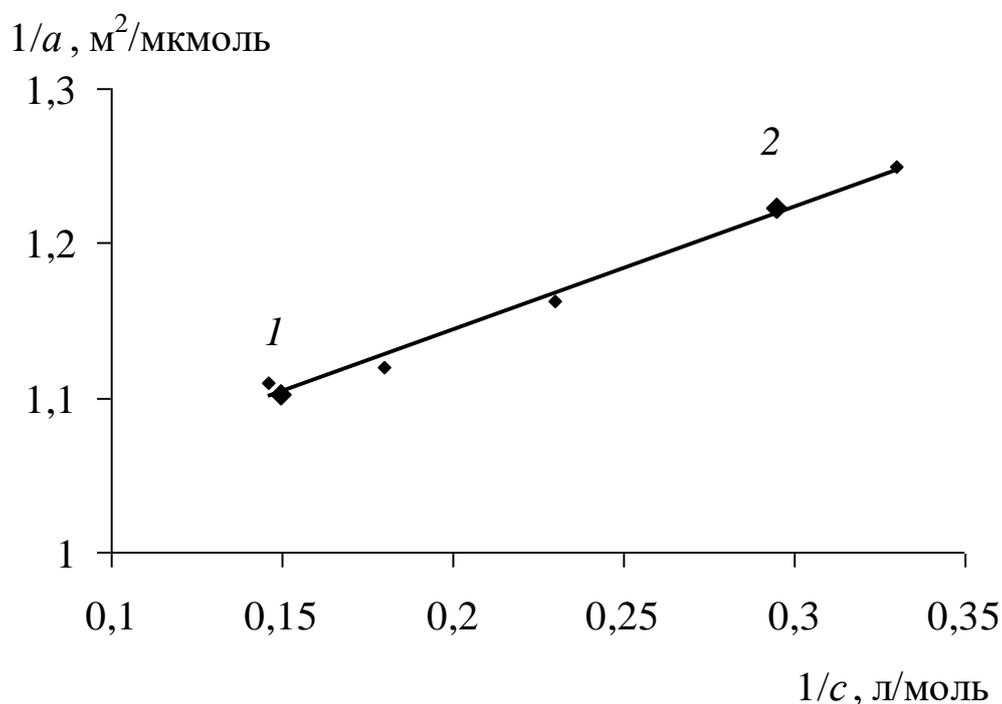


Рис. 83. Графическое определение констант уравнения Ленгмюра

В том случае, когда точка $x = 0$ расположена за пределами рисунка, используют *второй способ* (См. «Вводный блок. Основы математической обработки экспериментальных данных») определения коэффициентов прямой $y = ax + b$. Вначале выбираем две любые точки, лежащие на прямой (рис. 83) и определяем их координаты:

$$(\cdot)1(0,15; 1,11); \quad (\cdot)2(0,30; 1,25).$$

Затем рассчитываем угловой коэффициент по формуле:

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{1,25 - 1,11}{0,30 - 0,15} = 0,93.$$

Далее по уравнению рассчитываем значение коэффициента b :

$$b = y_1 - ax_1 = 0,11 - 0,93 \cdot 0,15 = 0,029.$$

Получаем, что $b = 1/a_\infty = 0,029$ мкмоль/м², следовательно $a_\infty = 34,48$ мкмоль/м².

Константа адсорбционного равновесия K определяется следующим образом:

$$a = \frac{1}{a_\infty K};$$

$$0,93 = \frac{1}{34,48K};$$

$$K = 0,032 \text{ л/моль.}$$

Рассчитаем адсорбцию димедрола при концентрации 3,8 моль/л по уравнению Ленгмюра (327):

$$a = a_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} = 34,48 \cdot 10^{-6} \frac{0,032 \cdot 3,8}{1 + 0,032 \cdot 3,8} = 3,65 \text{ мкмоль/м}^2.$$

3. При изучении адсорбции бензойной кислоты на твердом адсорбенте получены следующие данные:

c , моль/л	6,00	25,0	53,0	118
x/m , моль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

Рассчитать графически константы уравнения Фрейндлиха. Рассчитать адсорбцию бензойной кислоты при концентрации 0,028 моль/л.

Решение:

Для расчета констант уравнения Фрейндлиха необходимо использовать линейную форму уравнения (332), в координатах $\lg(x/m) - \lg c$ изотерма имеет вид прямой.

Найдем значения $\lg c$ и $\lg x/m$, входящие в линеаризованное уравнение Фрейндлиха.

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg c$$

$\lg c$	-2,22	-1,6	-1,275	-0,928
$\lg x/m$	-0,356	-0,11	0,017	0,158

Строим график в координатах $\lg(x/m) - \lg c$ (рис. 84).

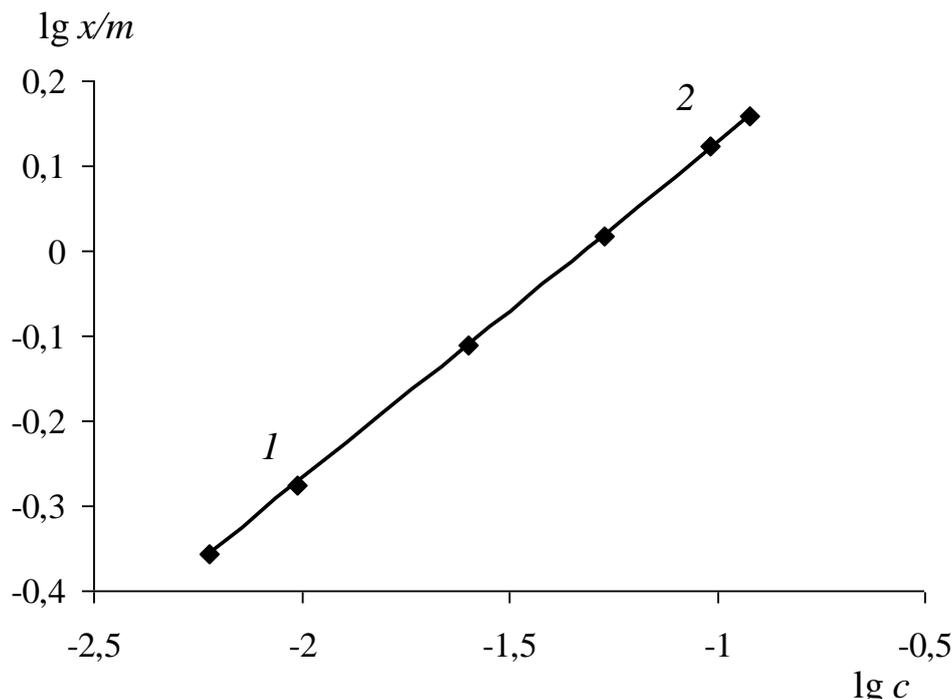


Рис. 84. Графическое определение констант уравнения Фрейндлиха

Так как точка $x = 0$ расположена за пределами рисунка (84), используем *второй способ* определения коэффициентов прямой $y=ax+b$ (См. «Вводный блок. Основы математической обработки экспериментальных данных»). Вначале выбираем две любые точки, лежащие на прямой (например, точки 1 и 2) и определяем их координаты:

$$(\cdot)1 (-2,0; -0,28); \quad (\cdot)2 (-1,0; 0,14).$$

Затем рассчитываем угловой коэффициент по формуле:

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$a = \frac{0,14 - (-0,28)}{-1,0 - (-2,0)} = 0,42.$$

Далее по уравнению рассчитываем значение коэффициента b :

$$b = y_1 - ax_1 = -0,28 - 0,42 \cdot (-2,0) = 0,56.$$

Константы уравнения Фрейндлиха равны:

$$\lg K = b = 0,56; K = 10^{0,56} = 3,63;$$

$$1/n = a = 0,42.$$

Рассчитаем адсорбцию бензойной кислоты при концентрации 0,028 моль/л, используя уравнение Фрейндлиха (330):

$$a = \frac{x}{m} = Kc^{1/n} = 3,63 \cdot 0,028^{0,42} = 0,81 \text{ мкмоль/г}.$$

4. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным об адсорбции газообразного азота:

p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4
$a \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг	0,71	0,81	0,93	1,09

Площадь, занимаемая молекулой азота в плотном монослое, равна 0,08 нм², плотность азота 1,25 кг/м³.

Решение:

Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ в линейной форме имеет вид (333)

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty c} + \frac{c-1}{a_\infty c} \cdot \frac{p}{p_s}$$

Для построения графика определим значения: $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)}$

$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} \cdot 10^{-4}$, кг/моль	156	309	461	611
p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4

Строим график в координатах $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} - p/p_s$ (рис. 85).

Используем *первый способ* (См. «Вводный блок. Основы математической обработки экспериментальных данных»)

ления коэффициентов прямой $y=ax+b$. По графику определяем значение коэффициента b , как ординату точки, лежащей на прямой, у которой абсцисса равна 0 ($x = 0$): $b = 5$. Выбираем точку на прямой и определяем ее координаты:

$$(\cdot)1 (0,2; 309).$$

Затем рассчитываем угловой коэффициент:

$$a = \frac{y_1 - b}{x_1} = \frac{309 - 5}{0,2} = 1520.$$

$$(p/p_s)/(a(1-p/p_s))$$

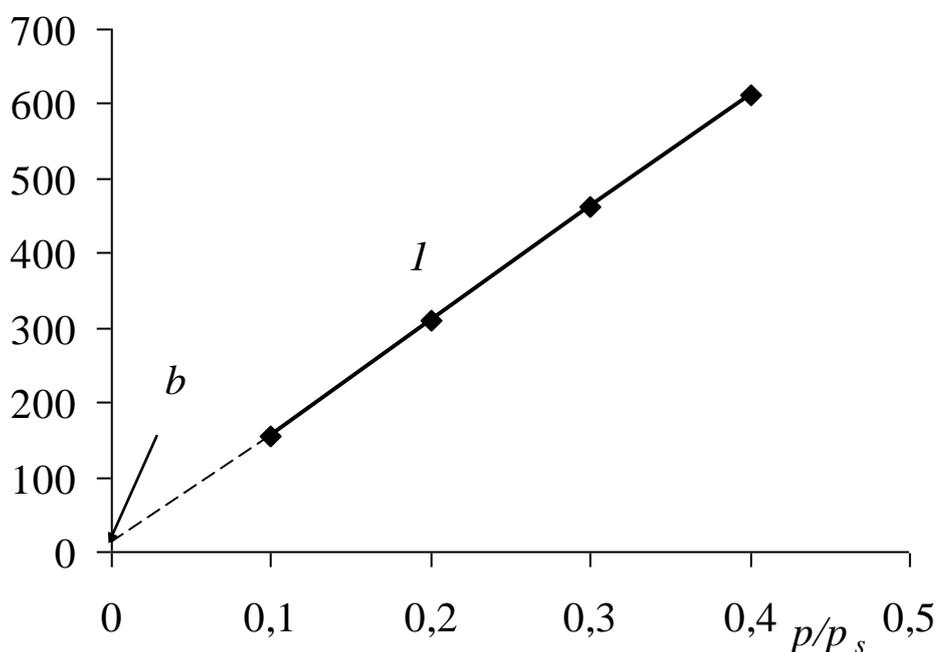


Рис. 85. Графическое определение констант уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ

Константы уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ равны:

$$\frac{1}{a_{\infty}c} = b = 5; \quad \frac{c-1}{a_{\infty}c} = a = 1520.$$

Решая систему уравнений, получаем $a_{\infty} = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Чтобы вычислить предельное значение адсорбции, отнесем a_{∞} к 1 моль:

$$a_{\infty} = \frac{6,6 \cdot 10^{-8} \cdot 1,25}{28} = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Величину удельной поверхности адсорбента находим по формуле (329):

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} S_0 N_A = 0,29 \cdot 10^{-8} \cdot 0,08 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,84 \cdot 10^6 \text{ м}^2.$$

5. Полистирольный сульфокатионит в H^+ -форме массой 1 г внесли в раствор KCl с исходной концентрацией $c_0 = 100$ экв/ м^3 объемом $V = 50$ мл и смесь выдержали до равновесного состояния. Рассчитайте равновесную концентрацию калия в ионите, если константа ионообменного равновесия $K_{\text{K}^+/\text{H}^+} = 2,5$, а полная обменная емкость катионита ПОЕ = 5 моль-экв/кг.

Решение:

Для определения константы ионного обмена используем уравнение (338). В смоле ионы H^+ обмениваются на эквивалентное количество ионов K^+ , а суммарное содержание ионов равно ПОЕ. Пусть $[\overline{\text{K}^+}]$ равно x , тогда

$$[\overline{\text{H}^+}] = \text{ПОЕ} - [\overline{\text{K}^+}] = 5 - x.$$

Равновесная концентрация ионов H^+ в растворе, проявляющихся в результате вытеснения их из ионита, равна

$$[\text{H}^+] = \frac{[\overline{\text{K}^+}]m}{V} = x \cdot \frac{m}{V} = \frac{x \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-5}} = 20x$$

Равновесная концентрация ионов K^+ в растворе составляет:
 $[\text{K}^+] = c_0 - [\text{H}^+] = 100 - 20x$

С учетом полученных выражений для равновесных концентраций ионов уравнение константы ионного обмена можно записать так:

$$2,5 = \frac{x(20x)}{(100 - 20x)(5 - x)}.$$

После преобразования получаем:

$$3x^2 - 50x + 125 = 0.$$

Решение квадратного уравнения дает

$$x_1 = \frac{50 + \sqrt{50^2 - 4 \cdot 3 \cdot 125}}{2 \cdot 3} = 13,6; \quad x_2 = \frac{50 - \sqrt{50^2 - 4 \cdot 3 \cdot 125}}{2 \cdot 3} = 3,06.$$

Значение x_1 намного больше ПОЕ, следовательно, $[\overline{K^+}] = 3,06$ моль-экв/кг.

6. Рассчитайте количество сульфокатионита в H^+ -форме и анионита в OH^- -форме, необходимое для очистки 1000 м^3 природной воды, содержащей $0,025 \text{ г/л NaCl}$, $0,04 \text{ г/л MgSO}_4$, $0,12 \text{ г/л Ca(HCO}_3)_2$. ПОЕ катионита $4,2 \text{ экв/кг}$, анионита – $3,5 \text{ экв/кг}$.

Решение:

Определим концентрацию сульфокатионита в H^+ -форме солей.

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m}{M} = \frac{0,025}{58,5} = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaCl}) = c(H^+) = 4,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{MgSO}_4) = \frac{0,04}{120} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{MgSO}_4) = 2c(H^+) = 2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-4} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Ca(HCO}_3)_2) = \frac{0,12}{162} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Ca(HCO}_3)_2) = 2c(H^+) = 2 \cdot 7,4 \cdot 10^{-4} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем суммарное количество сульфокатионита в H^+ -форме:

$$\sum c(H^+) = 4,27 \cdot 10^{-4} + 6,6 \cdot 10^{-4} + 1,48 \cdot 10^{-3} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Масса сульфокатионита в H^+ -форме определяется по формуле (337):

$$\text{ПОЕ} = \frac{V_{\text{общ}} c}{m}$$

$$m = \frac{V \cdot c}{\text{ПОЕ}} = \frac{1000 \cdot 2,57 \cdot 10^{-3}}{4,2} = 612 \text{ кг.}$$

Суммарное количество анионита в OH^- -форме равно:

$$\sum c(\text{OH}^-) = 4,27 \cdot 10^{-4} + 6,6 \cdot 10^{-4} + 1,48 \cdot 10^{-3} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Масса анионита в OH^- -форме также определяется по формуле (337):

$$m = \frac{V \cdot c}{\text{ПОЕ}} = \frac{1000 \cdot 2,57 \cdot 10^{-3}}{3,5} = 734 \text{ кг.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Найти степень заполнения поверхности аэросила при адсорбции натриевой соли бензилпенициллина из растворов с концентрацией 0,004; 0,0075; 0,011 М, если адсорбция описывается уравнением Лэнгмюра с константой адсорбционного равновесия равной 790 M^{-1} .

(*Ответ:* 0,76; 0,86; 0,897)

2. Степень адсорбции пропионовой кислоты из водного раствора углем массой 2 г составила 60%. Определите массу пропионовой кислоты (г) в 1 л водного раствора до адсорбции, если удельная адсорбция равна $2,32 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

(*Ответ:* 0,572 г)

3. В результате изучения сорбции натриевой соли бензилпенициллина из водного раствора на поверхности адсорбента получены следующие данные:

$c \cdot 10^3$, моль/л	0,25	0,5	2	6
$a \cdot 10^2$, моль/г	1,88	2,80	4,98	6,20

Рассчитать константу адсорбционного равновесия и предельную величину адсорбции, если процесс сорбции описывается уравнением Лэнгмюра.

(*Ответ:* $K = 0,157$ л/моль; $1/a_\infty = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{моль}$)

4. Рассчитать адсорбцию уксусной кислоты при концентрации $0,5 \text{ кмоль/м}^3$. По опытным данным определить графически константы уравнения Ленгмюра.

c , моль/л	0,26	0,44	0,54	0,87	1,11
a , мкмоль/м ²	0,22	0,28	0,30	0,36	0,40

(Ответ: $K = 0,177$ л/моль; $a_{\infty} = 5$ мкмоль/ м²; $a = 0,406$ мкмоль/ м²)

5. Постройте кривую адсорбции ацетона на активированном угле при 231°C по следующим данным:

$c_{\text{ацет}}$, ммоль/л	2,34	14,65	88,62	177,7	268,97
$\frac{x}{m}$, ммоль/г	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Используя уравнение Фрейндлиха, рассчитайте количество ацетона, адсорбированного на 1 г угля при $c_{\text{ацет}} = 125$ ммоль/л.

(Ответ: 1,78 ммоль/г)

6. При 77,5 К на серебряном катализаторе была снята изотерма адсорбции криптона, которая характеризуется следующими данными:

p , мм рт.ст.	0,0992	0,1800	0,3686	0,5680	0,6843
V адсорбированного газа 1 кг катализатора, см ³ /г	0,0127	0,0150	0,0176	0,0190	0,198

Рассчитайте константы в уравнении БЭТ, удельную поверхность катализатора, приняв площадь одной молекулы криптона равной $19,5 \cdot 10^{-20}$ м², плотность раствора криптона равна 3,739 г/л, давление насыщенного пара криптона 2,57 мм рт.ст.

(Ответ: 68 м²/г; 0,5; 763,05 см²/г)

7. При изучении адсорбции метанола получены данные

p , кПа	1,28	2,56	3,84	5,12	6,40
a , ммоль/г	7,5	8,0	8,3	8,6	8,8

Рассчитайте адсорбцию метанола при давлении 4,05 кПа.

(Ответ: 8,63 ммоль/г)

8. В 150 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 0,110 моль/л ввели 3 г сильноосновного анионита в OH⁻-форме. После установления равновесия ионного обмена отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл раствора КОН концентрацией 0,05 моль/л. Рассчитайте ПОЕ анионита.

(Ответ: 9,9 экв/кг).

9. Полная обменная емкость сухого сульфокатионита в Na^+ -форме равна 4,8 моль/кг. Определите предельно возможное количество (в г) кобальта (II) и бария (II), которое может сорбировать из соответствующих растворов 1 кг исходного ионита.
(*Ответ:* 141,4 г Co, 329,6 г Ba)

10. Полная обменная емкость анионита в Cl^- - форме равна 4,2 моль/кг. Рассчитайте предельно возможное количество (в г) кобальта (II) и золота (III), которое может сорбировать 1 кг исходного ионита из растворов хлороводородной кислоты, если указанные элементы находятся в виде комплексных анионов $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ и $[\text{AuCl}_4]^-$.
(*Ответ:* 124 г Co, 827 г Au)

11. Ввели 3 г полистирольного сульфокатионита в H^+ -форме, полная обменная емкость которого 5,12 экв/кг, в 0,2 л водного раствора CsCl исходной концентрации $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определите равновесные концентрации ионов H^+ и Cs^+ в растворе и в ионите, если константа ионообменного равновесия равна 2,7.
(*Ответ:* 3,25 экв/кг (в ионите); 31,28 экв/м³ (в растворе))

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная ошибка, 24
Адгезия, 270
Адсорбция, 278
Амфотерные иониты, 304
Аниониты, 303
Бимолекулярные реакции, 219
Внутренняя энергия, 74
Внутренняя энергия
одноатомного идеального
газа, 73
Время полуреакции, 220
Второе начало
термодинамики, 90
Выборка, 12
Генеральная совокупность, 12
Геометрический смысл
производной, 65
Гетерогенная система, 117
Гидрофильные поверхности,
273
Гидрофобные поверхности,
273
Гистерезис, 298
Гомогенная система, 117
Графическая интерполяция,
41
Графическая экстраполяция,
40
Графический метод
определения порядка, 230
Грубая ошибка, 22
Диаграмма с верхней и
нижней температурами
взаиморастворения, 131
Диаграмма с верхней
критической точкой, 129
Диаграмма с верхней
температурой
взаиморастворения, 129
Диаграмма с нижней и
верхней критической
точкой, 131
Диаграмма с нижней
критической точкой, 131
Диаграмма с нижней
температурой
взаиморастворения, 131
Диаграмма состояния воды,
119
Дисперсия, 13
Дисперсия отдельного
измерения, 13
Дисперсия среднего значения,
14
Дифильные молекулы, 281
Дифференциальные методы
определения порядка, 228
Дифференциальный метод
Вант-Гоффа, 232
Доверительная вероятность,
16
Доверительный интервал, 15
Дробная экстракция, 134
Единичное отклонение, 14
Зависимость констант
равновесия химической
реакции от температуры,
110
Закон Гесса, 81

Закон Дальтона, 107
 Закон действующих масс для кинетики, 218
 Закон распределения случайных величин Гаусса, 12
 Значащие цифры, 27
 Изменение теплоемкости в процессе протекания химической реакции, 84
 Изменение функции Гельмгольца и Гиббса в химической реакции, 100
 Изменение функции Гиббса реакции в стандартных условиях, 105
 Изменение энтропии в процессе изменения объема, 92
 Изменение энтропии в химической реакции, 92
 Изменение энтропии при фазовом переходе, 92
 Изотерма поверхностного натяжения, 279
 Инвариантная система, 120
 Интегральная форма уравнения изобары, 110
 Интегральная форма уравнения Клапейрона – Клаузиуса, 120
 Интегральные методы определения порядка, 228
 Ионный обмен, 302
 Истинная теплоемкость, 74
 Капиллярная конденсация, 297
 Капиллярное давление, 298
 Катиониты, 302
 Когезия, 269
 Компоненты, 118
 Константа (концентрационная), 103
 Константа Михаэлиса, 256
 Константа равновесия, 249
 Константа скорости, 218
 Константа химического равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления, 104
 Коэффициент гидрофильности, 274
 Коэффициент поверхностного натяжения, 261
 Коэффициент распределения, 134
 Краевой угол смачивания, 265
 Кривая нормального распределения, 13
 Кривая охлаждения, 126
 Критерий Стьюдента, 18
 Критерий Фишера, 15
 Критическое значение критерия Фишера, 15
 Линия ликвидуса, 129
 Линия солидуса, 129
 Метод избытка реагента, 232
 Метод линеаризации, 59
 Метод наименьших квадратов, 47
 Метод определения порядка реакции по периоду полупревращения, 231

- Метод подстановки
(определение порядка), 228
- Метод сталагмометра (метод
счета капель), 264
- Методы измерения
поверхностного натяжения,
263
- Молекулярность химической
реакции, 219
- Моновариантная система, 119
- Мономолекулярные реакции,
219
- Обратимые реакции, 248
- Общий порядок реакции, 218
- Объем выборки, 13
- Однокомпонентные системы,
118
- Однократная экстракция, 134
- Основной постулат
химической кинетики, 218
- Относительная ошибка, 24
- Ошибки косвенных
измерений, 25
- Ошибки прямых измерений,
24
- Параллельные реакции, 250
- Первое начало
термодинамики, 72
- Перегонка с водяным паром,
132
- Периметр смачивания, 265
- Период полупревращения,
221
- Площадь, занимаемая одной
молекулой, 286
- Поверхности раздела фаз, 260
- Поверхностная активность,
280
- Поверхностная избыточная
энергия Гиббса, 261
- Поверхностно-активные
вещества, 281
- Поверхностно-инактивные
вещества, 281
- Поверхностный слой, 260
- Полная обменная емкость,
304
- Порядок реакции по данному
веществу, 218
- Последовательные реакции,
251
- Правило Вант-Гоффа, 241
- Правило Дюкло-Траубе, 287
- Правило Панета – Фаянса –
Пескова, 301
- Правило фаз Гиббса, 118
- Предельная адсорбция, 283
- Предэкспоненциальный
множитель, 242
- Приборные ошибки, 26
- Принцип независимости
химических реакций, 248
- Промахи, 22
- Работа адгезии, 270
- Работа когезии, 270
- Работа расширения газа, 72
- Работа, совершаемая в
результате протекания
химической реакции, 72
- Распределение Стюдента, 15
- Расходный коэффициент
пара, 133

Расчет константы
химического равновесия
при стандартных условиях
и температуре, 105

Расчет равновесного выхода
продуктов реакции, 111

Расчет энтропии при
нагревании, 91

Реакция второго порядка, 222

Реакция нулевого порядка,
220

Реакция первого порядка, 221

Систематическая ошибка, 22

Скорость реакции, 238

Скорость реакции по
продукту, 212

Скорость реакции по
реагенту, 212

Скорость средняя, 212

Следствия из закона Гесса, 81

Случайная ошибка, 22

Среднее арифметическое
значение, 13

Среднее квадратичное
отклонение отдельного
измерения, 14

Среднее квадратичное
отклонение среднего, 14

Средняя мольная
теплоемкость, 74

Стандартная энтальпия
(теплота) образования
вещества, 82

Стандартная энтальпия
(теплота) сгорания
вещества, 83

Стандартная энтропия, 91

Стандартное состояние, 82

Степень адсорбции, 293

Степень заполнения
поверхности адсорбентом,
286

Степень извлечения при
однократной экстракции,
135

Таблицы *Excel*, 48

Температура эвтектики, 129

Температурный коэффициент
поверхностного натяжения,
272

Температурный коэффициент
скорости реакции, 241

Теория вероятностей, 12

Теория полимолекулярной
адсорбции, 295

Термодинамическая система,
117

Толщина адсорбционного
слоя, 286

Тримолекулярные стадии, 219

Тройная точка, 120

Удельная поверхностная
избыточная энергия
Гиббса, 272

Удельная поверхностная
избыточная энтальпия, 272

Удельная свободная
поверхностная энергия, 261

Уравнение Аррениуса, 241

Уравнение Гиббса –
Гельмгольца, 272

Уравнение Дюпре, 271

- Уравнение изобары Вант-Гоффа (дифференциальная форма), 110
- Уравнение изотермы адсорбции теории БЭТ, 296
- Уравнение изохоры Вант-Гоффа (дифференциальная форма), 110
- Уравнение Кирхгофа, 84
- Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (дифференциальная форма), 120
- Уравнение Клапейрона (дифференциальная форма), 120
- Уравнение Лапласа для капиллярного давления, 298
- Уравнение Ленгмюра для границы твердая фаза – газ или твердая фаза – жидкость, 293
- Уравнение Менделеева – Клапейрона, 71
- Уравнение Михаэлиса – Ментен:, 255
- Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра для границы газ – жидкость, 283
- Уравнение Томсона – Кельвина, 299
- Уравнение Фрейндлиха, 293
- Уравнение Шишковского, 286
- Уравнение Юнга для краевого угла смачивания, 265
- Уровень значимости, 16
- Ускоренное определение срока годности лекарственного препарата, 243
- Фаза, 117
- Фазовое равновесие, 118
- Фазовые диаграммы, 124
- Ферменты, 254
- Число степеней свободы, 14, 118
- Экстракция, 134
- Элементарная реакция (стадия), 218
- Энергия активации, 242
- Энергия Гельмгольца, 96
- Энергия Гиббса, 96
- Энергия связи, 83
- Энтальпия, 74
- Энтальпия (стандартная) химической реакции – расчет по стандартным энтальпиям образования, 81
- Энтальпия (стандартная) химической реакции – расчет по стандартным энтальпиям сгорания, 83
- Энтальпия смачивания, 273
- Энтальпия химической реакции – расчет по энергиям связей, 83

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими величинами
Масса (m)	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$ $1 \text{ г} = 10^3 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ кг}$
Температура (T)	кельвин (К)	$1 \text{ К} = 1^\circ\text{C}$ $T = 273,15 + t$
Длина (l)	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$ $1 \text{ мм} = 10^3 \text{ мкм} = 10^{-1} \text{ см} = 10^{-2} \text{ дм} = 10^{-3} \text{ м}$
Площадь (S) или (A)	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$; $1 \text{ см}^2 = 10^{-4} \text{ м}^2$
Объем (V)	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ мл} = 10^6 \text{ см}^3$ $1 \text{ л} = 10^3 \text{ мл} = 10^3 \text{ см}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3$ $1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3$; $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$
Давление (p)	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия (U , H , G , F)	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 10^3 \text{ мДж} = 10^{-3} \text{ кДж} = 10^{-6} \text{ МДж}$ $1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал}$; $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$
Плотность (ρ)	килограмм на кубический метр (кг/м ³)	$1 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ г/дм}^3 = 1 \text{ г/л} = 10^{-3} \text{ г/см}^3 = 10^{-3} \text{ г/мл}$ $1 \text{ г/см}^3 = 1 \text{ г/мл}$

2. Основные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Постоянная Авогадро	N_A	$6,0220 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Газовая постоянная	R	8,314	Дж/(моль·К)
Постоянная Фарадея	F	96485	Кл·моль ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Планка	h	$6,6262 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Константа Больцмана	k_B	$1,3807 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹
Стандартное ускорение свободного падения	g	9,80665 (точно)	м·с ⁻²

3. Основные математические формулы дифференциального и интегрального исчисления

Таблица производных элементарных функций

Функция	Производная
C (const)	0
x	1
x^n	nx^{n-1}
$\frac{1}{x}$	$-\frac{1}{x^2}$
$\frac{1}{x^n}$	$-\frac{n}{x^{n+1}}$
e^x	e^x
a^x	$a^x \ln a$
$\ln x$	$\frac{1}{x}$
$\lg x$	$\frac{1}{x} \lg e$

Основные правила дифференцирования

$$(u + v - w + \dots + t)' = u' + v' - w' + \dots + t'$$

$$d(u + v - w + \dots + t) = du + dv - dw + \dots + dt$$

$$(uv)' = uv' + u'v \quad d(uv) = u dv + v du$$

$$(cu)' = cu' \quad d(cu) = c du$$

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{vu' - uv'}{v^2} \quad d\left(\frac{u}{v}\right) = \frac{vdu - u dv}{v^2}$$

Основные правила интегрирования

Неопределенный интеграл:

$$\int f(x)dx = F(x) + const$$

$$\int f(x)g'(x)dx = f(x)g(x) - \int f'(x)g(x)dx$$

Простейшие неопределенные интегралы

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C, (n \neq -1)$$

$$\int \frac{dx}{x+a} = \ln|x+a| + C$$

$$\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + C$$

$$\int \ln(x)dx = x \ln x - x + C$$

$$\int af(x)dx = a \int f(x)dx$$

$$\int (u + v - w)dx = \int udx + \int vdx - \int wdx$$

Определенный интеграл:

$$\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(a)$$

Некоторые определенные интегралы:

$$\int_a^b cf(x)dx = c \int_a^b f(x)dx$$

$$\int_a^b (u + v - w)dx = \int_a^b udx + \int_a^b vdx - \int_a^b wdx$$

4. Критические значения коэффициента Стьюдента t

v	Уровень значимости α								
	0,50	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
1	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	127,321	318,309	636,619
2	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	22,327	31,599
3	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,215	12,924
4	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,768
24	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
31	0,682	1,309	1,696	2,040	2,453	2,744	3,022	3,375	3,633
32	0,682	1,309	1,694	2,037	2,449	2,738	3,015	3,365	3,622
33	0,682	1,308	1,692	2,035	2,445	2,733	3,008	3,356	3,611
34	0,682	1,307	1,691	2,032	2,441	2,728	3,002	3,348	3,601
35	0,682	1,306	1,690	2,030	2,438	2,724	2,996	3,340	3,591

5. Критические значения критерия Фишера F для $\alpha = 0,05$

v	v																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	246	248	249	250	251	252	253
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39	19,40	19,41	19,42	19,43	19,44	19,45	19,46	19,47	19,47	19,48
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78	8,76	8,74	8,71	8,69	8,66	8,64	8,62	8,60	8,58	8,57
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,93	5,91	5,87	5,84	5,80	5,77	5,74	5,71	5,70	5,68
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74	4,70	4,68	4,64	4,60	4,56	4,53	4,50	4,46	4,44	4,42
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00	3,96	3,92	3,87	3,84	3,81	3,77	3,75	3,72
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63	3,60	3,57	3,52	3,49	3,44	3,41	3,38	3,34	3,32	3,29
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34	3,31	3,28	3,23	3,20	3,15	3,12	3,08	3,05	3,03	3,00
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,10	3,07	3,02	2,98	2,93	2,90	2,86	2,82	2,80	2,77
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97	2,94	2,91	2,86	2,82	2,77	2,74	2,70	2,67	2,64	2,61
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,86	2,82	2,79	2,74	2,70	2,65	2,61	2,57	2,53	2,50	2,47
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,92	2,85	2,80	2,76	2,72	2,69	2,64	2,60	2,54	2,50	2,46	2,42	2,40	2,36
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,84	2,77	2,72	2,67	2,63	2,60	2,55	2,51	2,46	2,42	2,38	2,34	2,32	2,28
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,77	2,70	2,65	2,60	2,56	2,53	2,48	2,44	2,39	2,35	2,31	2,27	2,24	2,21
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,70	2,64	2,59	2,55	2,51	2,48	2,43	2,39	2,33	2,29	2,25	2,21	2,18	2,15
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,45	2,42	2,37	2,33	2,28	2,24	2,20	2,16	2,13	2,09
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,62	2,55	2,50	2,45	2,41	2,38	2,33	2,29	2,23	2,19	2,15	2,11	2,08	2,04
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,37	2,34	2,29	2,25	2,19	2,15	2,11	2,07	2,04	2,00
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,55	2,48	2,43	2,38	2,34	2,31	2,26	2,21	2,15	2,11	2,07	2,02	2,00	1,96
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,52	2,45	2,40	2,35	2,31	2,28	2,23	2,18	2,12	2,08	2,04	1,99	1,96	1,92
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,28	2,25	2,20	2,15	2,09	2,05	2,00	1,96	1,93	1,89
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,47	2,40	2,35	2,30	2,26	2,23	2,18	2,13	2,07	2,03	1,98	1,93	1,91	1,87
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,45	2,38	2,32	2,28	2,24	2,20	2,14	2,10	2,04	2,00	1,96	1,91	1,88	1,84
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,43	2,36	2,30	2,26	2,22	2,18	2,13	2,09	2,02	1,98	1,94	1,89	1,86	1,82
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,41	2,34	2,28	2,24	2,20	2,16	2,11	2,06	2,00	1,96	1,92	1,87	1,84	1,80
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,18	2,15	2,10	2,05	1,99	1,95	1,90	1,85	1,82	1,78
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,30	2,25	2,20	2,16	2,13	2,08	2,03	1,97	1,93	1,88	1,84	1,80	1,76
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,36	2,29	2,24	2,19	2,15	2,12	2,06	2,02	1,96	1,91	1,87	1,81	1,78	1,75

6. Стандартные энтальпии плавления и испарения при температуре фазового перехода

Вещества	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$\frac{\Delta H_{\text{пл}}^0, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$\frac{\Delta H_{\text{исп}}^0, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
Простые вещества				
Ag	1234	11,30	2436	250,6
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
Br ₂	265,9	10,57	332,4	29,45
Cl ₂	172,1	6,41	239,1	20,41
F ₂	53,6	0,26	85,0	3,16
H ₂	13,96	0,117	20,38	0,916
He	3,5	0,021	4,22	0,084
Hg ₂	234,3	2,292	629,7	59,30
I ₂	386,8	15,52	458,4	41,80
N ₂	63,15	0,719	77,35	5,586
Na	371,0	2,601	1156	98,01
O ₂	54,36	0,444	90,18	6,820
Xe	161	2,30	165	12,6
Неорганические соединения				
CO ₂	217,0	8,33	194,6	25,23
CS ₂	161,2	4,39	319,4	26,74
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656
H ₂ S	187,6	2,377	212,8	18,67
H ₂ SO ₄	283,5	2,56		
NH ₃	195,4	5,652	239,7	23,35
Органические соединения				
CH ₄	90,68	0,941	111,7	8,18
CCl ₄	250,3	2,47	349,9	30,00
C ₂ H ₆	89,85	2,86	184,6	14,7
C ₆ H ₆	278,61	10,59	353,2	30,8
C ₆ H ₅ OH	314,2	9,81		
CH ₃ OH	175,2	3,16	337,2	35,27
C ₂ H ₅ OH	156	4,60	352	43,5
HCOOH			373,6	46,1

7. Константы Генри (Па) при 25°C

$$K_{Г,i} = p_i/x_i$$

Газ	Растворитель	
	вода	бензол
H ₂	7,12·10 ⁹	3,67·10 ⁸
N ₂	8,68·10 ⁹	2,39·10 ⁸
O ₂	4,40·10 ⁹	—
CO	5,79·10 ⁹	1,63·10 ⁸
CO ₂	1,67·10 ⁸	1,14·10 ⁷
CH ₄	4,19·10 ⁹	5,69·10 ⁷
C ₂ H ₂	1,35·10 ⁸	—
C ₂ H ₄	1,16·10 ⁹	—
C ₂ H ₆	3,07·10 ⁹	—

8. Криоскопические и эбуллиоскопические константы

Вещество	$K_{кр}$	$K_{эб}$
Анилин	5,87	3,22
Ацетон	2,4	1,48
Бензол	5,12	2,64
Вода	1,86	0,514
Диэтиловый эфир	1,79	2,02
Камфора	39,8	6,09
Нафталин	6,8	5,65
Нитробензол	6,90	5,27
Уксусная кислота	3,90	2,93
Фенол	7,27	3,04
Хлороформ	4,9	3,88
Этанол	—	1,15
Тетрахлорметан	30	4,95

9. Термодинамические свойства простых веществ, ионов и соединений

$\Delta H_{f,298}^0$ и $\Delta G_{f,298}^0$ изменения стандартных энтальпии (теплоты образования) и энергии Гиббса при образовании (индекс f – formation) данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К. S_{298}^0 и $C_{p,298}^0$ – стандартные значения энтропии и изобарной теплоемкости вещества при 298 К.

Теплоемкость [в Дж/(моль·К)] при температуре T в указанном в таблице интервале температур выражается уравнениями:

$$C_p^0 = a + bT + c'/T^2 \text{ или } C_p^0 = a + bT + cT^2$$

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	

Простые вещества и ионы

Ag (кр.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273–1234
Ag ⁺ (aq.)	105,58	72,68	77,11	21,8				
Al (кр.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	—	273–932
Al ³⁺ (aq.)	-531	-321,7	-485					
B (кр.)	0	5,86	0	11,09	16,78	9,04	-7,49	298–1700
Ba- α	0	60,67	0	28,28	22,26	13,81	—	298–643
Ba- β	$\Delta H_{643}^{\alpha \rightarrow \beta} =$ = 0,63	—	—	—	10,46	29,29	—	643–983
Ba ²⁺ (aq.)	-537,64	9,6	-560,77					
Br ₂ (ж.)	0	152,21	0	75,69	75,69	—	—	298–332
Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$	S_{298}^0	$\Delta G_{f,298}^0$	$C_{p,298}^0$	Коэффициенты уравнения			Температурный

	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_p^0 = f(T)$			интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Br ₂ (г.)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298–1600
Ba ⁻ (aq.)	-121,55	82,4	-103,96	-141,8				
C (тв., алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11	9,12	13,22	-6,19	298–1200
C (тв., графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298–2500
C (г.)	716,67	157,99	671,28	20,80				298–1600
Ca-α	0	41,63	0	26,36	22,22	13,93	—	273–713
Ca ²⁺ (aq.)	-542,83	-53,1	-553,58					
Cl ₂ (г.)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298–3000
Cl (г.)	121,34	165,08	105,35	21,84	23,14	-0,67	-0,96	298–2000
Cl ⁻ (aq.)	-167,16	56,5	-131,23	-136,4				
Cu (кр.)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	—	298–1357
Cu ⁺ (aq.)	+71,67	40,6	+49,98					
Cu ²⁺ (aq.)	+64,77	-99,6	+65,49					
F ₂ (г.)	0	202,67	0	31,30	34,56	2,51	-3,51	298–2000
F (г.)	79,38	158,64	62,30	22,75	23,70	-3,21	—	298–500
F ⁻ (aq.)	-332,63	-13,8	-278,79	-106,7				
Fe ²⁺ (aq.)	-89,1	-137,7	-78,90		-159,80	181,00	332,36	700–1000
Fe ³⁺ (aq.)	-48,5	-315,9	-4,7					
H ₂ (г.)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298–3000
H (г.)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	—	—	до 20 000
H ⁺ (aq.)	0	0	0	0				
Hg (ж.)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298–629,9
Hg (г.)	61,30	174,85	31,80	20,79	20,79	—	—	до 4 000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Hg ²⁺ (aq.)	+171,1	-32,2	+164,40					
Hg ₂ ²⁺ (aq.)	+172,4	84,5	+153,52					
I ₂ (кр.)	0	116,14	0	54,44	40,12	49,79	—	298–385
I ₂ (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71	298–3000
I (г.)	106,76	180,67	70,21	20,79	20,07	0,68	0,46	298–3000
Г (aq.)	-55,19	111,3	-51,57	-142,3				
К (кр.)	0	64,18	0	29,58	5,61	81,17	—	298–335
K ⁺ (aq.)	-252,38	102,5	-283,27	21,8				
Mg (кр.)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	-0,42	298–920
Mg ²⁺ (aq.)	-466,85	-138,1	-454,8					
N ₂ (г.)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	—	298–2500
N (г.)	+472,70	153,30	+455,56	20,786				
Na (кр.)	0	51,21	0	28,24	16,82	37,82	—	298–371
Na (ж.)	$\Delta H_{371}^{\text{плавл}} =$ = 2,60	—	—	—	—	—	—	—
Na ⁺ (aq.)	-240,12	59,0	-261,91	46,4				
Ni-α	0	29,87	0	26,07	16,99	29,46	—	298–633
Ni-β	$\Delta H_{633}^{\alpha \rightarrow \beta} =$ = 0,38	—	—	—	25,10	7,53	—	633–1725
O ₂ (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298–3000
O ₃ (г.)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298–1500

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
O (г.)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298–3000
P (бел.)	0	41,09	0	23,82	23,82	–	–	273–317
P (красн.)	–17,45	22,80	–12,00	21,39	16,95	14,89	–	298–870
Pb (кр.)	0	64,81	0	26,82	24,23	8,71	–	298–601
Pb (ж.)	$\Delta H_{601}^{\text{плавл}} =$ $= 4,77$	–	–	–	32,49	–3,09	–	601–1200
S (монокл.)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368–392
S (ромб.)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273–368
S ²⁻ (ақ.)	+33,1	–14,6	+85,8					
Zn (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	–	273–690

Неорганические соединения

AgBr (кр.)	–100,42	107,11	–97,02	52,30	33,18	64,43	–	298–700
AgCl (кр.)	–126,78	96,23	–109,54	50,79	62,26	4,18	–11,30	298–725
AgI- α	–61,92	115,48	–66,35	54,43	24,35	100,83	–	298–420
AgNO ₃ - α	–124,52	140,92	–33,60	93,05	36,65	189,12	–	298–433
Ag ₂ O (кр.)	–30,54	121,75	–10,90	65,86	55,48	29,46	–	298–500
Ag ₂ S- α	–31,80	143,51	–39,70	76,53	64,60	39,96	–	298–449
Al ₂ O ₃ (корунд)	–1675,69	50,92	–1582,27	79,04	114,55	12,89	–34,31	298–1800
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	–3441,80	239,20	–3100,87	259,41	366,31	62,59	–112,47	298–1100
CO (г.)	–110,53	197,55	–137,15	29,14	28,41	4,10	–0,46	298–2500
CO ₂ (г.)	–393,51	213,66	–394,37	37,11	44,14	9,04	–8,54	298–2500

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль · К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль · К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
HCO ₃ ⁻ (aq.)	-677,14	-56,9	-527,81					
COCl ₂ (г.)	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298–1000
CaCO ₃ (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298–1200
CaCO ₃ (арагонит)	-1207,1	88,7	-1127,8	81,25				
CaO (кр.)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95	298–1800
CuCl (кр.)	-137,24	87,02	-120,06	48,53	38,27	34,38	–	298–703
FeSO ₄ (кр.)	-927,59	107,53	-819,77	100,58	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃ (кр., гематит)	-822,16	87,45	-740,34	103,76	97,74	72,13	-12,89	298–1000
Fe ₃ O ₄ (кр., магнетит)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	–	298–866
HBr (г.)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298–1600
HCl (г.)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298–2000
HCO ₃ ⁻ (aq.)	-691,99	91,2	-586,77					
HF (г.)	-273,30	173,67	-275,41	29,14	26,90	3,43	1,09	298–2500
HI (г.)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298–2000
HNO ₃ (ж.)	-173,00	156,16	-79,90	109,87	–	–	–	–
HS ⁻ (aq.)	-17,6	62,08	12,08					
HSO ₄ ⁻ (aq.)	-887,34	131,8	-755,91	-84				
H ₂ O (кр.)	-291,85	(39,33)	–	–	4,41	109,50	46,47	100–273
							($c' \cdot 10^6$)	
H ₂ O (ж.)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273–380
H ₂ O (г.)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298–2500
H ₂ O ₂ (ж.)	-187,86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	–	298–450

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль · К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль · К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
H ₂ O ₂ (г.)	-135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88	298–1500
H ₂ S (г.)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	–	298–1800
H ₂ SO ₄ (ж.)	-813,99	156,90	-690,14	138,91	156,90	28,30	-23,46	298–553
H ₃ PO ₄ (кр.)	-1279,05	110,50	-1119,20.	106,06	49,83	189,24	–	298–316
H ₃ PO ₄ (ж.)	-1266,90	200,83	-1134,00	106,10	–	–	–	–
KOH (кр.)	-424,72	79,28	-379,22	65,60	42,66	76,96	–	298–522
MgCO ₃ (кр.)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298–750
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298–3000
NH ₃ (ж.)	-69,87	–	–	80,75	–	–	–	–
NH ₃ (г.)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298–1800
NH ₄ ⁺ (aq.)	-132,51	113,4	-79,31	79,9				
NH ₄ NO ₃ (кр.)	-365,43	151,04	-183,93	139,33	–	–	–	–
NO (г.)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298–2500
NO ₂ (г.)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298–1500
NO ₃ ⁻ (aq.)	-205,0	146,4	-108,74	-86,6				
N ₂ O (г.)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298–2000
N ₂ O ₄ (г.)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	-14,90	298–1000
N ₂ O ₅ (г.)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298–2000
NaHCO ₃ (кр.)	-947,30	102,10	-849,65	87,70	44,89	143,89	–	298–500
NaOH-α	-426,35	64,43	-380,29	59,66	7,34	125,00	13,38	298–566
NaOH (ж.)	$\Delta H_{595}^{\text{плавл}} =$ = 6,36	–	–	–	89,58	-5,86	–	595–1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a		$c' \cdot 10^{-5}$	
Na ₂ B ₄ O ₇ (кр.)	-3276,70	189,50	-3081,80	186,80	206,10	77,09	-37,49	298–1000
Na ₂ CO ₃ -α	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	–	298–723
Na ₂ CO ₃ (ж.)	$\Delta H_{1127}^{\text{плавл}} =$ = 33,00	–	–	–	–	–	–	–
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O (кр.)	-4077	2172	-3906	536	–	–	–	–
NiO-α	-239,74	37,99	-211,60	44,31	-20,88	157,23	16,28	298–525
OH ⁻ (aq.)	-229,99	-10,75	-157,24	-148,5				
PH ₃ (г.)	+5,4	210,3	-13,4	37,11				
PO ₄ ³⁻ (aq.)	-1277,4	-222	-1018,7					
P ₂ O ₅ (кр.)	-1507,2	140,3	-1371,7	(41,8)	35,06	22,61	–	(298–500)
P ₄ O ₁₀ (кр.)	-2984,03	228,86	-2697,60	211,71	93,30	407,19	–	298–630
P ₄ O ₁₀ (г.)	-2894,49	394,55	-2657,46	190,79	–	–	–	–
SO ₂ (г.)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298–2000
SO ₂ Cl ₂ (ж.)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	–	–	219–342
SO ₂ Cl ₂ (г.)	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	298–1000
SO ₃ (г.)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298–1300
					91,28	-3,84	-19,61	1000–2000
SO ₄ ²⁻ (aq.)	-909,27	20,1	-744,53	-293				
Zn ²⁺ (aq.)	-153,89	-112,1	-147,06	46				
ZnO (кр.)	-348,11	43,51	-318,10	40,25	48,99	5,10	-9,12	298–1600

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$,	S_{298}^0 ,	$\Delta G_{f,298}^0$,	$C_{p,298}^0$,	Коэффициенты уравнения			Температурный интервал, К
	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$C_p^0 = f(T)$			
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	

Органические соединения

Углеводороды

СН ₄ (г.) метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298–1500
С ₂ Н ₂ (г.) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298–1000
С ₂ Н ₄ (г.) этилен	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298–1500
С ₂ Н ₆ (г.) этан	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298–1500
С ₃ Н ₆ (г.) пропен	20,41	266,94	62,70	63,89	12,44	188,38	-47,60	298–1000
С ₃ Н ₆ (г.) циклопропан	53,30	237,44	104,38	55,94	-14,94	268,91	-105,90	298–1000
С ₃ Н ₈ (г.) пропан	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48	298–1500
С ₃ Н ₆ (г.) 1,2-бутадиен	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74	234,43	-84,73	298–1000
С ₄ Н ₆ (г.) 1,3-бутадиен (дивинил)	110,16	278,74	150,64	79,54	8,08	273,22	-111,75	298–1000
С ₄ Н ₈ (г.) 2-бутен, <i>цис</i> -	-6,99	300,83	65,82	78,91	-2,72	307,11	-111,29	298–1000
С ₄ Н ₈ (г.) 2-бутен, <i>транс</i> -	-11,17	296,48	62,94	87,82	20,78	250,88	-75,93	298–1000
С ₄ Н ₈ (г.) циклобутан	26,65	265,39	110,03	72,22	-24,43	365,97	-140,88	298–1000
С ₄ Н ₁₀ (г.) бутан	-126,15	310,12	-17,19	97,45	18,23	303,56	-92,65	298–1500
С ₄ Н ₁₀ (г.) 2-метилпропан (изобутан)	-134,52	294,64	-20,95	96,82	9,61	344,79	-128,83	298–1000
С ₄ Н ₈ (г.) 1-бутен	-0,13	305,60	71,26	85,65	21,47	258,40	-80,84	298–1500
С ₅ Н ₁₀ (ж.) циклопентан	-105,97	204,40	36,22	126,82	—	—	—	—

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C ₈ H ₈ (г.) фенилэтилен (стирол)	147,36	345,10	213,82	122,09	-7,32	494,42	-202,92	298–1000
C ₈ H ₁₀ (ж.) этилбензол	-12,48	255,35	119,65	186,56	–	–	–	
C ₈ H ₁₈ (ж.) октан	-249,95	360,79	6,40	254,14	–	–	–	–
C ₈ H ₁₈ (г.) октан	-208,45	466,73	16,32	188,87	11,84	666,51	-244,93	298–1000
C ₁₀ H ₈ (кр.) нафталин	78,07	166,90	201,08	165,27	–	–	–	–
C ₁₀ H ₈ (ж.) нафталин	(97)	251,63	(195)	–	(180)	–	–	352–490
C ₁₀ H ₈ (г.) нафталин	150,96	335,64	223,66	132,55	-26,48	609,48	-255,01	298–1000
C ₅ H ₁₀ (г.) циклопентан	-77,24	292,88	38,57	83,01	-42,43	475,30	-182,51	298–1000
C ₅ H ₁₂ (ж.) пентан	-173,33	262,85	-9,66	172,90	–	–	–	–
C ₅ H ₁₂ (г.) пентан	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90	425,93	-154,39	298–1000
C ₆ H ₆ (ж.) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	–	281–353
C ₆ H ₆ (г.) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298–1000
C ₆ H ₁₂ (ж.) циклогексан	-156,23	204,35	26,60	156,48	–	–	–	–
C ₆ H ₁₂ (г.) циклогексан	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71	598,77	-230,00	298–1000
C ₆ H ₁₄ (ж.) гексан	-198,82	296,02	-4,41	194,93	–	–	–	–
C ₆ H ₁₄ (г.) гексан	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66	505,85	-184,43	298–1000
C ₇ H ₈ (ж.) толуол	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62	326,98	–	281–382
C ₇ H ₈ (г.) толуол	50,00	320,66	122,03	103,64	-21,59	476,85	-190,33	298–1000
C ₈ H ₈ (ж.) фенилэтилен (стирол)	103,89	237,57	202,41	182,59	–	–	–	–

Кислородсодержащие соединения

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
СН ₂ О (г.) формальдегид	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61	298–1500
СН ₂ О ₂ (ж.) муравьиная кислота	-424,76	128,95	-361,74	99,04	–	–	–	–
СН ₂ О ₂ (г.) муравьиная кислота	-378,80	248,77	-351,51	45,80	19,40	112,80	-47,50	298–1000
СН ₂ О ₂ (ж.) муравьиная кислота	-424,72	128,95	-361,35	99,04				
СН ₄ О (ж.) метанол	-238,57	126,78	-166,27	81,60	–	–	–	–
СН ₄ О (г.) метанол	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298–1000
С ₂ Н ₄ О (г.) ацетальдегид	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	-53,70	298–1000
С ₂ Н ₄ О (г.) этиленоксид	-52,63	242,42	-13,09	48,50	-2,02	190,60	-73,60	298–1000
С ₂ Н ₄ О ₂ (ж.) уксусная кислота	-484,09	159,83	-389,36	123,43	–	–	–	–
С ₂ Н ₄ О ₂ (г.) уксусная кислота	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,70	-77,70	298–1000
СН ₃ СО ₂ ⁻ (ақ.) ацетатный ион	-486,01	86,6	-369,31	-6,3				
С ₂ Н ₆ О (ж.) этанол	-276,98	160,67	-174,15	111,96	–	–	–	–
С ₂ Н ₆ О (г.) этанол	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298–1000
С ₂ Н ₆ О (г.) диметиловый эфир	-184,05	267,06	-112,94	65,81	16,18	183,90	-58,70	298–1000

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$,	S_{298}^0 ,	$\Delta G_{f,298}^0$,	$C_{p,298}^0$,	Коэффициенты уравнения			Температурный интервал, К
	кДж моль	Дж моль · К	кДж моль	Дж моль · К	$C_p^0 = f(T)$			
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
C ₃ H ₆ O (ж.) ацетон	-248,11	200,41	-155,42	125,00	–	–	–	–
C ₃ H ₆ O (г.) ацетон	-217,57	294,93	-153,05	74,90	22,47	201,80	-63,50	298–1500
C ₄ H ₈ O ₂ (ж.) этилацетат	-479,03	259,41	-332,74	169,87	–	–	–	–
C ₆ H ₆ O (кр.) фенол	-164,85	144,01	-50,21	134,70	–	–	–	–
C ₆ H ₁₂ O ₆ (кр.) α-D-глюкоза	-1274,45	212,13	-910,56	218,87				
C ₆ H ₁₂ O ₆ (кр.) β-D-глюкоза	-1268,05	228,03	-908,89					
C ₇ H ₆ O ₂ (кр.) бензойная кислота	-385,14	167,57	-245,24	145,18	–	–	–	–
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр.) сахароза	-2222,12	360,24	-1544,70	425,00	–	–	–	–

Галогенсодержащие соединения

CHCl ₃ (ж.) трихлорметан (хлороформ)	-132,21	202,92	-71,85	116,30	–	–	–	–
CHCl ₃ (г.) трихлорметан (хлороформ)	-101,25	295,64	-68,52	65,73	29,50	148,90	-90,70	298–773
C ₂ H ₅ Cl (г.) хлорэтан	-111,72	275,85	-60,04	62,72	11,63	193,00	-72,92	298–1000

Азотсодержащие соединения

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж моль	S_{298}^0 , Дж моль·К	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж моль	$C_{p,298}^0$, Дж моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$			Температур- ный интер- вал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH ₄ N ₂ O (кр.) карбамид (мочевина)	-333,17	104,60	-197,15	93,14	—	—	—	—
CH ₅ N (г.) метиламин	-23,01	242,59	32,18	50,08	14,70	132,60	-41,08	298–1000
C ₆ H ₅ NO ₂ (ж.) нитробен- зол	15,90	224,26	146,20	(186)	—	—	—	—
C ₆ H ₇ N (ж.) анилин	31,09	191,29	149,08	190,79	—	—	—	—
C ₆ H ₇ N (г.) анилин	86,86	319,20	166,67	108,40	-6,00	439,40	-185,30	298–1000
C ₉ H ₉ O ₄ N _(ж) этиловый эфир нитробензойной кислоты C ₂ H ₅ O–CO–C ₆ H ₄ NO ₂	-463,2							
C ₉ H ₁₁ O ₂ N _(ж) этиловый эфир аминобензойной кислоты C ₂ H ₅ O–CO–C ₆ H ₄ NH ₂	-1759,0							

10. Теплота сгорания питательных веществ в живом организме и в калориметре

Вещество	ΔH_c в организме, ккал/г	ΔH_c в калори- метре, ккал/г
Углеводы	-4,1	-4,1
Жиры	-9,3	-9,3
Белки (организме окисляются не полностью – до мочевины)	-4,1	-5,7

11. Криоскопические и эбуллиоскопические константы

Растворитель	$K_{кр}$	$K_{эб}$
Вода	1,86	0,514
Уксусная кислота	3,90	2,93
Бензол	5,12	2,64
Нафталин	6,8	5,65
Фенол	7,27	3,04
CCl_4	30	4,95
Камфора	39,8	6,09
Этанол		1,15
Диэтиловый эфир	1,79	2,02
Хлороформ	4,9	3,88
Анилин	5,87	3,22
Ацетон	2,4	1,48
Нитробензол	6,90	5,27

12. Удельная электрическая проводимость растворов KCl

c_{KCl} , М	κ , См/м, при температуре, °С						
	0	5	10	15	20	25	30
0,01	0,0776	0,0896	0,1020	0,1147	0,1278	0,1413	0,1552
0,02	0,1521	0,1752	0,1994	0,2243	0,2501	0,2765	0,3036
0,1	0,715	0,822	0,933	1,048	1,167	1,288	1,412
1,0	6,541	7,414	8,319	9,252	10,207	11,180	–

13. Предельные молярные подвижности ионов в водном растворе при 25°C

Катионы	λ_i^0 , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	Анионы	λ_i^0 , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹
H ⁺	349,8	Br ⁻	78,14
Li ⁺	36,68	I ⁻	78,84
Na ⁺	50,10	ClO ₄ ⁻	67,36
K ⁺	73,50	NO ₃ ⁻	71,46
Rb ⁺	77,81	NO ₂ ⁻	72,0
Ag ⁺	61,90	1/2CO ₃ ²⁻	69,3
NH ₄ ⁺	73,55	1/2SO ₄ ²⁻	79,8
CH ₃ NH ₃ ⁺	58,7	HCOO ⁻	54,6
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51,9	CH ₃ COO ⁻	40,9
(CH ₃) ₃ NH ⁺	47,25	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
(CH ₃) ₄ N ⁺	44,92	C ₃ H ₇ COO ⁻	32,6
1/2Mg ²⁺	53,05	C ₄ H ₉ COO ⁻	28,8
1/2Ca ²⁺	59,50	C ₆ H ₅ COO ⁻	35,8
1/2Ba ²⁺	63,63	CH ₂ ClCOO ⁻	39,8
OH ⁻	198,3	CHCl ₂ COO ⁻	38,3
F ⁻	55,4	CCl ₃ COO ⁻	36,6
Cl ⁻	76,35	CH ₂ CNCOO ⁻	39,8

14. Молярная электропроводность разбавленных водных растворов электролитов при 25°C

$$\lambda_c = \lambda^* (1 - a\sqrt{c} + bc)$$

λ_c – молярная электропроводность, См·м²/моль;

c – концентрация, моль/л.

Коэффициенты λ^* , a , b применимы в области концентраций 0,001 – 0,1 моль/л.

Электролит	$\lambda^* \cdot 10^4$	a	b
HCl	426,0	0,37	0,38
HBr	429,4	0,37	0,35
HI	428	0,37	0,42
KCl	149,8	0,63	0,64
KBr	151,7	0,62	0,62
KI	150,8	0,63	0,62
KNO ₃	144,5	0,64	0,36
KOH	271	0,45	0,4
1/2K ₂ SO ₄	151,4	1,24	1,14
NaCl	126,5	0,70	0,74
NaBr	126,0	0,70	0,5
NaI	127,0	0,70	0,80
NaOH	246,5	0,47	0,3
1/2Na ₂ SO ₄	129,0	1,39	1,50

15. Константы диссоциации слабых кислот при 25°C

Кислота	Формула	K_a , моль/л	pK_a
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Аскорбиновая	$C_6H_8O_6$	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 4,6 \cdot 10^{-12}$	4,04 11,34
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Винная	$C_4H_6O_6$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-5}$	2,89 4,52
Гемоглобин	Hb	$6,31 \cdot 10^{-9}$	8,20
Глицериновая	$C_3H_6O_4$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глюконовая	$C_6H_{12}O_7$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Молочная	$C_3H_6O_3$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	3,863
Муравьиная	$HCOOH$	$1,772 \cdot 10^{-4}$	3,752
Оксигемоглобин	HbO_2	$2,12 \cdot 10^{-7}$	6,95
Пероксид водорода	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,7
Серная	H_2SO_4	$K_2 = 1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сероводородная	H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Уксусная	CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$	4,756
Фенол	C_6H_5OH	$1,01 \cdot 10^{-10}$	9,998
Фосфорная (орто-фосфорная)	H_3PO_4	$K_1 = 7,11 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,34 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$	2,148 7,198 11,90
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,18 \cdot 10^{-5}$	1,187 4,296

16. Константы диссоциации слабых оснований при 25°C

Основание	Формула	K_b , моль/л	pK_b
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,77 \cdot 10^{-5}$	4,752
Метиламин	CH_3NH_2	$4,24 \cdot 10^{-4}$	3,373
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	3,498
Пропиламин	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	$5,62 \cdot 10^{-4}$	3,256
Бутиламин	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$4,57 \cdot 10^{-4}$	3,340
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$6 \cdot 10^{-4}$	3,222
Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	4,200
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,018
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,82 \cdot 10^{-10}$	9,418
Бензиламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	$2,35 \cdot 10^{-5}$	4,629
Гидразин	N_2H_4	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77
Пиперидин	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,879
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,71 \cdot 10^{-9}$	8,767

17. Стандартные электродные потенциалы при 25°C

Электрод	Электродная реакция	E° , В
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + e = Li	- 3,045
K ⁺ / K	K ⁺ + e = K	- 2,925
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2e = Ba	- 2,906
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	- 2,866
Na ⁺ / Na	Na ⁺ + e = Na	- 2,714
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	- 2,363
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	- 1,180
Se / Se ²⁻	Se + 2e = Se ²⁻	- 0,77
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	- 0,763
S / S ²⁻	S + 2e = S ²⁻	- 0,51
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	- 0,440
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ / Pt	Cr ³⁺ + e = Cr ²⁺	- 0,408
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	- 0,403
Co ²⁺ / Co	Co ²⁺ + 2e = Co	- 0,277
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	- 0,250
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	- 0,136
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	- 0,126
H ⁺ / H ₂ , Pt	H ⁺ + e = 1/2H ₂	0,000
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ / Pt	Sn ⁴⁺ + 2e = Sn ²⁺	+ 0,15
Cl ⁻ / AgCl / Ag	AgCl + e = Ag + Cl ⁻	+ 0,222
Cl ⁻ / Hg ₂ Cl ₂ / Hg	Hg ₂ Cl ₂ + 2e = 2Hg + 2Cl ⁻	+ 0,268
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+ 0,337
Cu ⁺ / Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+ 0,521
I ₂ / I ⁻ , Pt	I ₂ + 2e = 2I ⁻	+ 0,536
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ / Pt	MnO ₄ ⁻ + e = MnO ₄ ²⁻	+ 0,564
MnO ₄ ⁻ , MnO ₂ / Pt	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e = MnO ₂ + 4OH ⁻	+ 0,60
C ₆ H ₄ O ₂ , C ₆ H ₄ (OH) ₂ , H ⁺ Pt	C ₆ H ₄ O ₂ + 2H ⁺ + 2e = C ₆ H ₄ (OH) ₂	+ 0,699
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ / Pt	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	+ 0,771
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+ 0,799
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+ 0,854
Hg ²⁺ , Hg ⁺ / Pt	Hg ²⁺ + e = Hg ⁺	+ 0,91
Br ₂ / Br ⁻ , Pt	Br ₂ + 2e = 2Br ⁻	+ 1,065

Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e = Pt	+ 1,2
MnO ₂ / Mn ²⁺ , H ⁺ , Pt	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+ 1,23
Cl ₂ / Cl ⁻ , Pt	Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻	+ 1,360
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ / Mn ²⁺ , Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+ 1,51
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ / MnO ₂ , Pt	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e = MnO ₂ + 2H ₂ O	+ 1,695
H ₂ / H ⁻ , Pt	H ₂ + 2e = 2H ⁻	+ 2,2
F ₂ / F ⁻ , Pt	F ₂ + 2e = 2F ⁻	+ 2,87

18. Основные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Газовая постоянная	R	8,314510	Дж/(моль·К)
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл·моль ⁻¹
Постоянная Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Константа Больцмана	k_B	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹
Стандартное ускорение свободного падения	g	9,80665 (точно)	м·с ⁻²

19. Плотность ПАВ в жидком состоянии

№	ПАВ	Плотность, г/см ³
1	Изоамиловый спирт	0,810
2	Бутанол-1	0,810
3	Пентанол-2	0,810

20. Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры

№	$t, ^\circ C$	$\sigma, \text{Дж/м}^2 \cdot 10^3$
1	15	73,49
2	16	73,34
3	17	73,19
4	18	73,05
5	19	72,90
6	20	72,75
7	21	72,59
8	22	72,44
9	23	72,28
10	24	72,13
11	25	71,97
12	26	71,82

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. *Мушкамбаров Н.И.* Физическая и коллоидная химия: Курс лекций. – М.: ГОЭТАР-МЕД, 2001. – 384 с.
2. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия: Учеб. для фарм. вузов и факультетов / Под ред. *К.И. Евстратовой*. – М.: Высш. шк., 1990. – 487 с.
3. *Равич-Щербо М.И., Новиков В.В.* Физическая и коллоидная химия. Учебник для мед. ин-тов. – М.: Высш. шк., 1975. – 255 с.

Дополнительная

4. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
5. *Скатецкий В.Г., Свиридов Д.В., Яшкин В.И.* Математические методы в химии. – Минск: «Тетра Системс», 2006. – 368 с.
6. *Гланц С.* Медико-биологическая статистика. – М.: Практика, 1999. – 460 с.
7. *Бугреева Е.В., Евстратова К.И., Купина Н.А., Майофис С.Л., Малахова Е.Е., Сташуленок В.К.* Практикум по физической и коллоидной химии: Учебное пособие для фармацевтических вузов и факультетов / Под ред. *К.И. Евстратовой*. – М.: Высш. шк., 1990. – 225 с. Глава 1. Обработка результатов измерений.
8. *Гельфман М.И.* Практикум по физической химии. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с. Глава 1. Обработка результатов измерений.
9. Практикум по физической химии / Под ред. *С.В. Горбачева*. – М.: Высш. шк., 1974. – 496 с. Глава XVII. Графические методы в физической химии. Глава XVIII. Ошибка измерений и обработка опытных данных.
10. Практикум по физической химии / Под ред. *И.В. Кудряшова*. – М.: Высш. шк., 1986. – 496 с. Глава XXI. Математическая обработка экспериментальных данных.
11. Практикум по физической химии / Под ред. *В.В. Буданова, Н.К. Воробьева* – М.: Химия, 1986. – 351 с. Глава 1. Опреде-

ление точности физико-химических измерений. Глава 2. Применение графических и аналитических методов в физической химии.

12. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 2003. – Т. 2. – 559 с. Глава 1. Количественный химический анализ. 1.4. Статистическая обработка результатов количественного анализа. 1.5. Оценка методов анализа по правильности и воспроизводимости.
13. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976. – 600 с.
14. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662 с.
15. Слесарев В.И. «Химия. Основы химии живого». С-Пб.: Химиздат, 2001.
16. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. Учебное пособие для техникумов. – М.: Высшая школа, 1980.
17. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии: Учеб. пособие для студентов мед. вузов. – 3-е изд., перераб. / Т.Н. Литвинова. – М.: ООО «Издательство Оникс»: ООО «Издательство «Мир и Образование», 2007. – 224 с.
18. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.