

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Факультет естественных наук

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

**Часть 1  
Химическая термодинамика**

Учебно-методическое пособие

Издание второе, переработанное

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

Новосибирск  
2019

ББК Г5я73-1  
УДК 544(075)  
П 691

Рецензент  
канд. хим. наук *И. Е. Сошиников*

**П 691 Практикум по физической химии НГУ.** Химическая термодинамика и кинетика: учеб.-метод. пособие; 2-е изд., перераб. / В. А. Рогов, А. А. Антонов, С. С. Арзуманов и др.; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – Ч. 1. Химическая термодинамика. – 272 с.

ISBN 978-5-4437-0859-1

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

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

Рекомендовано к печати ФЕН НГУ (протокол заседания № 160 от 14 сентября 2018 г.).

**УДК 544(075)**  
**ББК Г5я73-1**

© Новосибирский государственный университет, 2019  
© В. А. Рогов, А. А. Антонов,  
С. С. Арзуманов, А. Д. Грекова,  
Л. Н. Зеленина, М. С. Мельгунов,  
Т. П. Минюкова, О. В. Нецкина,  
В. Н. Пармон, Е. В. Пархомчук,  
Е. С. Рудаков, А. Г. Степанов,  
С. Н. Трухан, А. А. Шубин, 2019

ISBN 978-5-4437-0859-1

## **Предисловие**

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

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

Осуществлён переход от аналоговой регистрации данных к цифровой, все рабочие места оснащены компьютерами, проведена полная замена оборудования, на котором выполняются лабораторные работы. Приборный парк лаборатории физической химии пополняется современными установками, используемыми как для обучения, так и для выполнения НИР.

Настоящее учебно-методическое пособие состоит из трёх частей и комплекта видеоматериалов.

В первой части пособия кратко описаны основные методы исследования, используемые в практикуме (физико-химический

анализ, термический анализ, хроматография, кондуктометрия, потенциометрия, УФ- и ИК-спектроскопия и др.), а также приведены описания лабораторных работ по химической термодинамике, которые сгруппированы по применяемым в них методам.

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

Работы, описанные в третьей части пособия, ориентированы на оборудование и методики, отличные от применяемых в «рутинном» физико-химическом анализе: ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия, SSITKA, фотокатализ, наносекундная флуориметрия и др. Эти работы выполняются обычно как курсовые проекты и лишь в некоторых случаях – в основной части практикума. Здесь же описаны некоторые методики, которые регулярно используются студентами при выполнении курсовых проектов в институтах СО РАН.

При переиздании пособия в него были добавлены новые лабораторные работы. В части 1 (термодинамика) изменён порядок глав, расширена глава «Адсорбция». Раздел «ЯМР-спектроскопия» перенесён в часть 3, при этом тексты нескольких работ, использующих этот метод, сохранены в составе первых двух частей.

Кроме текстового описания более чем сорока лабораторных работ, в состав практикума входит комплект видеофильмов, записанных студентами и преподавателями НГУ при выполнении этих работ в лаборатории физической химии. Видеоматериалы размещены на компьютерах в лаборатории, а также на сайте ФЕН НГУ и доступны по ссылке <http://lib.nsu.ru:8081/xmlui/handle/nsu/9092>.

Над видеофильмами работали преподаватели Антонов А. А., Грекова А. Д., Грибов Е. Н., Дубовицкая В. П., Зеленина Л. Н., Кириллова Л. Н., Козлов Д. В., Ложкина Н. В., Лузгин М. В., Лысова А. А., Люлюкин М. Н., Нецкина О. В., Пархомчук Е. В., Талзи Е. П., Рогов В. А., Селищев Д. С., Филоненко Г. А., а также студенты: Абикеева Т. А., Аладинская В. И., Алексеева А. Н., Апарчин А. К., Белая Е. А., Бондарева М. Д., Васиховская В. А., Ганина М. Д., Гудкова И. А., Давлетгильдеева А. Т., Ендуткин А. В., Епанчинцева А. В., Дерипалова А. Ю., Захаров Б. А., Зверева Д. П., Зимонина А. А., Зотова Н. Л., Колесова М., Крашенинина О. А., Косяк И. П., Когай Н. В., Кочеткова А. С., Лукина М. В.,

Масяго Н. А., Матвеева А. М., Моисеенко Е. В., Муравьёв В. В.,  
Нагорникова С. И., Назимов А. В., Новикова Е. Д., Озерова А. М.,  
Пискун А. А., Радюш В. А., Резепова Д. О., Самойлова Ю. А,  
Сапрыгина Н. Н., Сапченко С. А., Скобелев И. Ю., Столярова Е. А.,  
Сухих Т. С., Соломина С. А., Тиванова А. С., Токарева И. А.,  
Усатенко Д. О., Харитонов М. О., Харламова В. Ю., Хохлова М. О.,  
Хомиченко Н. Н., Чубаров А. С., Шаверина А. В., Шевелёв Г. Ю.,  
Шлотгауэр А. А., Шумилова Т. А.

Видеофильмы наглядно демонстрируют ход выполнения лабораторных работ, порядок приготовления рабочих растворов, обращения с приборами и оборудованием. Показаны способы сохранения и преобразования данных, особенно в тех случаях, когда они сохраняются в нестандартных форматах. Порядок обработки полученных данных, как правило, отражён лишь частично.

Хотелось бы надеяться, что изданное пособие, дополненное подготовленными одновременно с ним видеоматериалами, доступными через Интернет, будет полезным для студентов как Новосибирского государственного университета, так и за его пределами.

*В. А. Рогов, В. Н. Пармон*

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

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

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

Мною были написаны первые методические и теоретические руководства: «Кондуктометрия», «Спектрофотометрия и кислотно-основные равновесия», «Кинетика реакций в растворах», «Хромато-

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

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

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

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



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



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

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

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

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

## Используемые обозначения

$A$	Площадь поверхности
$A_{y\vartheta}$	Площадь удельной поверхности адсорбента ( $\text{м}^2/\text{г}$ )
$a$	Площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой
$B, B_e$	Вращательная постоянная
$C$	Концентрация
$C$	Эмпирическая константа в уравнении Дебая – Хюккеля
$c$	Скорость света
$c$	Постоянная в уравнении БЭТ
$D$	Оптическая плотность
$D$	Постоянная центробежного растяжения
$E$	Разность потенциалов (электрич.)
$e$	Элементарный заряд (заряд протона)
$e^-$	Символ электрона в уравнениях окислительно-восстановительных реакций
$F$	Потенциал Гельмгольца (свободная энергия Гельмгольца)
$F$	Сила
$F$	Число Фарадея
$f$	Калибровочный коэффициент в методе ГЖХ
$G$	Потенциал Гиббса (свободная энергия Гиббса)
$g$	Кратность вырождения энергетического состояния
$H$	Энтальпия
$h$	Постоянная Планка
$I$	Интенсивность светового излучения
$I$	Ионная сила раствора
$J$	Вращательное квантовое число
$K$	Число химических компонентов
$K'$	Число независимых химических компонентов
$K_a, K_C,$ $K_N, K_P$	Константа равновесия
$k$	Константа скорости
$k_B$	Постоянная Больцмана
$k_e$	Силовая постоянная
$l$	Длина оптического пути (толщина кюветы)

$m$	Масса
$m$	Молярная концентрация (моль/кг растворителя)
$M$	Молекулярная масса
$M$	Единица измерения концентрации: моль/л
$n$	Порядок реакции
$n$	Число молей
$N$	Нормальность раствора
$N_A$	Число Авогадро
$N_F$	Вариантность системы
$P$	Давление
$P^*$	Давление пара над чистым компонентом (жидким)
$P^o$	Давление в стандартном состоянии (1 бар)
$Q$	Полная статсумма N частиц
$Q$	Теплота
$Q_{rxn}$	<i>Reaction quotient</i> (в текстах на русском языке используется символ $\Pi$ – «Произведение реакции»)
$q$	Статсумма одной частицы
$q$	Электрический заряд
$R$	Газовая постоянная
$R$	Электрическое сопротивление
$r$	Расстояние, радиус частицы, длина связи
$S$	Площадь пика на хроматограмме
$S$	Энтропия
$s$	Путь
$T$	Температура
$t$	Время
$U$	Внутренняя энергия
$u$	Скорость потока газа ( $\text{см}^3/\text{с}$ )
$V$	Объём
$W$	Работа
$X$ и $X_m$	Адсорбция и ёмкость монослоя, выраженные в граммах адсорбата на грамм адсорбента
$x$	Мольная доля
$Z$	Заряд иона

$Z$ и $Z_m$	Адсорбция и ёмкость монослоя, выраженные в числе молекул адсорбата на $\text{см}^2$ адсорбента
$\Gamma$ и $\Gamma_m$	Адсорбция и ёмкость монослоя, выраженные в молях адсорбата на грамм адсорбента
$\Pi$	Математический символ произведения
$\Pi$	Произведение реакции
$\Phi$	Любая экстенсивная величина
$\Phi$	Число фаз в системе
$\varepsilon$	Диэлектрическая проницаемость
$\varepsilon, \varepsilon_\lambda$	Коэффициент экстинкции
$\gamma$	Коэффициент активности
$\lambda$	Длина волны
$\mu$	Приведённая масса
$\mu$	Химический потенциал
$\eta$	Вязкость ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ )
$v$	Стехиометрический коэффициент
$v$	Частота
$\sigma$	Константа диамагнитного экранирования
$\sigma$	Поверхностное натяжение
$\sigma$	Число симметрии
$\tau$	Время контакта
$\nu$	Колебательное квантовое число (ипсилон)
$\omega$	Волновое число (по рекомендации ИЮПАК – $\tilde{\nu}$ )
$^\circ$	Символ стандартного состояния (например, $E^\circ$ – стандартная разность электродных потенциалов гальванического элемента)
$^0$	Символ начального состояния (например, $P^0$ – начальное давление при протекании химической реакции)
$*$	Символ обозначает, что помеченная величина относится к чистому компоненту

## ВВЕДЕНИЕ

### **Основные понятия и соотношения химической термодинамики**

Ниже приводятся лишь некоторые понятия и соотношения классической химической термодинамики. Для более полного понимания этой науки, безусловно, требуется освоение учебников, излагающих полные курсы химической термодинамики.

*Фаза* – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних полей одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех своих точках. При не слишком высоких давлениях, когда газы полностью смешиваются друг с другом, в системе может быть только одна газовая фаза, но несколько твёрдых и жидких фаз.

*Компонент* – индивидуальное химическое вещество, которое может быть выделено в чистом виде.

*Число независимых химических компонентов* – наименьшее число индивидуальных химических веществ, необходимое и достаточное для образования всех фаз данной системы.

*Вариантность системы* ( $N_F$ ) – число независимых термодинамических переменных, которые можно независимо изменять, сохраняя фазовый состав (число фаз) системы.

*Правило фаз Гиббса* даёт связь между варианностью системы, числом независимых химических компонентов ( $K'$ ) и числом фаз ( $\Phi$ ):

$$N_F = K' - \Phi + 2.$$

*Температура* ( $T$ ) с точки зрения молекулярно-кинетической теории соответствует средней кинетической энергии молекул, приходящейся на одну поступательную степень свободы. Если в сосуде объёмом  $V$ , содержащем  $n$  молей идеального газа, находящегося в тепловом равновесии с исследуемой системой, установилось давление  $P$ , то температуру можно вычислить, используя уравнение состояния идеального газа:

$$T = \frac{P \cdot V}{n \cdot R}.$$

*Внутренняя энергия* ( $U$ ) – совокупность всех видов энергии, заключённой в системе, кроме кинетической и потенциальной энергии системы как единого целого. Например, внутренняя энергия газа – это совокупность энергии поступательного, вращательно-

го и колебательного движения составляющих его молекул и энергии межмолекулярного взаимодействия. В зависимости от объекта исследования и решаемой задачи в рассмотрение можно включать или не включать другие виды энергии: энергию поверхностного натяжения, электронную энергию и т. д. Внутренняя энергия является функцией состояния, её изменение в круговом циклическом процессе равно нулю.

*Теплота и работа* – формы передачи энергии между различными телами или системами. Нельзя говорить о количестве работы или количестве теплоты, заключённой в системе. Количество совершённой работы или переданной теплоты зависит от пути процесса.

Работа ( $W$ ) – упорядоченная макроскопическая форма передачи энергии. Работа считается положительной, если она совершается самой обсуждаемой системой. Работу можно вычислить, например, как произведение силы на путь ( $W = F \cdot s$ ), как произведение давления на изменение объёма ( $W = P \cdot \Delta V$ ) или как произведение электрического заряда на разность потенциалов ( $W = q \cdot E$ ).

Теплота ( $Q$ ) – неупорядоченная микрофизическая форма передачи энергии, которая без преобразования может быть использована только на увеличение внутренней энергии тела. Теплота считается положительной, если она передаётся обсуждаемой системе. Количество переданной теплоты целесообразно измерять при постоянном объёме системы или при постоянном давлении. В статистической физике определение понятия «теплота» даётся после введения понятия «энтропия», в классической термодинамике поступают обратным образом.

### Фундаментальные уравнения

Термодинамика базируется на важнейшем физическом постулате – законе сохранения энергии. В приложении к классической термодинамике этот закон формулируется как соотношение между теплотой, которой обменивается система с окружающей средой, изменением её внутренней энергии и совершаемой работой:

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1)$$

Это первое начало термодинамики, записанное в дифференциальном виде.

Во многих случаях можно считать, что работа  $\delta W$  совершается

лишь при изменении объёма системы, к которой приложено внешнее давление  $P$ . При этом  $\delta W = PdV$ . Знак  $\delta$  перед  $Q$  и  $W$  означает, что теплота, как и работа, не является, вообще говоря, функцией состояния, а бесконечно малое приращение  $\delta Q$  не является полным дифференциалом. При протекании обратимого процесса отношение  $\delta Q$  к температуре  $T$  является полным дифференциалом некоторой величины, которая является функцией состояния, которую обозначают символом  $S$  и называют *энтропией*. Таким образом, соотношение (1) можно записать в виде

$$TdS = dU + PdV,$$

или

$$dU = TdS - PdV.$$

Это первое из четырёх фундаментальных уравнений классической термодинамики. Остальные три уравнения можно получить, вычитая или прибавляя к обеим частям последнего равенства полные дифференциалы  $d(TS)$  и  $d(PV)$ .

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP, \\ dF &= -SdT - PdV, \\ dG &= -SdT + VdP. \end{aligned}$$

Здесь  $H = (U + PV)$  – энталпия;  $F = (U - TS)$  – термодинамический потенциал Гельмгольца (свободная энергия Гельмгольца);  $G = (H - TS)$  – термодинамический потенциал Гиббса (свободная энергия Гиббса).

Полный дифференциал функции двух переменных можно выразить через частные производные и приращения этих переменных. Например, для  $dG$  можно записать

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP. \quad (2)$$

Сравнивая между собой два последних выражения для  $dG$  легко видеть, что

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V.$$

### **Химический потенциал и парциальная мольная величина**

Приведённые выше фундаментальные уравнения относятся к закрытой системе, в которой число молей всех веществ постоянно.

Рассмотрим открытую систему, содержащую  $n_1$  молей вещества 1 и  $n_2$  молей вещества 2. Ясно, что в таком случае в правую часть уравнения (2) необходимо добавить ещё два слагаемых, отвечающих возможным приращениям этих двух дополнительных переменных:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_1,n_2} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_1,n_2} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} dn_2. \quad (3)$$

Производные  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$  и  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$  обозначают символами  $\mu_1$

и  $\mu_2$  и называют химическими потенциалами веществ 1 и 2 в рассматриваемой системе.

*Химический потенциал компонента* ( $\mu_i$ ) – это изменение термодинамического потенциала Гиббса при добавлении к системе одного моля данного компонента при условии, что система поддерживается при постоянной температуре и давлении, а общее число молей вещества в системе очень велико:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}.$$

Если постоянными поддерживаются другие параметры, то химический потенциал может быть вычислен через другие термодинамические потенциалы:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j}, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}, \quad \mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}.$$

*Парциальная мольная величина* – это частная производная от любой экстенсивной величины  $\Phi$  по количеству молей  $i$ -го компонента при постоянном давлении, температуре и числу молей остальных компонентов системы:

$$\bar{\Phi}_i = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}.$$

Общее (интегральное) значение величины  $\Phi$  выражается суммой вкладов всех компонентов:

$$\Phi = \sum_i n_i \bar{\Phi}_i.$$

Например, объём раствора  $V$  следующим образом связан с парциальными мольными объёмами компонентов:

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i.$$

Парциальная мольная составляющая термодинамического потенциала Гиббса является одновременно химическим потенциалом:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i}.$$

Парциальные мольные величины компонентов при постоянных  $P$  и  $T$  связаны уравнением Гиббса – Дюгема:

$$\sum_i n_i d\bar{\Phi}_i = 0,$$

которое показывает, что изменения парциальных мольных величин при изменении состава системы взаимосвязаны. В частности,

$$\sum_i (n_i \cdot d\mu_i) = 0 \text{ и } \sum_i (x_i \cdot d\mu_i) = 0.$$

### **Зависимость химического потенциала идеального газа от давления**

Рассмотрим идеальный газ, находящийся при температуре  $T$  и содержащий  $n$  молей вещества. Как показано выше,

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V,$$

$$dG = VdP = \frac{nRT}{P} dP,$$

$$G = G^\circ + nRT \ln(P/P^\circ).$$

Здесь  $P^\circ$  – давление, соответствующее стандартному состоянию. По правилам ИЮПАК обычно принимают  $P^\circ = 1$  бар при заданной температуре. Вычисляя производную по  $n$  при постоянных  $T$  и  $P$ , получаем

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(P/P^\circ).$$

Верхний индекс « $\circ$ » здесь и далее означает стандартное состояние. Эта же формула остаётся справедливой и для каждого из компонентов смеси идеальных газов.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i/P^\circ).$$

## **Условие химического равновесия**

Пусть при постоянных температуре и давлении в смеси двух идеальных газов  $A_1$  и  $A_2$  протекает химическая реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = 0,$$

где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты, имеющие разные знаки. Эту систему можно рассматривать как открытую, поскольку в ходе реакции в ней убывает количество одного вещества, например вещества  $A_1$ , и возрастает количество вещества  $A_2$ . В «настоящей» открытой системе количество веществ  $A_1$  и  $A_2$  могло бы меняться произвольно, однако в системе, где протекает химическое превращение, убыль реагентов и прибыль продуктов взаимосвязаны. В рассматриваемом примере эта связь передаётся соотношением

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2}.$$

В соответствии с ним уравнение (3) при постоянных  $T$  и  $P$  в данном случае можно переписать как

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 \frac{\nu_2}{\nu_1} dn_1.$$

Учитывая, что в равновесии  $dG = 0$ , получаем

$$\mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 = 0.$$

В общем случае для химической реакции  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  получаем

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0.$$

Это основное условие химического равновесия, оно справедливо и для описания фазового равновесия.

## **Константа равновесия**

Если подставить в последнее уравнение выражение для химического потенциала компонента смеси идеальных газов, условие химического равновесия можно записать как

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln(P_i/P^\circ) = 0,$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod (P_i/P^\circ)^{\nu_i} = 0,$$

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \prod (P_i/P^\circ)^{\nu_i} = 0.$$

Если равновесие ещё не достигнуто, правая часть последнего выражения будет равна не нулю, а  $\Delta_r G$ , т. е. текущему значению изменения потенциала Гиббса в ходе превращения. При этом стоящую под логарифмом комбинацию давлений называют в русскоязычной литературе «произведение реакции» и обозначают символом  $\Pi$ , а в англоязычной – «*reaction quotient*» и обычно используют символы  $Q$  или  $Q_{rxn}$ .

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi = \Delta_r G. \quad (4)$$

Соотношение (4) называют изотермой химической реакции.

В условиях равновесия  $\Delta_r G = 0$ , вследствие чего

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ / RT, \quad (5)$$

где  $K_p$  – константа равновесия.

Рассмотрим зависимость  $K_p$  от температуры. Дифференцируя соотношение (5) по температуре при  $P = const$  и учитывая, что

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \cdot \Delta_r S_T^\circ, \quad (6)$$

легко получить уравнение

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}, \quad (7)$$

называемое изобарой химической реакции, или изобарой Вант-Гоффа.

Стандартная энталпия химической реакции  $\Delta_r H^\circ$  зависит от температуры. Эта зависимость определяется уравнением Кирхгоффа:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT, \quad (8)$$

где  $\Delta_r H_{298}^\circ$  – стандартная энталпия реакции при 298 К, а  $\Delta_r C_p$  – алгебраическая сумма теплоёмкостей реагентов, взятая с учётом стехиометрических коэффициентов. Зависимость теплоёмкости от температуры принято описывать полиномом, что позволяет рассчитать  $\Delta_r C_p$  по справочным данным:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \Delta_r c' \cdot T^{-2},$$

где  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$ ,  $\Delta_r c$  и  $\Delta_r c'$  – алгебраические суммы коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $c'$  уравнения описывающего теплоёмкости реагентов, рассчитанные с учётом стехиометрических коэффициентов.

Стандартное изменение энтропии в химической реакции при температуре  $T$  рассчитывается по формуле

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (9)$$

Подставляя выражения (8) и (9) в формулу (7), находим значение стандартного изменения потенциала Гиббса в химической реакции при заданной температуре  $T$ :

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \Delta_r S_{298}^{\circ} - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT. \quad (10)$$

Для удобства вычислений уравнение (10) представляют в виде  $\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \Delta_r S_{298}^{\circ} - T (\Delta_r a \cdot M_0 + \Delta_r b \cdot M_1 + \Delta_r c \cdot M_2 + \Delta_r c' \cdot M_{-2})$ .

Величины  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ , и  $M_{-2}$  заранее посчитаны, табулированы и могут быть взяты из справочника. Или могут быть легко рассчитаны самостоятельно. Такой способ вычисления  $\Delta_r G_T^{\circ}$  называют методом Тёмкина – Шварцмана.

## 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Физико-химический анализ – это раздел общей химии, который имеет своей целью определение соотношения между составом и свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое построение диаграмм «состав – свойство» [1].

Термин «физико-химический анализ» был введен Н. С. Курнаковым в 1913 г. по аналогии с термином «термический анализ», под которым понимался метод исследования взаимодействия веществ в зависимости от состава системы, температур фазовых превращений, прежде всего температуры плавления.

Важнейшим разделом физико-химического анализа является исследование фазовых равновесий [2–4].

### 1.1. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе

В однофазной однокомпонентной системе химический потенциал вещества совпадает с мольным значением потенциала Гиббса. В двухфазной однокомпонентной системе условием равновесия между фазами при постоянстве давления и температуры является равенство мольных значений потенциалов Гиббса компонентов

в сосуществующих фазах. Если температура изменяется при постоянном давлении или давление изменяется при постоянной температуре, то равновесие нарушается и одна из фаз исчезает.

Условие сосуществования двух фаз при одновременном изменении давления и температуры задаётся уравнением Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\phi n} H}{T_{\phi n} \Delta_{\phi n} V}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta_{\phi n} H$  – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (например, мольная энтальпия испарения),  $\Delta_{\phi n} V$  – разность мольных объёмов фаз, находящихся в равновесии.

В случае равновесия «жидкость – пар» уравнение (1.1) можно упростить, считая, что мольным объёмом жидкой фазы можно пренебречь по сравнению с мольным объёмом пара. Подставляя в уравнение (1.1) величину  $\Delta_{ucn} V = (V_{nap} - V_{ж}) \approx V_{nap} = \frac{RT}{P}$ , получаем уравнение Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{ucn} H}{RT^2}. \quad (1.2)$$

Это уравнение можно получить, исходя из изобары Вант-Гоффа.

Полагая теплоту испарения постоянной величиной (что вполне допустимо в небольшом интервале температур), можно проинтегрировать уравнение (1.2) в пределах от заданного исходного значения  $T_1$  до  $T$ :

$$\ln \frac{P}{P_1} = -\frac{\Delta_{ucn} H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{\Delta_{ucn} H}{RT} + \frac{\Delta_{ucn} S}{R}.$$

Это уравнение связывает значения равновесного давления пара  $P$  и  $P_1$  при температурах  $T$  и  $T_1$ . Если выбрать  $P_1 = P^\circ = 1$  бар, то

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = -\frac{\Delta_{ucn} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) = -\frac{\Delta_{ucn} H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{ucn} S^\circ}{R}, \quad (1.3)$$

где  $T^\circ$  – температура кипения при стандартном давлении, а  $\Delta_{ucn} H^\circ$  и  $\Delta_{ucn} S^\circ = \Delta_{ucn} H^\circ / T^\circ$  – стандартная энтальпия и энтропия испарения.

Уравнение (1.3) даёт зависимость  $P$  от  $T$  на линии равновесия фаз, что позволяет определить  $\Delta_{ucn} H^\circ$ . Пример фазовой диаграммы однокомпонентной системы показан на рис. 1.1.

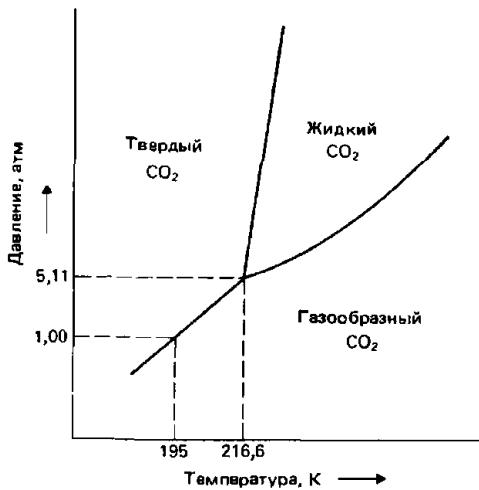


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма диоксида углерода

## 1.2. Равновесие «пар – жидкость» в двухкомпонентной системе

Для двухкомпонентной системы «пар – жидкость» с неограниченной растворимостью компонентов, образующих идеальный раствор, выполняется закон Рауля:

$$P_1 = P_1^* \cdot x_1^{\text{ж}}, \quad P_2 = P_2^* \cdot x_2^{\text{ж}},$$

где  $P_1^*$  и  $P_2^*$  – давление насыщенного пара над чистыми компонентами,  $x_1^{\text{ж}}$  и  $x_2^{\text{ж}}$  – мольные доли компонентов в жидкой фазе,  $T = \text{const}$ . Общее давление  $P$  в системе равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$P = P_1^* \cdot x_1^{\text{ж}} + P_2^* \cdot x_2^{\text{ж}}.$$

Растворы, близкие к идеальным, образуются, например, в системе «гексан + гептан».

Если температура системы поддерживается постоянной, то зависимость давления паров над идеальным раствором от мольной доли компонента в жидкой фазе (кривая жидкости) является прямолинейной и выглядит, как показано на рис. 1.2 на примере смеси гексан (1) + гептан (2). Если раствор неидеальный, то прямолинейной зависимости наблюдать не будет.

Зависимость давления паров  $P$  от мольной доли компонента в паре  $x_1^{nap}$  (кривая пара) не линейна даже для идеального раствора. Действительно, мольная доля компонента 1 в паре равна

$$x_1^{nap} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} = \frac{P_1^* \cdot x_1^{\text{ж}}}{P_1^* \cdot x_1^{\text{ж}} + P_2^* \cdot x_2^{\text{ж}}}.$$

Поскольку давления паров чистых компонентов различаются, то  $x_1^{nap} \neq x_1^{\text{ж}}$  и состав пара над раствором отличается от состава жидкости. В результате на рис. 1.2 точке А на *кривой жидкости* соответствует точка С на *кривой пара*.

$P-x$  диаграмма на рис. 1.2 – это два графика зависимости одной и той же функции (давление пара над раствором) от двух различных переменных: мольной доли гексана в жидкости и мольной доли гексана в паре, построенные на одном рисунке.

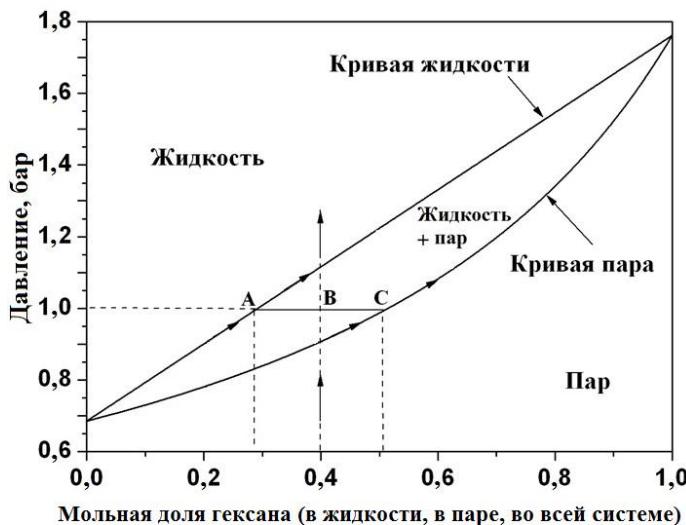


Рис. 1.2.  $P-x$ -диаграмма кипения системы «гексан + гептан» при  $T = 360$  К

После того как диаграмма построена, ей можно пользоваться, считая, что по горизонтальной оси  $X$  отложено содержание гексана не в паре или жидкости, а во всей системе. В таком случае любой точке  $(x; P)$  на рис. 1.2 ниже кривой пара или выше кривой жидкости, где система является однофазной, отвечает реальное состояние: паровая или жидккая фаза при соответствующих значениях состава и

давления. Но если выбрать точку между кривой пара и кривой жидкости, например точку В ( $x = 0,4$ ;  $P = 1,0$ ), то окажется, что стабильная фаза с таким составом при таком давлении не может быть реализована, а метастабильное состояние (перегретая жидкость или переохлаждённый пар) распадается на две фазы: жидкую (точка А) и паровую (точка С).

$T-x$  диаграмма на рис 1.3 построена для идеального раствора при условии, что давление в системе постоянно и равно 1 бар:

$$P_1^* \cdot x_1^{\text{ж}} + P_2^* \cdot x_2^{\text{ж}} = P^{\text{o}} = 1 \text{ бар},$$

где  $P_1^*$ ,  $P_2^*$  – давление насыщенных паров над чистыми жидкостями в барах. Поскольку  $x_2^{\text{ж}} = 1 - x_1^{\text{ж}}$ , то

$$P_1^* \cdot x_1^{\text{ж}} + P_2^* \cdot (1 - x_1^{\text{ж}}) = P^{\text{o}} \text{ и } x_1^{\text{ж}} = \frac{P^{\text{o}} - P_2^*}{P_1^* - P_2^*}.$$

Зависимость давления насыщенного пара чистых компонентов от температуры, согласно формуле (1.3), имеет вид

$$\begin{aligned} P_1^*(T) &= P^{\text{o}} \exp \left[ -\frac{\Delta_{ucn} H_1^{\text{o}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{kun1}}^{\text{o}}} \right) \right], \\ P_2^*(T) &= P^{\text{o}} \exp \left[ -\frac{\Delta_{ucn} H_2^{\text{o}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{kun2}}^{\text{o}}} \right) \right], \end{aligned}$$

где  $P_i^*(T)$  – давление насыщенного пара при температуре  $T$ ,  $\Delta_{ucn} H_i^{\text{o}}$  – энталпия испарения,  $T_{\text{kun}i}^{\text{o}}$  – температура кипения гексана или гептана при стандартном давлении. Отсюда связь между мольной долей гексана в жидкой фазе и температурой кипения смеси  $T$ :

$$x_1^{\text{ж}}(T) = \frac{1 - \exp \left[ -\frac{\Delta_{ucn} H_2^{\text{o}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{kun2}}^{\text{o}}} \right) \right]}{\exp \left[ -\frac{\Delta_{ucn} H_1^{\text{o}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{kun1}}^{\text{o}}} \right) \right] - \exp \left[ -\frac{\Delta_{ucn} H_2^{\text{o}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{kun2}}^{\text{o}}} \right) \right]}.$$

Это выражение описывает *кривую жидкости* на фазовой диаграмме  $T-x$  кипения двухкомпонентного идеального раствора с неограниченной растворимостью компонентов, в данном случае в системе «гексан + гептан» (рис. 1.3).

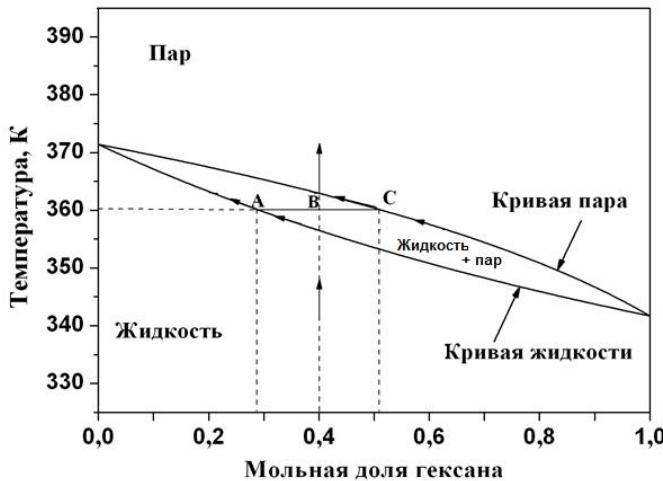


Рис. 1.3.  $T$ - $x$ -диаграмма кипения типа «линза» системы «гексан + гептан» при общем давлении пара 1 бар

Состав пара, образующегося при кипении, можно найти, зная парциальные давления компонентов. Если кипение происходит при  $P(T) = P^\circ = 1$  бар, то

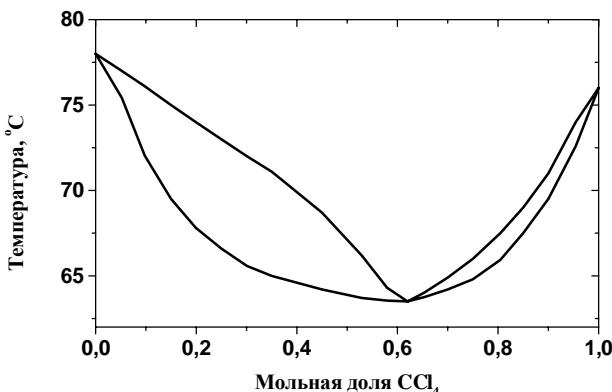
$$x_1^{nap}(T) = \frac{P_1(T)}{P^\circ} = \frac{P_1^*(T)}{P^\circ} \cdot x_1^{xc}(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_1^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun1}^\circ}\right)\right] \times \\ \times \frac{1 - \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_2^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun2}^\circ}\right)\right]}{\exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_1^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun1}^\circ}\right)\right] - \exp\left[-\frac{\Delta_{ucn}H_2^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{kun2}^\circ}\right)\right]}.$$

Это выражение описывает *кривую пара*, являющуюся геометрическим местом точек росы, т. е. для смеси заданного состава определяет температуру появления первых капель жидкости при охлаждении пара. Точки на рис. 1.3, лежащие выше кривой пара и ниже кривой жидкости, отвечают однофазному состоянию системы, когда она состоит только из пара или жидкости. Точки, лежащие между кривыми жидкости и пара, отвечают двухфазному состоянию.

Чтобы по диаграмме кипения  $T$ - $x$  определить равновесный состав фаз в выбранной точке в двухфазной области, надо провести через эту точку горизонтальную линию до пересечения с кривыми жидкости и пара. Отрезок, находящийся между двумя кривыми, называют *нодой*. Точка пересечения ноды с кривой пара указывает состав пара, с кривой жидкости – состав равновесной жидкости. Например, при температуре 360 К в точке  $B$  суммарному составу системы с мольной долей гексана  $x_1 = 0,4$  отвечает жидккая фаза А с мольной долей  $x_1^{rc} = 0,29$  и газовая фаза С, для которой  $x_1^{rap} = 0,51$ . Используя правило рычага, можно определить относительное количество каждой фазы.

Кривые жидкости и пара на рис. 1.2 и 1.3 образуют фигуру, называемую «линзой». Диаграммы такого типа часто описывают состояние систем, близких к идеальным. Различием в составах пара и жидкости при кипении пользуются для разделения компонентов методом перегонки.

Реальные растворы со значительным отклонением от идеальности или близкими температурами кипения компонентов способны образовывать *азеотропные смеси* (азеотропы), т. е. растворы, при испарении которых получается пар, имеющий тот же состав, что и исходная жидккая смесь:  $x^{rap} = x^{rc}$ . Эти растворы невозможно разделить на чистые компоненты с помощью перегонки (рис. 1.4).



*Рис. 1.4.  $T$ - $x$ -диаграмма кипения смеси «с азеотропом»: этанол + четырёххлористый углерод при  $P = 1$  бар*

Для равновесия «пар – жидкость» выполняются правила Гиббса – Коновалова.

Первое правило: в равновесии пар обогащён тем компонентом, прибавление которого к смеси вызывает понижение температуры кипения при заданном внешнем давлении или к повышению давления пара над раствором при заданной температуре. Если в системе не образуется азеотроп, то это правило можно сформулировать компактнее: пар обогащён тем компонентом, который имеет более низкую температуру кипения или более высокое давление пара.

Второе правило: в точке экстремума состав пара и жидкости одинаков.

### 1.3. Равновесие «твёрдое тело – жидкость» в двухкомпонентной системе. Уравнение Шредера

При исследовании равновесий «твёрдое тело – жидкость» в двухкомпонентной системе обычно используют  $T$ - $x$  диаграмму плавкости. Её вид определяется взаимной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состоянии, а также природой и температурой плавления дополнительных химических соединений, которые могут образовываться из компонентов системы [5, 6].

Наиболее простые диаграммы соответствуют случаю, когда компоненты обладают неограниченной взаимной растворимостью в твёрдой и жидкой фазе. Два примера показаны на рис. 1.5.

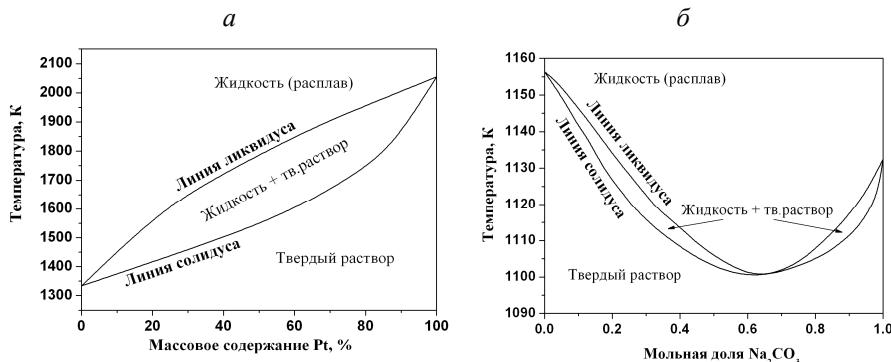


Рис. 1.5. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твёрдой и жидкой фазах,  $P = 1$  бар: а –  $\text{Au} + \text{Pt}$ ; б –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Диаграммы плавкости таких систем по виду аналогичны  $T$ - $x$  диа-

граммам «жидкость – пар» типа «линза» или «с азеотропом» (см. рис. 1.3, 1.4). Другая группа диаграмм плавкости описывает двухкомпонентные системы, в которых компоненты неограниченно растворимы в жидкой фазе, но не смешиваются в твёрдой фазе. Такие диаграммы характерны для большинства органических систем, поскольку даже изомеры органических соединений редко образуют смешанные кристаллы. Довольно часто подобные диаграммы встречаются среди металлических систем, например,  $\text{Ag} + \text{Pb}$ ,  $\text{Bi} + \text{Cd}$ , солевых систем  $\text{KCl} + \text{LiCl}$ ,  $\text{AgBr} + \text{KBr}$ , а также среди водно-солевых систем (диаграммы растворимости), например,  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 1.6 приведены три диаграммы плавкости двухкомпонентных смесей: мета-, орто- и параизомеров хлорнитробензола. Их отличительной особенностью является наличие характерного излома на кривой ликвидуса (точка Е на рис. 1.6).

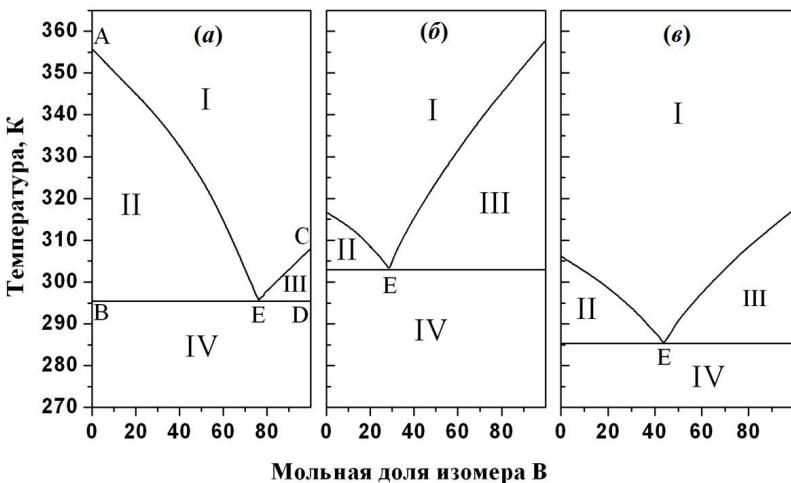


Рис. 1.6. Диаграммы плавкости «с простой эвтектикой» двухкомпонентных смесей с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидкой фазе и взаимной нерастворимостью в твёрдом состоянии на примере смесей изомеров хлорнитробензола,  $P = 1$  бар:  
 $a$  – пара (A) + орто (B);  $b$  – мета (A) + пара (B);  $v$  – орто (A) + мета (B)

При охлаждении расплава такой системы кристаллизуются чистые компоненты. Однако в отличие от однокомпонентных систем температура начала кристаллизации зависит от состава расплава.

На рис. 1.6,  $a$  точки А и С изображают температуры плавления

чистых пара- и ортоизомеров хлорнитробензола соответственно. Кривые АЕ и СЕ характеризуют равновесные температуры и составы жидкого расплава, при которых из расплавов начинается кристаллизация пара- и орто-изомера. Линии АЕ и СЕ называются линиями ликвидуса. Минимальную температуру, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого состава или начинается плавление механической смеси двух твёрдых взаимно нерастворимых компонентов, называют эвтектической температурой.

Линию BD, отвечающую эвтектической температуре, называют линией солидуса. Точку Е называют эвтектической точкой, а расплав соответствующего состава – эвтектическим расплавом. Смесь мелких кристаллов отдельных компонентов, выпадающую из этого расплава при эвтектической температуре, называют эвтектической смесью, или эвтектикой. Кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре.

*Уравнение Шредера.* Допустим, что в двухкомпонентной двухфазной системе вещества 1 и 2 не образуют между собой твёрдого раствора, но полностью смешиваются в жидкой фазе (расплаве). Рассмотрим равновесие между одним из этих веществ, находящимся в твёрдой фазе и в расплаве, где его активность равна  $a_i$ .

Из условия равновесия  $\mu_i^o(\text{ж}) = \mu_i^o(m\vartheta)$  следует

$$\mu_i^o(\text{ж}) + RT \ln a_i^{\text{ж}} = \mu_i^o(m\vartheta).$$

Отсюда

$$\ln a_i^{\text{ж}} = -\frac{\mu_i^o(\text{ж}) - \mu_i^o(m\vartheta)}{RT}.$$

Продифференцируем обе части уравнения по температуре при постоянном давлении:

$$\left( \frac{\partial \ln a_i^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^o(\text{ж}) - \mu_i^o(m\vartheta)}{RT} \right)_P = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_{ni} G_i^o}{RT} \right)_P = \frac{\Delta_{ni} H_i^o}{RT^2},$$

где  $\Delta_{ni} H_i^o$  – стандартная энталпия плавления  $i$ -го компонента.

Выражение

$$\left( \frac{\partial \ln a_i^{\text{ж}}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{ni} H_i^o}{RT^2}, \quad (1.4)$$

которое для идеальных растворов выглядит как

$$\left( \frac{\partial \ln x_i^{\infty}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_{nL} H_i^o}{RT^2}, \quad (1.5)$$

называют *уравнением Шредера*.

Интересно сравнить уравнение Шредера с уравнением изобары химической реакции (7) и уравнением Клаузиуса – Клапейрона (1.2), которое описывает равновесие между паром и жидкостью.

Если принять, что  $\Delta_{nL} H_i^o$  не зависит от температуры, то после интегрирования уравнения (1.5)

$$\int_{x_i^{\infty}=1}^{x_i^{\infty}} d \ln x_i^{\infty} = \int_{T_i^o}^T \frac{\Delta_{nL} H_i^o}{RT^2} dT,$$

получим уравнение Шредера в интегральной форме:

$$\ln x_i^{\infty} = -\frac{\Delta_{nL} H_i^o}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right), \quad (1.6)$$

где  $T_i^o$  – температура плавления чистого  $i$ -го компонента.

Положение точки эвтектики (температуру  $T$  и состав  $x_{\text{эвт}}$ ) нетрудно вычислить из уравнения Шредера, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln(1-x_{\text{эвт}}) = \frac{\Delta_{nL} H_1}{R} \left( \frac{1}{T_{nL1}} - \frac{1}{T} \right), \\ \ln x_{\text{эвт}} = \frac{\Delta_{nL} H_2}{R} \left( \frac{1}{T_{nL2}} - \frac{1}{T} \right). \end{cases} \quad (1.7)$$

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд областей: I – жидкий расплав; II – жидкий расплав и кристаллы компонента A; III – жидкий расплав и кристаллы компонента B; IV – механическая смесь двух чистых кристаллических компонентов A и B.

Часто встречаются системы, компоненты которых частично растворимы в твёрдом состоянии и из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твёрдые растворы. При этом уравнение Шредера имеет вид

$$\ln \frac{x_i^{\infty}}{x_i^{me}} = -\frac{\Delta_{nL} H_i^o}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^o} \right).$$

Пример одной из таких диаграмм плавкости приведён на рис. 1.7. Области II, III и V, где система является двухфазной, затемнены.

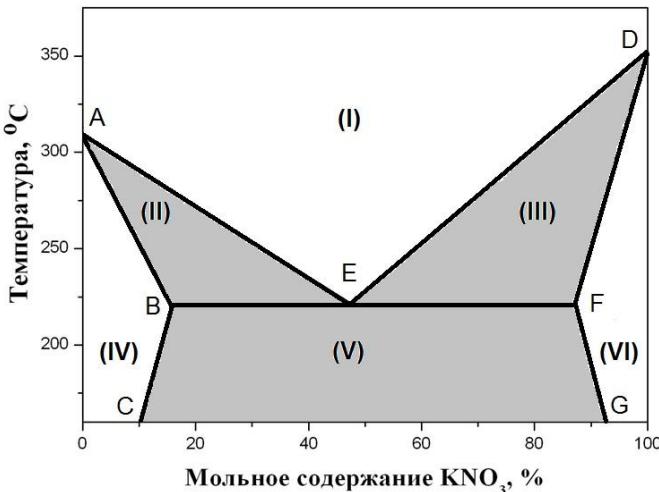


Рис. 1.7. Диаграмма плавкости двухкомпонентной смеси  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ .

(I) – расплав; (II) – расплав + тв. раствор  $\text{KNO}_3$  в  $\text{NaNO}_3$ ;  
 (III) – расплав + тв. раствор  $\text{NaNO}_3$  в  $\text{KNO}_3$ ; (IV) – тв. раствор  $\text{KNO}_3$  в  $\text{NaNO}_3$ ;  
 (V) – смесь двух тв. растворов; (VI) – тв. раствор  $\text{NaNO}_3$  в  $\text{KNO}_3$

В ходе равновесной кристаллизации изменяется как состав расплава, определяемый по кривым AE или DE, так и состав твёрдого раствора, определяемый по кривым AB или DF. При температурах ниже линии BF равновесный состав существующих твёрдых растворов определяется кривыми BC и FG.

*Термический анализ.* Для построения диаграмм плавкости применяется метод термического анализа, основанный на измерении температуры охлаждаемой или нагреваемой смеси. Кривые зависимости «температура образца – время» называются кривыми охлаждения (нагревания). Если смесь заданного состава расплавить, а затем медленно охлаждать, то при отсутствии фазовых переходов в системе её температура будет понижаться плавно. При изменении фазового состояния системы, например, при выделении твёрдой фазы из жидкости, на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки [7].

Рассмотрим построение диаграммы плавкости системы Au + Pt (рис. 1.8, б) по кривым охлаждения (рис. 1.8, а). При охлаждении расплавов чистого золота (кривая 1 на рис. 1.8, а) и чистой платины

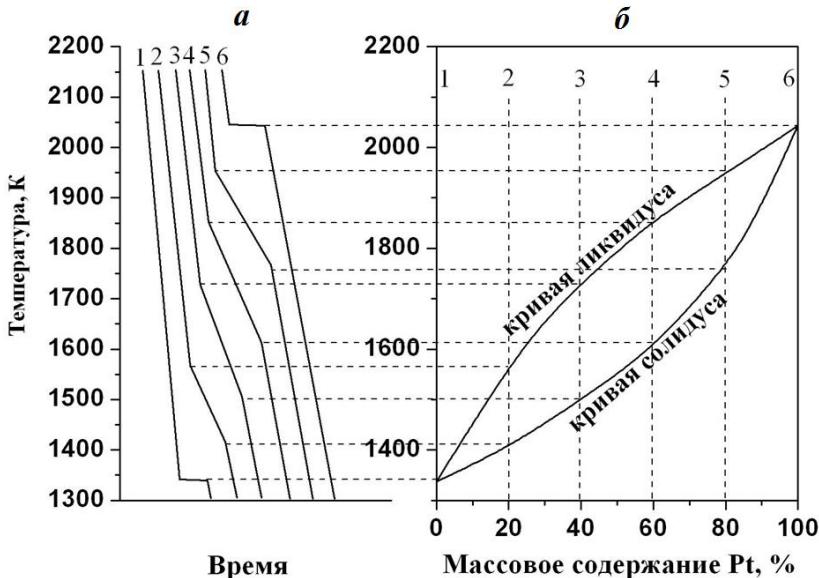


Рис. 1.8. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы «Au + Pt»

(кривая 6 на рис. 1.8, а) до температуры их кристаллизации (1338 и 2045 К соответственно) наблюдается плавное понижение температуры расплава. При 1338 и 2045 К начинается выпадение кристаллов Au или Pt. Выделяющаяся теплота компенсирует потерю теплоты в окружающую среду, в результате чего температура образца остаётся неизменной, хотя температура печи понижается. После завершения кристаллизации температура образца вновь начинает снижаться. Это приводит к появлению плато на кривых 1 и 6.

Кривая 2 соответствует охлаждению системы, содержащей 20 % платины. При 1567 К наблюдается снижение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что начинается кристаллизация твёрдого раствора, сопровождающаяся выделением теплоты. При 1405 К скорость охлаждения снова увеличивается, потому что при данной температуре кристаллизация заканчивается и далее происходит охлаждение твёрдого раствора. На диаграмме  $T$ - $x$  на вертикальной пунктирной линии, соответствующей составу 2, откладывают температуру начала и конца кристаллизации (рис. 1.8, б). Аналогично находят точки начала и конца кристаллизации расплавов с другими составами смеси (кривые 3–5). Совокупность точек начала кристаллизации образует кривую

ликвидуса, а совокупность точек конца кристаллизации – кривую солидуса.

Изломы, наблюдаемые на кривых охлаждения, обычно невелики. Лучшая точность определения точек начала фазовых превращений достигается, если по оси Y откладывать не температуру исследуемого образца, а её производную по времени ( $dT_{\text{обр}}/dt$ ) или разность между температурой изучаемого образца и температурой эталонного вещества, в котором не происходит фазовых превращений. По оси X при этом удобнее откладывать не время, а температуру образца. Такой метод анализа экспериментальных данных называют ДТА (дифференциальный термический анализ).

На рис. 1.9. для примера приведены кривые ДТА, полученные при плавлении и отверждении образца  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  с использованием дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH STA 409.

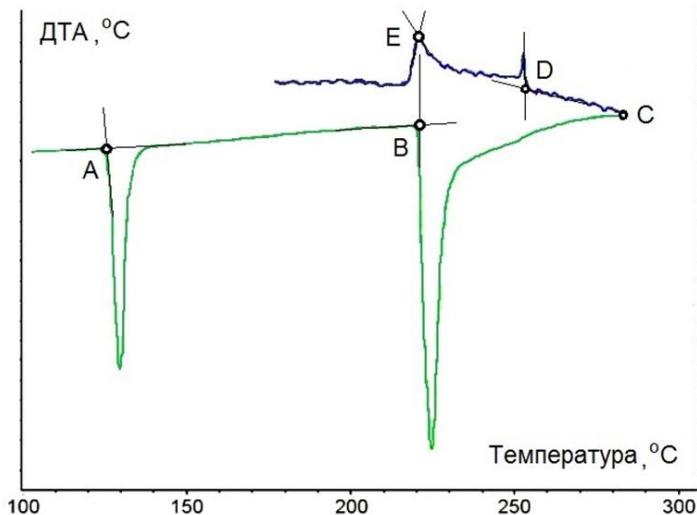


Рис. 1.9. Кривые ДТА полученные при нагреве (А–В–С) и охлаждении (С–Д–Е) образца:  $\text{KNO}_3$  (70 мольн. %) +  $\text{NaNO}_3$  (30 мольн. %).

A – полиморфный переход  $\text{KNO}_3$  при нагреве; B – начало плавления эвтектики при нагреве; D – начало кристаллизации при охлаждении; E – окончание кристаллизации эвтектики. Эталонное вещество – корунд.  
Скорость нагрева и охлаждения 2 К/мин. Навеска 50 мг

## 1.4. Лабораторные работы

### 1.4.1. Работа Ф-1. Определение зависимости давления насыщенного пара от температуры и расчёт теплоты испарения жидкости

Для изучения зависимости давления пара над жидкостью  $P$  от температуры в однокомпонентных системах наиболее широко применяют два метода: определение давления пара при варьируемой температуре (статический метод) или измерение температуры кипения при варьируемом давлении (динамический, или эбулиометрический метод). Несмотря на принципиальную равнозначность, методы сильно отличаются в методическом отношении.

*Статический метод.* Принцип измерения давления пара статическим методом заключается в том, что ёмкость с исследуемой жидкостью помещают в термостат и с помощью манометра измеряют равновесное давление пара. При этом из системы удаляют воздух, присутствие которого повышает измеряемое давление. Жидкость обезгаживают, используя циклы «замораживание – откачка – размораживание». Обычно достаточно трёх-четырёх циклов, чтобы

снизить давление остаточного воздуха до приемлемой величины, однако такой метод обезгаживания может плохо работать, если жидкость при замораживании не кристаллизуется, а стеклуется.

*Эбулиометрический метод.* Точное определение температуры кипения жидкости при  $P = \text{const}$  сопряжено с рядом трудностей, обусловленных тем, что нижние слои жидкости обычно бывают перегреты, а пар в верхних частях прибора может быть переохлаждённым. Для устранения этих трудностей применяются приборы, называемые эбулиометрами. Чаще всего применяют эбулиометр Свентославского, представляющий собой циркуляционный прибор, в котором измеряется температура жидкости, конденсирующейся на шарике термометра.

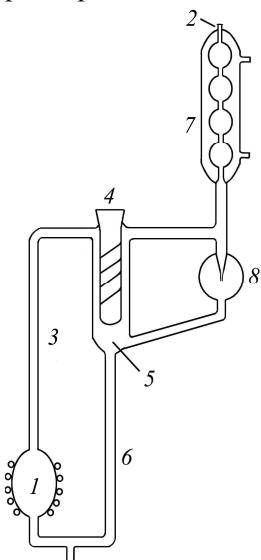


Рис. 1.10. Схема эбулиометра

Схема эбулиометра Свентославского, применяемого в данной работе, приведена на рис. 1.10.

Исследуемая жидкость заливается в куб 1 через отверстие 2. Куб обогревается нагревателем, который подключается к электрической сети через регулятор напряжения, либо имеет водянную рубашку, к которой присоединён циркуляционный термостат. Парожидкостная смесь поднимается по трубке 3 и орошают термометрический карман 4, куда помещён термометр. На карман напаяна спираль для увеличения времени контакта смеси с термометром. Сепарационное пространство 5 служит для разделения жидкости и пара. По трубке 6 жидкость попадает обратно в куб. Пары конденсируются в ходильнике 7, сконденсированная жидкость возвращается обратно в куб через счётчик капель 8, предназначенный для контроля за интенсивностью кипения.

Эбулиометр через отверстие 2 присоединяется к системе регулирования давления (рис. 1.11). Её основными элементами являются форвакуумный насос 1 и манометр, который измеряет разность между давлением в системе и атмосферным давлением.

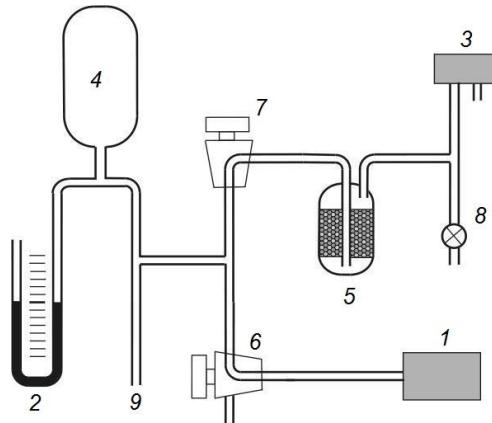


Рис. 1.11. Система регулирования давления: 1 – вакуумный насос; 2 – ртутный манометр; 3 – мембранный манометр; 4 – буферная ёмкость; 5 – ёмкость с силикагелем; 6 – трёхходовой кран для откачки системы и напуска воздуха в насос; 7 – вспомогательный кран; 8 – кран для напуска воздуха в систему; 9 – место присоединения системы к эбулиометру

Это может быть ртутный U-образный манометр 2 или мембранный манометр 3. Для выполнения работы достаточно показаний одного из этих манометров. Кроме этого, в системе имеется буферная ёмкость 4, необходимая для сглаживания скачков давления, ловушка с силикагелем 5 для защиты мембранных манометров от паров исследуемых жидкостей и несколько кранов. Трёхходовой кран 6 позволяет соединить систему с вакуумным насосом и напустить воздух в насос после его отключения. Если это не сделать, то масло из насоса попадёт в систему. Кран 7 отсоединяет мембранный манометр от остальной части системы, кран 8 служит для напуска воздуха в систему.

Целью лабораторной работы является определение энталпии и энтропии испарения исследуемой жидкости  $\Delta_{ucn}H^\circ$  и  $\Delta_{ucn}S^\circ$ .

## Экспериментальная часть

### Необходимое оборудование и материалы

Для выполнения работы используется описанная выше экспериментальная установка. В качестве исследуемой жидкости целесообразно применять органические вещества с нормальной температурой кипения от 60 до 120 °С (ацетон, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, изобутанол, этилацетат и др.).

### Порядок выполнения работы

1. В эбулиометр через отверстие 2 (см. рис. 1.10) заливают около 60 мл исследуемой жидкости. Эбулиометр присоединяют к системе регулирования давления.

2. Закрывают кран 8 (см. рис. 1.11), включают форвакуумный насос 1 и осторожно приоткрывают кран 6 для откачки части воздуха из системы. Снижают давление в системе от атмосферного до 250 мм рт. ст. и закрывают кран 6. Обратите внимание, что манометры, входящие в состав установки, измеряют не давление в системе, а величину  $\Delta P$  – разность между атмосферным давлением  $P_{атм}$  и давлением в системе  $P$ .

3. Отключают насос и впускают в него воздух краном 6.

4. Подают воду в холодильник эбулиометра и включают нагрев куба.

5. После того, как жидкость закипит, регулируют интенсивность кипения таким образом, чтобы жидкость проходила через счётчик

капель со скоростью 40–50 капель в минуту. Если в течение 5 минут давление в системе и интенсивность кипения не изменяются, делают первый отсчёт.

6. Записывают: а) температуру кипения; б) величину  $\Delta P$ , отсчитываемую по разности уровней ртути в левом и правом коленах манометра или по показаниям мембранных манометров; в) атмосферное давление, определяемое с помощью барометра.

7. Впускают воздух в систему через кран 8 до тех пор, пока давление в системе не повысится на 40–50 мм рт. ст. Вновь добиваются установления равновесия и делают следующий отсчёт. По мере повышения давления нагрев куба усиливают, чтобы интенсивность кипения и скорость прохождения капель через счётчик оставались прежними.

8. Последовательно повышая давление в системе, доводят его до атмосферного. Измеряют температуру кипения при атмосферном давлении.

9. В течение опыта регистрируют 10–12 точек. После окончания опыта отключают нагрев куба и через некоторое время – подачу воды в холодильник. Результаты измерений заносят в табл. 1.1.

*Таблица 1.1*

**Таблица для обработки экспериментальных данных**

$\Delta P$	$P_{\text{атм}}$	$T_{\text{кип}},$ $^{\circ}\text{C}$	$P =$ $P_{\text{атм}} - \Delta P$	$\ln(P)$	$T, \text{K}$	$10^3/T$

Строят зависимость  $\ln(P) - (1000 / T)$ , давление целесообразно выразить в барах. Определяют  $\Delta_{ucn}H^\circ$ , температуру кипения при давлении 1 бар и  $\Delta_{ucn}S^\circ$ , а также ошибки их определения.

#### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название исследуемого вещества;
- измеренные значения  $\Delta_{ucn}H^\circ$ , температуру кипения при давлении 1 бар и  $\Delta_{ucn}S^\circ$ , а также ошибки их определения;
- сравнение полученных величин с литературными данными;
- полученные данные в виде табл. 1.1;
- график зависимости  $\ln(P) - (1000 / T)$ .

#### 1.4.2. Работа Ф-2. Равновесие «жидкость – пар» в двухкомпонентной системе

В лабораторной работе определяются температура кипения и равновесные составы жидкости и сосуществующего с ней пара при постоянном давлении. Как уже было сказано, для точного определения температуры кипения веществ при постоянном давлении

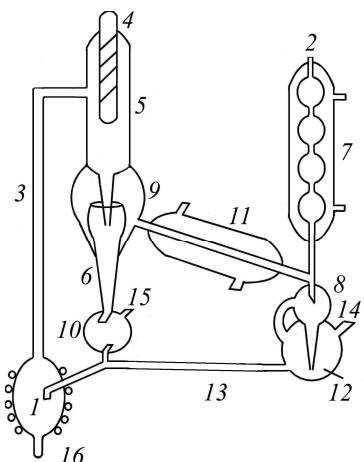


Рис. 1.12. Схема прибора

применяют эбулиометр Свенто-славского. Эбулиометр является составной частью установки, используемой в данной задаче, её схема приведена на рис. 1.12. Исследуемая жидкость заливается в куб 1 через отверстие 15. Куб обогревается водяным термостатом или электрическим нагревателем, подключённым к источнику регулируемого напряжения. Парожидкостная смесь поднимается по трубке 3, попадает в сосуд частичной конденсации 5 и орошают карман 4, куда помещён ртутный термометр. Для разделения жидкости и пара служит сепаратор 9.

Жидкость по трубке 6 попадает в сборник жидкости 10, откуда избыток жидкости стекает в куб. Пар, проходя через прямой холодильник 11, конденсируется и через счётчик капель 8 попадает в резервуар 12, соединённый с кубом шлангом 13, по которому избыток дистиллята стекает обратно в куб. При этом дистиллят всё время обновляется. Через некоторое время состав дистиллята перестанет изменяться и будет соответствовать составу пара, равновесного с жидкостью, находящейся в приборе. Состав жидкости в резервуаре 10 заметно отличается от исходного, поэтому жидкость также должна анализироваться. Пробы дистиллята и жидкости отбираются для анализа через отростки 14 и 15. Жидкость из куба сливают через отросток 16. При проведении измерений при атмосферном давлении отверстие 2 должно быть открыто. Чтобы получить давление, отличное от атмосферного, прибор можно

присоединить к маностату – устройству, обеспечивающему постоянство давлений.

Целью работы является построение фазовой  $T$ - $x$ -диаграммы исследуемой системы и расчёт коэффициентов активности компонентов смеси.

## Экспериментальная часть

### *Необходимое оборудование и материалы*

Для выполнения лабораторной работы можно рекомендовать системы: толуол + изопропиловый спирт (анализ проб производится по показателю преломления); гексан + ацетон (для анализа применяется метод ГЖХ). Используется экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.12.

### *Особенности методики и подготовка к выполнению работы*

Для определения состава проб жидкости и пара можно использовать различные методы анализа, например, измерение показателя преломления проб жидкости и сконденсированного пара или метод ГЖХ.

Если используется измерение показателя преломления, то точность измерения состава раствора тем выше, чем больше разница между показателями преломления компонентов смеси. Существенно, чтобы зависимость показателя преломления от концентрации компонентов была монотонной, т. е. зависимость не должна иметь экстремума.

До начала основной части работы необходимо построить калибровочную кривую – зависимость показателя преломления  $n_D$  от состава раствора. Для этого измеряют показатели преломления чистых веществ и девяти растворов известного состава. Растворы готовятся следующим образом: взвешивают бюкс с крышкой, после этого отбирают в бюкс определённый объём одного компонента и взвешивают его с закрытой крышкой. Затем добавляют определённый объём второго компонента и также взвешивают. Растворы удобно готовить с шагом 0,5 мл (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 мл одного компонента и соответственно 4,5; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 мл другого компонента). Состав растворов рассчитывается в мольных долях. Для определения состава исследуемой бинарной смеси достаточно измерить её показатель преломления и воспользоваться калибровочной кривой.

Если для определения состава проб используют метод ГЖХ, то до начала опытов также следует проделать калибровку хроматографа, т. е. определить относительную чувствительность детектора к компонентам раствора. Растворы для калибровки готовят, как описано выше, затем записывают хроматограммы, рассчитывают коэффициент  $k = S_1/(S_1 + S_2)$ , где  $S_1$  и  $S_2$  – площади пиков компонентов, и строят калибровочный график зависимости  $k$  от мольного содержания первого компонента в растворе.

### *Порядок выполнения работы*

1. В прибор заливают около 40 мл чистого компонента или подготовленного раствора. Для безопасного проведения опыта нужно заливать в куб компонент с меньшей температурой кипения, а в ходе работы добавлять компонент с большей температурой кипения.

2. Подают воду в холодильники прибора и включают нагревание. Через некоторое время жидкость в кубе закипает. Регулируют нагрев так, чтобы скорость прохождения капель через счётчик 8 была около 40 капель в минуту.

3. После того как установится значение температуры кипения, не изменяющееся в течение 10 мин, отдельными пипетками берут пробы жидкости и конденсата ( $\sim 0,1$  мл) через отростки 14 и 15. Сразу же после взятия наносят пробы на призму рефрактометра или вкалывают в испаритель газового хроматографа и определяют показатель преломления или площади пиков соответственно. Записывают значение температуры кипения раствора. Используя калибровочную кривую, определяют составы проб.

4. Чтобы проверить, установилось ли равновесие в приборе, через 5 минут повторяют процедуру. Если полученные значения  $n_D$  жидкости и дистиллята, а также  $T_{kip}$  отличаются от предыдущих, процедуру повторяют ещё раз. При установленемся равновесии составы фаз и  $T_{kip}$  должны быть постоянными.

5. Для того чтобы изменить концентрацию раствора, сливают часть жидкости через отросток 16 и добавляют в куб рассчитанное количество компонента с большей температурой кипения. Усиливают нагрев куба и после установления стационарного режима кипения вновь определяют составы фаз и  $T_{kip}$ . В ходе эксперимента контролируют уровень жидкости в кубе 1.

6. Повторяют процедуру так, чтобы охватить весь диапазон составов исследуемой системы.

7. В начале и в конце работы измеряют и записывают атмосферное давление, которое понадобится для последующих расчётов.

Экспериментальные данные сводят в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Таблица для записи экспериментальных данных

Номер р-ра	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{атм}}, \text{мм рт. ст.}$	$n_D$ жидк.	$n_D$ пара	Состав жидк.	Состав пара

### *Обработка полученных данных*

Строят фазовую диаграмму  $T-x$ . По характеру кривых жидкости и пара судят о наличии или отсутствии азеотропа. При наличии азеотропа определяют его состав.

Рассчитывают коэффициенты активности компонентов смеси ( $\gamma$ ), используя данные о температурной зависимости давления насыщенного пара чистых жидкостей из справочника.

Строят график зависимости коэффициентов активности обоих компонентов от состава, проверяют их на термодинамическую совместимость.

Интерпретируют наблюдаемую зависимость  $\gamma$  от состава с молекулярной точки зрения (дают общую характеристику межмолекулярных взаимодействий в системе).

### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- названия компонентов исследуемой системы;
- полученные данные в виде табл. 1.2;
- фазовую диаграмму  $T-x$ ;
- график зависимости коэффициентов активности компонентов от состава системы;
- результаты проверки коэффициентов активности на термодинамическую совместимость;
- калибровочный график.

### **1.4.3. Работа Ф-3. Построение фазовой диаграммы системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$**

Известные литературные данные позволяют предположить, что

система  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  характеризуется фазовой диаграммой, представленной на рис. 1.7. Компоненты системы ограниченно растворимы в твёрдом состоянии, имеются области сосуществования твёрдых растворов  $\text{KNO}_3$  в  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  в  $\text{KNO}_3$ . При выполнении работы необходимо исследовать систему методами термического анализа (ТА), дифференциального термического анализа (ДТА), затем построить линию ликвидуса, линию солидуса и найти положение точки эвтектики.

Современные приборы термического анализа позволяют проводить эксперименты в условиях линейного нагрева или охлаждения образца, при изменении температуры со скоростью несколько К/мин. Для учебных целей можно использовать упрощённую установку.

Проведение термического анализа в режиме охлаждения позволяет с достаточной для учебных целей точностью определить температуру начала кристаллизации расплава солей, не склонных к переохлаждению. Для системы  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  таким методом можно построить кривую ликвидуса и найти положение точки эвтектики. Температуру окончания кристаллизации можно определить по кривым охлаждения расплавов, а температуру начала плавления – по кривым нагревания. Различие этих температур может быть связано как с переохлаждением расплава, так и с недостаточно низкой скоростью нагрева и охлаждения.

Система  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  интересна тем, что эти соли претерпевают полиморфные превращения в исследуемой области температур. Наличие фазовых переходов «твёрдое – твёрдое» можно определить по виду кривых нагревания и охлаждения чистых солей. На кривых нагревания смесей виден низкотемпературный полиморфный переход  $\text{KNO}_3$  около 129 °С. Точка полиморфного перехода  $\text{NaNO}_3$  (276 °С) недалеко отстоит от точки плавления чистой соли (306,6 °С) и лежит в диапазоне температур, где система  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$  может состоять из расплава и твёрдых фаз.

Целью лабораторной работы является построение фазовой диаграммы плавкости системы  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ .

## Экспериментальная часть

### *Необходимое оборудование и материалы*

– экспериментальная установка;

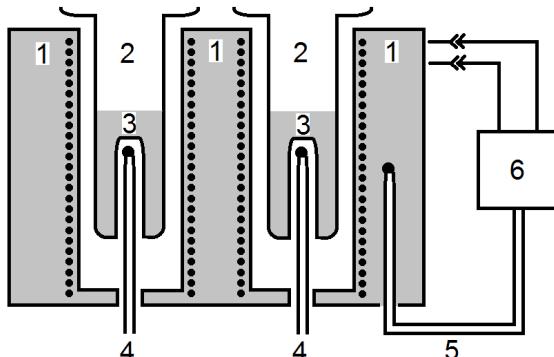
- пробирки с термопарным карманом – 9 шт;
- ступки – 3 шт;
- весы;
- компьютер, АЦП и программа, позволяющая записывать с заданной периодичностью температуры трёх образцов и эталона;
- нитраты калия и натрия.

### *Устройство экспериментальной установки*

Основными элементами установки являются:

- печь с металлическим держателем образцов;
- измеритель-регулятор температуры печи;
- датчики температуры (термопары ХА или иные);
- ампула с эталоном и три пробирки для исследуемых образцов;
- аналого-цифровой преобразователь (АЦП).

Схема и внешний вид установки показаны на рис. 1.13 и 1.14. Образец помещается в пробирку, имеющую на дне глубокий карман. Одновременно исследуются три образца. Пробирки вставляются в цилиндрические каналы массивного металлического держателя, расположенного в печи, который служит для выравнивания температурного поля. В карманы пробирок вводятся термопары. В канал, обозначенный цифрой 0, помещается эталон – запаянная пробирка с порошком корунда, в котором не происходит фазовых переходов в широкой области температур.



*Рис. 1.13. Схема установки: 1 – печь и держатель пробирки; 2 – пробирки; 3 – образец; 4 – измерительная термопара; 5 – термопара; 6 – измеритель-регулятор температуры печи*

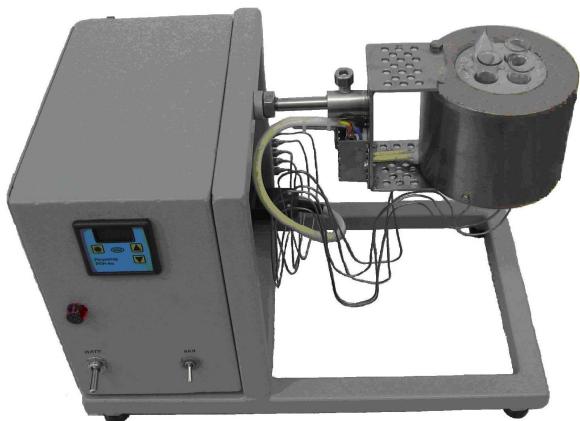


Рис. 1.14. Внешний вид установки

#### Проведение эксперимента

Проведение эксперимента возможно в режиме нагревания и охлаждения. В том и другом случае на кривых «температура – время» имеются особенности, позволяющие судить о положении точек начала и конца кристаллизации или плавления.

В течение одного занятия можно выполнить три цикла нагревание / охлаждение и исследовать девять образцов. Целесообразно выбрать составы смесей, указанные в табл. 1.3.

Таблица 1.3  
Рекомендуемые шифры и составы смесей

Шифр образца	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
Содержание KNO <sub>3</sub> в мольных долях	1,0	0,0	0,85	0,75	0,6	0,5	0,4	0,25	0,15
Конечная темп. печи	370	370	370	340	340	340	340	340	340

Шифр образца образован буквой, обозначающей цикл, и цифрой, обозначающей позицию пробирки с образцом в держателе.

## *Порядок выполнения работы*

1. Для проведения термического анализа готовят три образца весом ~ 4,5 г. Образцы состоят из чистых солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  либо из их смеси. Для приготовления каждой смеси чистые вещества предварительно растирают в ступках, затем отвешивают нужные их количества. Навески  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ , рассчитанные на 4,5 г смеси, ссыпают в ступку, тщательно перемешивают, ещё раз растирают, пересыпают в пробирку и уплотняют.

2. Вставляют три пробирки в гнёзда держателя. Записывают расположение пробирок в гнёздах. В гнездо, помеченное цифрой 0, помещают запаянную ампулу с оксидом алюминия.

3. На регуляторе температуры задают конечную температуру нагрева печи, нагрев не включают.

4. Включают компьютер. Открывают программу для отображения и записи температурных кривых.

5. Включают нагрев печи. Желательно подобрать параметры печи таким образом, чтобы скорость нагрева образцов была не более 20 К/мин, скорость охлаждения – не более 10 К/мин.

6. Наблюдают за температурными кривыми в окне программы.

7. После достижения заданной температуры регулятор переходит в режим поддержания изотермы.

8. Через 5–10 мин после этого выключают нагрев печи, регистрируют температурные кривые при охлаждении образцов.

9. На участке, соответствующем нагреву печи, можно заметить тепловые эффекты около 129 °C и 276 °C, вызванные фазовыми переходами «твёрдое – твёрдое» в  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ . Далее видны тепловые эффекты, связанные с плавлением солей.

10. На участке, соответствующем охлаждению печи, видны тепловые эффекты, связанные с началом и окончанием кристаллизации.

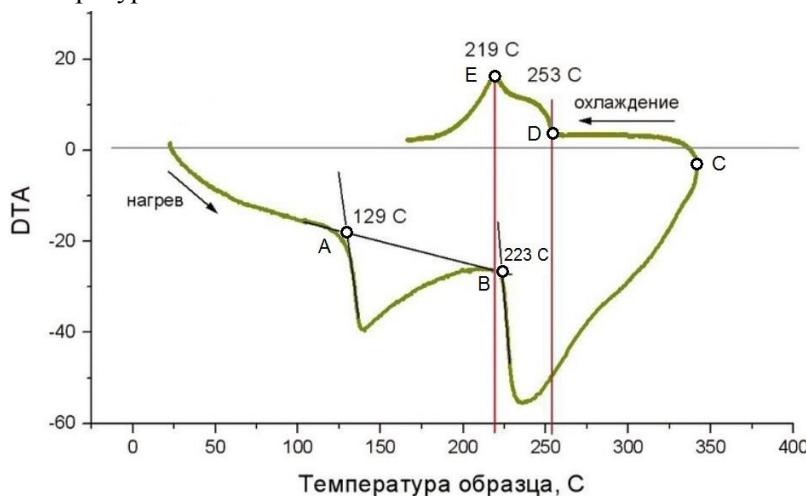
11. После того как температуры образцов снизятся до 150 °C, останавливают регистрацию и сохраняют полученные данные в памяти компьютера в виде таблицы в текстовом формате. Копируют изображение на экране и сохраняют его в формате jpg, используя программу Paint.

12. Извлекают из держателя при помощи пинцета пробирки A1, A2 и A3, помещают их на термостойкую площадку или ставят в штатив.

13. При помощи пинцета устанавливают в держатель печи пробирки В1–В3. Через 10 минут задают на регуляторе конечную температуру нагрева, включают нагрев печи и регистрацию температурных кривых на компьютере. Повторяют все описанные операции с этими образцами, затем с образцами С1–С3.

### *Обработка данных*

Используя результаты, сохранённые в виде рисунков и таблиц после каждого из трёх опытов, находят температуры начала кристаллизации для построения кривой ликвидуса и температуры окончания кристаллизации для построения кривой солидуса. Для более корректного определения температуры начала тепловых эффектов нужно перенести данные, сохранённые в виде таблицы, в программу Origin, добавить в окне worksheet три колонки и занести в них разности между температурами трёх образцов и температурой эталона.



*Рис. 1.15.* Пример обработки данных, полученных в опыте с образцом  $\text{KNO}_3$  (70 мольн. %) +  $\text{NaNO}_3$  (30 мольн. %).

А – полиморфный переход в  $\text{KNO}_3$  при нагреве; В – начало плавления эвтектики при нагреве; Д – начало кристаллизации при охлаждении, Е – окончание кристаллизации эвтектики

Графики зависимостей этих разностей от температуры образца есть кривые ДТА. На кривых ДТА нужно для каждого пика провести базовые линии и линии, проходящие через прилегающую часть

ника. Их пересечение даёт значение температуры начала теплового эффекта при фазовых переходах на кривых нагревания и охлаждения. Пример обработки данных показан на рис. 1.15. Отмечены точки: А – полиморфный переход в  $\text{KNO}_3$ ; В – начало плавления эвтектики при нагреве; Д – начало кристаллизации при охлаждении и Е – окончание кристаллизации эвтектики. Определить температуру окончания плавления по кривой нагревания в данном случае затруднительно. Можно отметить, что опыт, сделанный на более совершенном оборудовании, даёт близкие результаты (сравн. рис. 1.9 и 1.15).

Полученные результаты занести в табл. 1.4. В качестве примера в таблицу занесены данные с рис. 1.15. После этого построить фазовую диаграмму исследуемой системы в координатах  $T$ - $x$ . Совокупность точек Д образуют кривую ликвидуса. При построении кривой солидуса можно использовать среднее значение температур, соответствующих точкам В и Е. Температурные точки А полиморфного перехода в  $\text{KNO}_3$  не используются при построении фазовой диаграммы. Полученные данные не позволяют построить кривую солидуса исследуемой системы в области малых и больших содержаний компонентов.

*Таблица 1.4*

**Результаты измерений (обозначения соответствуют рис. 1.15)**

Мольная доля $\text{KNO}_3$	Temperaturnye tochki, °C			
	A	B	D	E
1,00				–
0,85				
0,70	129	223	253	219
...				

Пользуясь полученным графиком, можно пояснить, какие фазы находятся в равновесии при охлаждении и нагревании расплавов различного состава.

Далее следует построить два графика для двух ветвей кривой ликвидуса, отвечающие уравнению Шредера (1.6). Оценить стандартные энталпии и энтропии плавления  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ , считая расплав идеальным раствором.

## **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- фазовую диаграмму исследуемой системы, построенную по данным табл. 1.4;
- оценку значений стандартной энталпии плавления и стандартной энтропии плавления  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ ;
- сравнение с литературными данными;
- полученные первичные данные (результаты опытов в виде графиков, аналогичных графику, показанному на рис. 1.15);
- полученные данные в виде табл. 1.4;
- графики в координатах  $\ln(x) - 1000/T$ , соответствующие уравнению Шредера (1.6).

## **Контрольные вопросы к работам Ф-1 – Ф-3**

1. Дайте определение понятиям «фаза», «компонент», «независимый компонент».
2. Правило фаз.
3. Основное условие фазового равновесия. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы.
4. Равновесие «жидкость – пар» в однокомпонентной системе. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона.
5. Равновесие «жидкость – пар» в двухкомпонентной системе. Закон Рауля. Закон Генри.
6. Диаграммы кипения  $P-x$  и  $T-x$  идеальной и неидеальной смеси. Кривая жидкости, кривая пара. Основные типы диаграмм.
7. Какое оборудование используется для изучения равновесия «пар – жидкость» в одно- и двухкомпонентной системе?
8. Равновесие «жидкость – твёрдое тело» в двухкомпонентной системе. Уравнение Шредера.
9. Основные типы диаграмм плавления. Кривая ликвидуса, кривая солидуса. Эвтектика.
10. Нарисуйте схематически фазовые диаграммы для случаев:
  - а) полная растворимость компонентов в жидкой и твёрдой фазах;
  - б) ограниченная растворимость компонентов в твёрдой фазе;
  - в) отсутствие растворимости в твёрдой фазе.
11. Какое оборудование используется для изучения равновесия «жидкость – твёрдое тело» в двухкомпонентной системе?
12. Методы ТА и ДТА.

## **Библиографический список**

1. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
2. Дребущак В. А. Термический анализ: учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2003.
3. Людмирская Г. Л., Барсукова Т. А., Богомольный А. М. Равновесие жидкость – пар / под ред. А. М. Богомольного. Л.: Химия, 1987.
4. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар / под ред. А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
5. Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высш. шк., 1980.
6. Новоселова А. В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: Изд-во МГУ, 1987.
7. Тамм М. Е., Злomanов В. П. Фазовые равновесия. Фазовые диаграммы. М.: Изд-во МГУ, 1999.
8. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
9. Brown M. E. Introduction to thermal Analysis. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2001.

## **Приложение 1.1**

### **Некоторые свойства исследуемых солей**

*Таблица 1.5*

**Температуры начала разложения  $T_{\text{разл}}$ , фазовых переходов «твёрдое – твёрдое», точки плавления и стандартные энタルпии плавления**

Вещество	$T_{\text{разл}},$ °C	$T_{\text{тв-тв, 1}},$ °C	$T_{\text{тв-тв, 2}},$ °C	$T_{\text{пл}},$ °C	$\Delta_{\text{пл}}H^0$ кДж/моль
KNO <sub>3</sub>	400	77	129	335	9,80
NaNO <sub>3</sub>	380	–	276	30	15,09

## **2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

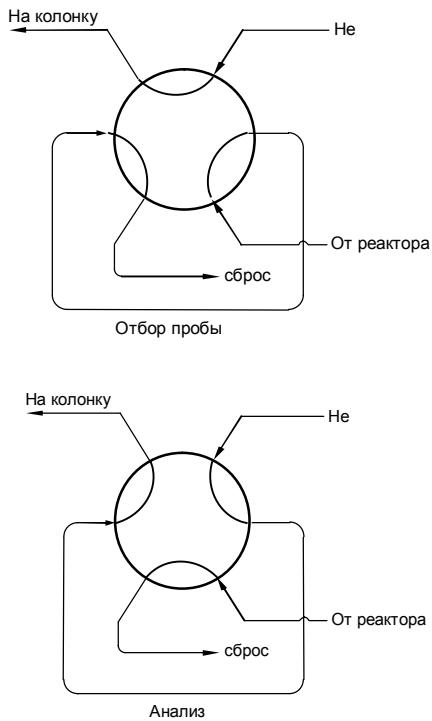
### **2.1. Газовая хроматография**

*Газожидкостная хроматография* (ГЖХ) – один из основных способов исследования состава смесей [1]. Современные приборы позволяют за 20–30 мин выполнить качественный и количественный анализ сложных смесей, например, моторных топлив. Простые анализы могут выполняться за 1–2 мин.

Хроматографический анализ был разработан в России в 1903 г. М. Цветом, который показал, что при пропускании смеси пигментов зелёного листа через слой бесцветного сорбента отдельные вещества располагаются в виде нескольких окрашенных зон. Полученный таким образом послойно окрашенный столбик сорбента Цвет назвал хроматограммой. Аналогичный способ разделения смесей существует и сейчас под названием «тонкослойная хроматография». В этом способе анализа используется различная адсорбционная способность разделяемых веществ. Вплоть до 40-х гг. хроматография имела ограниченное применение. В 1941 г. Мартин и Синг предложили метод распределительной хроматографии, основанный на различной растворимости компонентов разделяемой смеси в неподвижной жидкой фазе. Бурный прогресс метода начался в 50-е годы XX в., после открытия Мартином и Джеймсом газожидкостной хроматографии (подвижная фаза – газ, неподвижная – жидкость) и появления хроматографов промышленного производства.

Основными элементами газового хроматографа являются узел ввода пробы, колонка и детектор. Кроме этого, имеются регуляторы температуры колонок и детектора, регуляторы потока используемых газов, блок питания детектора и компьютер.

Для ввода в хроматограф смеси газов или паров используют кран-дозатор, выполненный на основе шестипортового крана (рис. 2.1). В момент поворота внутренней подвижной части крана из положения «отбор пробы» в положение «анализ» содержимое дозирующей петли вводится в хроматографическую колонку. Пробы жидкостей обычно вводят в хроматограф при помощи специального шприца, путём прокалывания резиновой мембранны в инжекторе, который находится непосредственно перед колонкой.



*Рис. 2.1. Схема крана-дозатора на основе шестипортового крана*

Насадочная колонка представляет собой стальной капилляр диаметром 4 мм и длиной 1–3 м. Она заполнена мелкими гранулами инертного материала, на поверхность которых нанесена неподвижная жидкая фаза. Колонка термостатируется при температуре выше точки плавления неподвижной фазы, через колонку движется газ-носитель. Попадая в колонку и перемещаясь по ней в токе газ-носителя, разделяемые вещества распределяются между неподвижной фазой и газом-носителем, образуя зоны (фракции), размеры которых малы по сравнению с длиной колонки. Предполагается, что равновесие между веществом в подвижной и неподвижной фазе устанавливается очень быстро. Ясно, что скорость продвижения по колонке несорбирующегося вещества равна скорости движения газа-носителя. Скорость продвижения по колонке частично сорбирующегося вещества примерно равна произведению скорости газа-

носителя на долю вещества в подвижной фазе. Поэтому время прохождения различных веществ через колонку неодинаково.

После разделения на колонке отдельные фракции смеси попадают в детектор, который выдаёт электрический сигнал, связанный с количеством вещества. В лабораторной работе ГХ-1 используется хроматограф, снабжённый детектором по теплопроводности (ДТП, или катарометр). Чувствительным элементом катарометра является тонкая нить или спираль, обдуваемая газом-носителем и нагреваемая электрическим током. Электрическое сопротивление нити в ячейке детектора зависит от температуры, которая, в свою очередь, зависит от теплопроводности окружающего газа, изменяющейся, когда в потоке газа-носителя на выходе колонки появляется одна из фракций смеси. В качестве газа-носителя удобно брать гелий, поскольку его теплопроводность существенно выше, чем теплопроводность других газов и паров. За счёт этого обеспечивается высокая чувствительность практически ко всем детектируемым веществам, за исключением водорода. По техническим причинам обычно используют два потока гелия (рабочий и вспомогательный) и детектор с четырьмя ячейками, которые включаются по схеме электрического «моста». Температуры детектора и инжектора обычно устанавливают не ниже температуры колонки. Другим широко используемым детектором является пламенно-ионизационный детектор (ДИП). Для его работы нужны два дополнительных газа: воздух и водород. Чувствительность ДИП выше, чем ДТП, но сильно зависит от определяемого вещества.

## **2.2. Каталитическое дегидрирование спиртов**

Дегидрирование спиртов в альдегиды или кетоны является широко известным промышленным процессом, который имеет важное практическое значение при получении веществ, использующихся в косметической и фармацевтической отраслях. Дегидрирование изопропанола – это один из методов получения ацетона. Ацетон является сырьём для синтеза кетена, а последний – уксусного ангидрида. Из ацетона получают метилизобутилкетон и другие вещества. Один из ценных продуктов переработки ацетона – бифенол А, который является, в свою очередь, сырьём для производства поликарбонатов, полиуретанов и эпоксидных смол. Кроме того, дегидрирование изопропанола – удобный модельный процесс для

изучения термодинамики и кинетики обратимой реакции и тестовая реакция для испытания каталитической активности.

Превращение изопропанола может происходить в трёх направлениях: 1) дегидрирование с образованием ацетона; 2) дегидратация с образованием пропилена; 3) дегидратация с образованием дизопропилового эфира. Обычно считается, что дегидрирование изопропанола происходит на сильных основных центрах, но некоторые исследователи полагают, что процесс катализируется комбинацией кислотных и основных центров, или редокс-центраторами, и происходит по концертному механизму.

Медьсодержащие катализаторы представляют большой интерес для реакции дегидрирования, поскольку, кроме особенностей окислительно-восстановительных свойств, имеют высокую селективность и сравнительно недороги. Обычно для этих реакций требуются катализаторы с высоким содержанием меди. Самым известным катализатором является хромит меди со структурой типа шпинели.

Альтернативой меднохромовому катализатору ( $\text{CuCr}$ ) является медно-кремниевый оксидный катализатор ( $\text{CuSi}$ ) не содержащий хрома. Оксидные катализаторы получают методом термической обработки совместных гидроксосоединений. В случае катализатора  $\text{CuCr}$  предшественником является гидроксокарбонат меди-хрома со структурой типа стихнита, в случае катализатора  $\text{CuSi}$  – гидроксосиликат меди. Некоторые характеристики этих катализаторов приведены в табл. 2.1. Катализаторы первоначально находятся в оксидном состоянии.

Катализатор перед использованием в реакции требует восстановительной активации в водороде или в водородсодержащем газе. Температуру активации определяют на основании результатов дифференциального термического анализа (ДТА) в водороде. Максимум экзотермического эффекта, соответствующего восстановлению ионов меди из хромита меди, находится при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , для восстановления меди из хризоколлы – при  $185\text{--}190\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полное завершение взаимодействия с водородом происходит в области  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  для обоих образцов.

Таблица 2.1

### Характеристики меди содержащих катализаторов

Образец	Весовая доля Cu	Фазовый состав до активации	Фазовый состав после активации	Размер частиц Cu <sup>0</sup> , нм	A <sub>уд</sub> Cu <sup>0</sup> , м <sup>2</sup> /г
Хромит меди (CuCr)	0,27	Шпинель CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cu <sup>0</sup> /CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10–15	7
Меднокремниевый (CuSi)	0,45	Хризоколла*	Cu <sup>0</sup> /SiO <sub>2</sub>	3–8	24

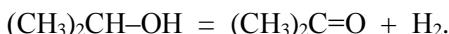
\* Хризоколла – гидроксосиликат меди типа минерала хризоколлы Cu<sub>4</sub>H<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>·nH<sub>2</sub>O, представляет собой студенистый осадок рентгеноаморфный вплоть до 700 °С.

Активацию катализаторов в водородсодержащем газе необходимо проводить при температуре 300 °С в течение двух часов. Поскольку восстановление ионов меди водородом – процесс экзотермический, то во избежание локальных перегревов подъём температуры необходимо проводить с небольшой скоростью, не более 2 град/мин.

### 2.3. Лабораторная работа ГХ-1. Определение константы равновесия реакции дегидрирования изопропанола

При проведении реакции в проточном реакторе критерием установления равновесия является постоянство состава реакционной смеси на выходе из реактора при изменении скорости потока реакционной смеси, т. е. при изменении времени пребывания реакционной смеси в зоне реакции. Проточный реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что можно пренебречь изменением состава реакционной смеси, проходящей через реактор, за счёт перемешивания. Это позволяет рассматривать каждую порцию смеси, протекающую через реактор, как закрытую систему.

Реакция дегидрирования изопропанола на медно-хромовом или медно-кремниевом катализаторе исследуется при температурах 140, 130 и 120 °С или иных по указанию преподавателя:



Константа равновесия реакции равна

$$K_p = \frac{P_{au} \cdot P_{H_2}}{P_{cn} \cdot P^0} = \frac{P_{au} \cdot (P_{au} + P_{H_2}^0)}{P_{cn} \cdot P^0}, \quad (2.1)$$

где  $P_{au}$  и  $P_{cn}$  – давление паров ацетона и спирта в конечной реакционной смеси (КРС);  $P_{H_2}^0$  и  $P_{H_2}$  – давление водорода в исходной реакционной смеси (ИРС) и КРС,  $P^0$  – давление, соответствующее стандартному состоянию, т. е. 1 бар. Для упрощения расчётов можно считать, что концентрация спирта и ацетона в ИРС и КРС пропорциональна площади хроматографических пиков, различием калибровочных коэффициентов для ацетона и изопропанола можно пренебречь, так как они близки.

Целью лабораторной работы является определение константы равновесия  $K_p$  при трёх температурах в указанном преподавателем диапазоне; определение  $\Delta_r H^0$  реакции; расчёт  $\Delta_r H^0$  и  $K_p$  по справочным данным.

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- экспериментальная установка;
- весы;
- кварцевый или стеклянный U-образный реактор;
- воронка для загрузки реактора;
- газовые баллоны с гелием и смесью 10 % водорода в гелии;
- компьютер;
- меднохромовый или меднокремниевый катализатор (100 мг);
- изопропанол.

#### *Устройство установки*

Схема установки показана на рис. 2.2. Установка состоит из следующих основных узлов и систем:

- система дозировки газа (около 10 % водорода в гелии);
- система дозировки паров жидкости (паров изопропанола);
- блок реактора;
- система хроматографического анализа;
- система коммуникаций и термошкаф;
- система управления и сбора данных;
- компьютер.

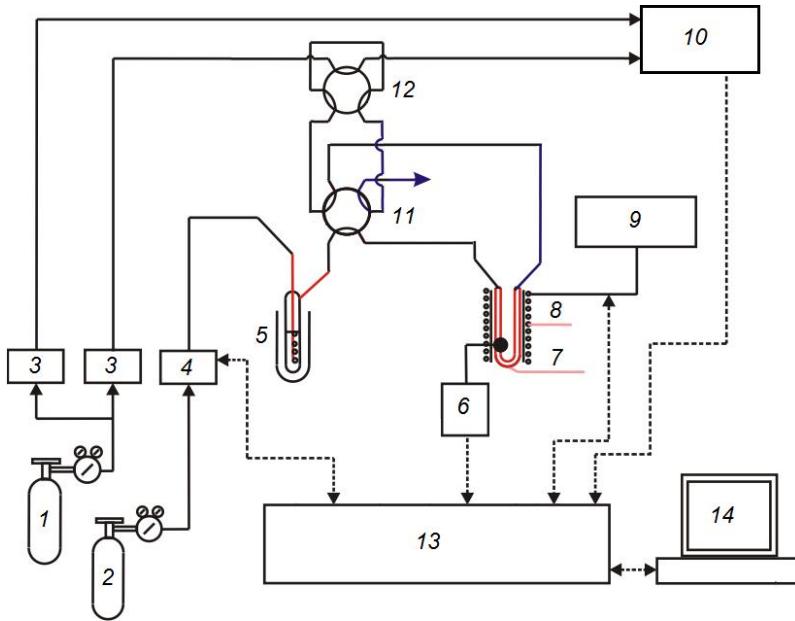


Рис. 2.2. Схема каталитической установки: 1, 2 – баллоны с Не и смесью (H<sub>2</sub> + Не); 3 – регулятор потока; 4 – MFC; 5 – сатуратор с изопропанолом; 6 – термопара; 7 – реактор; 8 – печь; 9 – регулятор температуры; 10 – хроматограф; 11 и 12 – шестипортовые краны 1 и 2; 13 – система управления и сбора данных; 14 – компьютер

Система дозировки газа, который необходим для транспорта паров изопропанола, состоит из баллона со смесью около 10 % водорода в гелии, редуктора и регулятора расхода газа, в качестве которого используется mass-flow-controller (MFC). По-русски это устройство называют так же: масс-флю-контроллер. Принципиальная схема одной из возможных конструкций приведена на рис. 2.3. В измерителе расхода 5, куда ответвляется небольшая часть регулируемого потока, происходит перенос тепла от нагревателя 6 к катушкам 7, зависящий от скорости потока газа. В результате этого изменяется их электрическое сопротивление, что используется для создания управляющего сигнала. Исполнительный механизм состоит из сопла 9 и резинового диска 10, перемещающегося относительно сопла электромагнитным клапаном или механическим устройством.

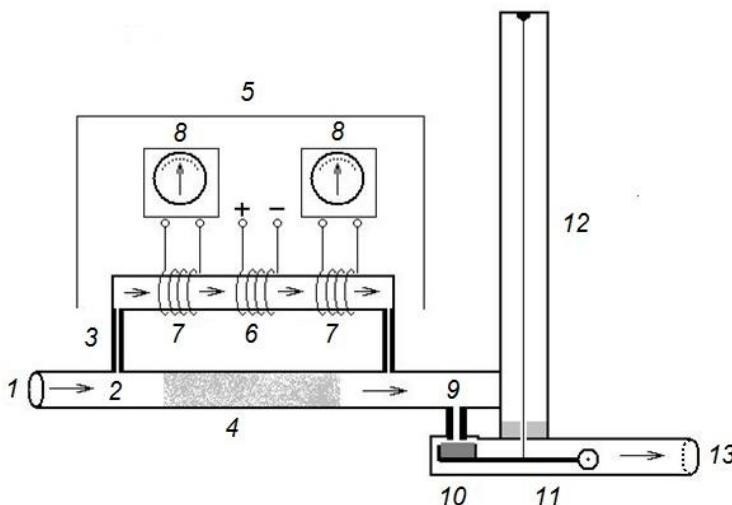


Рис. 2.3. Принципиальная схема МФС: 1 – вход газа; 2 – делитель потока; 3 – капилляр; 4 – пневматическое сопротивление; 5 – измеритель расхода, через который идёт небольшая часть газа; 6 – нагревательная катушка; 7 – катушка; 8 – измеритель электрического сопротивления; 9 – сопло; 10 – резиновый диск; 11 – рычаг; 12 – нагреваемая нить; 13 – выход газа

На схеме, показанной на рис. 2.3, регулировка объёмной скорости газа обеспечивается изменением температуры нити 12. В исходном состоянии нить холодная, резиновый диск 10 плотно прижат к соплу 9 и газ через MFC не проходит. При нагреве нить удлиняется, и газ начинает проходить через регулятор потока. Величина расхода газа задаётся при помощи компьютера. При использовании MFC нужно учесть, что этот регулятор требует предварительной калибровки, калибровочный коэффициент будет различным для разных газов.

Система дозировки паров жидкости, использующаяся в работе, выполнена на основе сатуратора. Газ после MFC барботируется через изопропанол, затем проходит холодильник, температура которого 0 °C. Пары изопропанола в токе газа поступают в реактор.

Блок реактора состоит из проточного реактора идеального вытеснения и печи с принудительной циркуляцией воздуха. Печь связана с регулятором температуры. Датчиком является хромель-алюмелевая термопара.

Система хроматографического анализа выполнена на базе хроматографа с насадочной колонкой и детектором по теплопроводности. Ввод пробы, запись и обработка хроматограммы осуществляются с помощью компьютера.

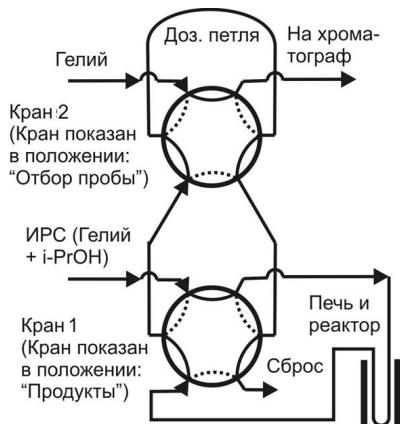


Рис. 2.4. Система кранов

Подобно этому капилляры, соединяющие кран 2 с краном 1, также подсоединены к противолежащим портам крана 1. В обоих случаях используется принцип крана-дозатора.

#### Порядок работы

Включить хроматограф и установку, как указано в инструкции к ним. Задать температуру реактора 120 °C или иную указанную преподавателем. Задать поток реакционной смеси  $v = 1$  мл/с. Выполнить один раз анализ ИРС и дважды – анализ КРС.

Повторить измерения при нескольких значениях потока реакционной смеси и трёх температурах. Определить площади хроматографических пиков ацетона и изопропанола  $S_{\text{ац}}$  и  $S_{\text{сп}}$  при анализе ИРС и КРС. Эти действия могут выполняться вручную или при запуске программы-таймера. Результаты занести в табл. 2.2.

#### Обработка результатов

Для расчёта константы равновесия реакции дегидрирования необходимо знать концентрацию изопропанола, ацетона и водорода в исходной смеси и продуктах реакции. Изменением объёма реак-

Система коммуникаций состоит из двух шестипортовых кранов. Кран 1 позволяет выбрать объект анализа: исходная реакционная смесь (ИРС) или конечная реакционная смесь (КРС). Кран 2 является краном-дозатором и служит для ввода пробы в хроматограф.

Для большей наглядности система двух шестипортовых кранов выделена из схемы установки и показана отдельно на рис. 2.4. Дозирующая петля присоединена к противолежащим портам крана 2.

ционной смеси при протекании реакции можно пренебречь, поскольку концентрация спирта в ИРС мала.

*Таблица 2.2*  
**Результаты измерений при температуре \_\_\_\_ °C**

T = ____	ИРС		КРС 1		КРС 2	
i, мл/с	$S_{\text{ац}}^0$	$S_{\text{сп}}^0$	$S_{\text{ац}}$	$S_{\text{сп}}$	$S_{\text{ац}}$	$S_{\text{сп}}$
1,0						
...						

Давление паров спирта в исходной смеси может быть найдено по известной температуре сатуратора  $T_{\text{сат}} = 0$  °C, если воспользоваться справочными данными, приведёнными в табл. 2.3. Значение давления паров при температуре сатуратора можно рассчитать, используя уравнение Клаузуса – Клапейрона.

*Таблица 2.3*

### Зависимость давления пара изопропанола от температуры

P мм рт ст.	1	10	40	100	760
T °C	-26,1	2,4	23,8	39,5	82,5

Зная площадь пика спирта в исходной смеси  $S_{\text{сп}}^0$  и давление паров спирта в бар в исходной смеси  $P_{\text{сп}}^0$ , можно определить калибровочный коэффициент  $f = P_{\text{сп}}^0 / S_{\text{сп}}^0$  и использовать его для расчёта давления паров спирта и ацетона в продуктах реакции. Небольшим различием между калибровочными коэффициентами для спирта и ацетона можно пренебречь.

Если система не достигла равновесного состояния, то величина, вычисленная по уравнению (2.1), не есть константа равновесия. В этом случае её называют произведением реакции. При увеличении времени контакта реагентов с катализатором произведение реакции стремится к константе равновесия. Таким образом, для определения  $K_P$  нужно знать начальное давление паров спирта и исследовать зависимость степени превращения от времени контакта. Если равновесие достигнуто, то степень превращения не должна зависеть от времени контакта. Если имеется слабая зависимость, нужно экстраполировать  $P_{\text{ац}}$  и  $P_{\text{сп}}$  к нулевой скорости потока. Рассчитанные давления компонентов ИРС и КРС, а также значения константы равновесия при трёх температурах, занести в табл. 2.4.

Таблица 2.4

**Состав ИРС и КРС (давления указаны в бар) и значения  $K_P$** 

$T, ^\circ C$	ИРС			КРС			$K_P$
	$P_{au}$	$P_{cn}$	$P_{H2}$	$P_{au}$	$P_{cn}$	$P_{H2}$	
140	—						
130	—						
120	—						

После расчёта констант равновесия  $K_P$  при трёх температурах следует построить график зависимости  $\ln K_P$  от  $1000/T$  и найти стандартную энタルпию реакции  $\Delta_r H^\circ$ . Полученные значения  $K_P$  и  $\Delta_r H^\circ$  следует сопоставить с их значениями, рассчитанными по справочным данным. При расчёте рекомендуется использовать метод Тёмкина – Шварцмана и уравнение Кирхгофа.

**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- экспериментальное значение стандартной энталпии реакции;
- полученные данные в виде табл. 2.2 и 2.4;
- график в координатах  $\ln(K_P) - 1000/T$ ;
- значение стандартной энталпии реакции  $\Delta_r H^\circ$ , рассчитанное по справочным данным при температуре реакции.

**Контрольные вопросы к работе Гх-1**

1. Схема экспериментальной установки. Нарисуйте схему, включающую реактор и шестипортовые краны.
2. Масс-флюо-контроллер, принцип работы.
3. Газовая хроматография, устройство хроматографа.
4. Определение константы равновесия химической реакции из опытных данных.
5. Расчёт константы равновесия по справочным данным.
6. Расчёт стандартной энталпии реакции  $\Delta_r H^\circ$ .

**Библиографический список**

1. Яшин Я. И., Яшин Е. Я., Яшин А. Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.
2. Винарский В. А. Хроматография. Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. Минск: Научн.-метод. центр «Электронная книга БГУ», 2003.

URL: <https://www.booksite.ru/localtxt/hro/mat/ogr/aph/vinarskii.pdf>.

### **3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ. ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ**

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) может наблюдаться для любого атома, имеющего ядро с ненулевым угловым моментом (спином). Для обнаружения явления ЯМР образец помещают в магнитное поле  $H_0$ , которое ориентирует магнитные моменты ядер. В случае атомов водорода  $^1\text{H}$  возможны две ориентации магнитного момента ядра  $\mu$ : «по полю» и «против поля». Два уровня энергии разделены интервалом  $\Delta E = 2\mu H_0$ .

При облучении образца электромагнитным полем может происходить поглощение энергии, если выполняется условие резонанса

$$h\nu = \Delta E. \quad (3.1)$$

Резонансная частота зависит как от типа ядра (в данном случае это протон), так и от других параметров, например, от химического окружения ядра.

Изменяя частоту электромагнитного излучения или величину магнитного поля  $H_0$ , можно поочерёдно добиться выполнения условия (3.1) для всех групп ядер изучаемого образца. Возникает спектр ЯМР, в котором каждой группе резонирующих ядер соответствует пик поглощения.

ЯМР – метод качественного и количественного анализа различных веществ, дающий информацию об их составе, структуре молекул, содержании магнитных изотопов. Для аналитических целей более пригодны жидкие образцы. Ширина линии в спектрах высокого разрешения в случае жидким образцов не превышает 1 Гц.

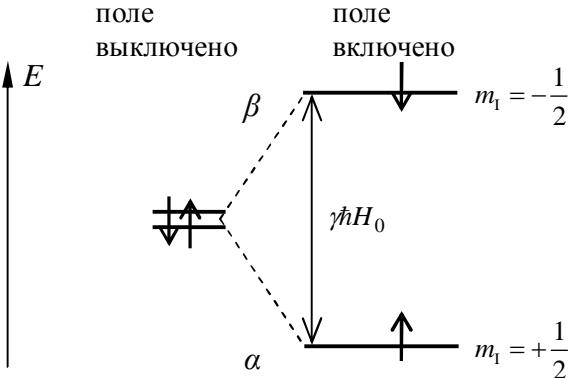
#### **3.1. Ядерный магнитный момент**

Магнитный момент – это основная величина, характеризующая магнитные свойства вещества. Источником магнетизма, согласно классической теории электромагнитных явлений, являются электрические макро- и микротоки. Элементарным источником магнетизма считают замкнутый ток. Круговой виток с током  $i$  обладает магнитным моментом:  $\mu = A \cdot i / c$ , где  $A = \pi r^2$  – площадь, охватываемая витком,  $c$  – скорость света. Это соотношение является определением магнитного момента для плоского кругового контура.

Магнитным моментом обладают элементарные частицы, атомные ядра, электронные оболочки атомов и молекул. Магнитный

момент элементарных частиц обусловлен наличием у них спина, т. е. собственного момента импульса (углового момента).

При отсутствии магнитного поля энергия ядра не зависит от ядерного спинового квантового числа  $m_I$ . Это эквивалентно утверждению, что энергия магнита не зависит от его ориентации, если магнитное поле отсутствует.



*Рис. 3.1.* Расщепление уровней энергии ядра со спином  $I = 1/2$  в магнитном поле. Резонанс наблюдается, когда расстояние между уровнями энергии  $\gamma \hbar H_0$  соответствует энергии кванта приложенного электромагнитного поля  $\hbar \nu_I$

Когда магнитное поле  $H_0$  приложено вдоль оси  $z$ , магнитный момент согласно классической физике приобретает энергию

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\mu_z H_0, \quad (3.3)$$

где  $\mu_z$  – проекция  $\vec{\mu}$  на ось  $z$ .

Квантовый аналог выражения (3.3) имеет вид

$$E = -\gamma \hbar m_I \cdot H_0.$$

Величина  $m_I = I, (I-1), \dots, -I$ .  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

На рис. 3.1 представлено расщепление уровней энергии ядра со спином  $I = 1/2$  в магнитном поле. В этом случае имеется всего два уровня энергии и только один возможный переход между ними.

$m_I = I, (I-1), \dots, -I$ . Ядерный магнитный резонанс будет наблюдаться на частоте  $\nu_I = |\gamma / 2\pi) H_0 \Delta m_I|$ .

Правила отбора для рассматриваемых переходов  $\Delta m_l = \pm 1$ . Поэтому

$$\nu_I = \frac{\gamma H_0}{2\pi}. \quad (3.4)$$

Обычно магнитные поля в современных спектрометрах составляют 1,5–12 Тл (15–120 кГц). Это соответствует частотам от десятков до сотен МГц, т. е. радиочастотному диапазону.

### 3.2. Спектры ЯМР и их интерпретация. Химический сдвиг

Уравнение (3.4), где  $\gamma$  – константа для данного сорта ядер, не является вполне точным ввиду того, что ядра в реальных образцах всегда окружены электронами, которые экранируют резонирующее ядро от действия внешнего магнитного поля  $H_0$ . В результате поле, «чувствуемое» ядром, оказывается меньше  $H_0$  на величину  $\sigma H_0$ , где  $\sigma$  – константа диамагнитного экранирования. Поэтому резонанс будет наблюдаться на частоте

$$\nu_I = \frac{\gamma H_0(1-\sigma)}{2\pi}.$$

Для разных ядер  $\sigma$  имеет различное значение, зависящее от типа и строения электронной оболочки, для протонов  $\sigma = 10^{-6}$ – $10^{-5}$ . Если в молекуле имеется несколько групп ядер, то каждая из них будет экранироваться по-разному, и спектр от одних и тех же ядер будет содержать несколько линий.

Практика показала, что для большинства химических задач трудоёмкое точное измерение абсолютных значений  $\sigma$  не представляется оправданным. Более удобно измерять положение линий относительно пика какого-либо стандартного вещества – эталона. Расстояние между линией исследуемого вещества и линией эталона называют *химическим сдвигом*. Химический сдвиг  $\delta$  рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{\nu_I - \nu_{\text{SiMe}_4}}{\nu_0}.$$

Здесь  $\nu_{\text{SiMe}_4}$  – частота резонанса для эталонного соединения тетраметилсилана  $\text{SiMe}_4$ , для которого химический сдвиг принимают за ноль,  $\nu_0$  – «рабочая» частота спектрометра.

Вследствие того, что масштаб изменения  $\nu_1$  относительно  $\nu_{\text{SiMe}_4}$  составляет обычно десятки и сотни герц, а рабочая частота спектрометра – десятки и сотни мегагерц, химический сдвиг  $\delta$  удобно выражать в безразмерных единицах, кратных коэффициенту  $10^{-6}$ . Легко видеть, что химический сдвиг в таких единицах не зависит от величины внешнего поля  $H_0$  и, следовательно, не зависит от того, на каком приборе проводились измерения. Величина  $10^{-6}$  представляет собой миллионную долю (м. д.) от напряжённости приложенного магнитного поля (или частоты спектрометра). В справочной литературе величины химических сдвигов обычно указывают в м. д. Определять химический сдвиг как разность  $\nu_1 - \nu_{\text{SiMe}_4}$  можно только в том случае, когда эталонное вещество (внутренний эталон) находится в растворённом виде в самом образце.

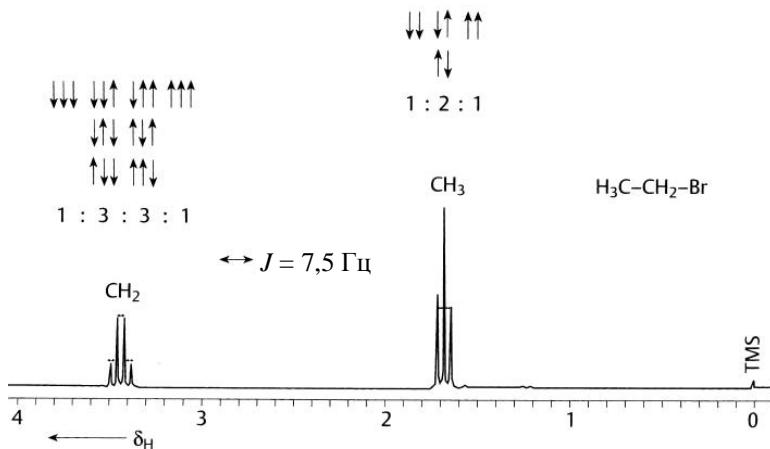


Рис. 3.2. Спектр протонного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$  ЯМР) бромэтана в растворе  $\text{CDCl}_3$

В качестве примера на рис. 3.2 дан спектр протонного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$  ЯМР) бромэтана. Видно, что сигналы протонов, принадлежащих разным функциональным группам молекулы, располагаются в различных областях спектра. При этом сигналы протонов различных функциональных групп расщеплены: для метильной группы характерен триплет, а сигнал метиленовой группы представляет собой квартет.

### 3.3. Лабораторная работа Я-1. Определение термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона

Известно, что ацетилацетон представляет собой смесь двух изомеров – енольной и кето-формы, которые находятся в равновесии. При температуре 36 °C их содержание 20 и 80 % соответственно.

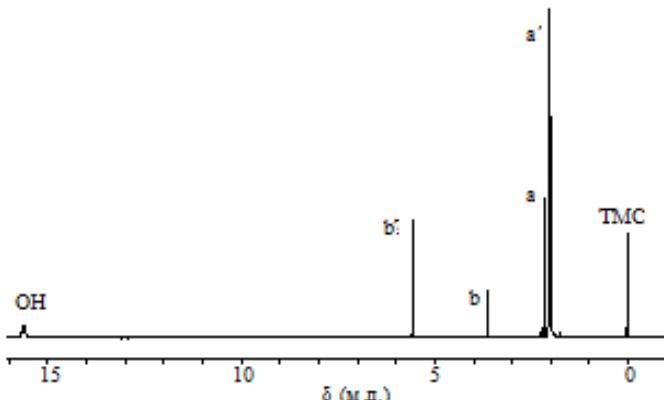
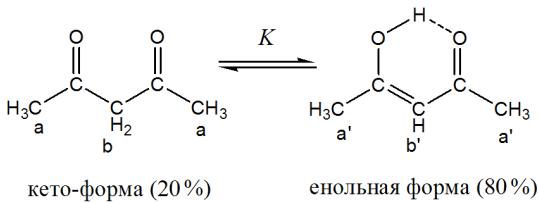


Рис. 3.3. ЯМР-спектр ацетилацетона в  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 3.3) это соответствует двум группам линий, причём кето-форме соответствуют две линии, а енольной – три. Величина константы равновесия  $K$  для процесса кето-енольной таутомерии представляется в виде

$$K = \frac{[\text{енольная форма}]}{[\text{кето-форма}]} \quad (3.21)$$

Тогда изменение изобарного потенциала для кето-енольной таутомерии можно представить в виде

$$\Delta_r G_r^\circ = -RT \ln K$$

или

$$\Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ = -RT \ln K. \quad (3.22)$$

Выражение (3.22) перепишем следующим образом:

$$-\frac{\Delta_r H_T^\circ}{T} + \Delta_r S_T^\circ = R \ln K.$$

Анализируя температурную зависимость константы  $K$ , можно получить значения  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$ .

Целью работы является определение величин стандартной энталпии и энтропии таутомерной изомеризации ацетилацетона.

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- ЯМР-спектрометр Bruker DPX-250 NMR или иной;
- стандартная ампула ЯМР диаметром 5 мм;
- автоматические регулируемые микропипетки на 0,1–1 мл и 10–100 мкл;
- ацетилацетон;
- 10–20 мкл тетраметилсилана (ТМС).

#### *Порядок выполнения работы*

1. С помощью микропипетки в ампулу ЯМР помещают 0,6 мл ацетилацетона и 10 мкл внутреннего эталона ТМС.
2. Записывают протонный спектр ЯМР ацетилацетона при комнатной температуре и производят отнесение линий.
3. Определяют отношение концентраций енольной и кето-формы ацетилацетона при комнатной температуре из отношения интегральных интенсивностей сигналов  $\text{CH}_3$ -групп; иными словами, определяют  $K$  по формуле (3.21).
4. Повышают температуру на 5–8 °C и вновь определяют  $K$ .
5. Получают зависимость  $K = f(T)$  в 5–10 точках до температуры 80 °C. Ставят график зависимости  $R \ln K$  от  $1/T$ , аппроксимируют эту зависимость прямой линией.
6. Используя метод наименьших квадратов (МНК) и предполагая, что  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  не зависят от температуры, из отсекаемого отрезка и тангенса угла наклона зависимости  $R \ln K$  от  $1/T$  получают  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$ . Определяют величины стандартных отклонений  $\sigma_{\Delta H}$  и  $\sigma_{\Delta S}$  на основании общих выражений, приведённых ниже:

$$y = px + q; \quad (3.23)$$

$$p = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad q = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad (3.24)$$

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{\sigma_y^2}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n}(\sum x_i)^2}}; \quad \sigma_q = \left( \frac{\sigma_y^2 (\sum x_i^2)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.25)$$

где  $x_i$  и  $y_i$  – экспериментальные значения  $x$  и  $y$ ;  $\sigma_y$  определяется уравнением

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1};$$

$y_i = R \cdot \ln(K)$ ;  $x_i = 1/T$ ;  $p = -\Delta_r H^\circ$ ;  $q = \Delta_r S^\circ$ ;  $n$  – число точек в эксперименте;  $\bar{y}_i$  – это значения  $y_i$  на прямой, определяемой из уравнения (3.23) с учётом  $p$  и  $q$ , найденных по МНК, и экспериментальных значений  $x_i$ .

Полученные результаты заносят в итоговую таблицу.

$T, K$	$K$	$\Delta_r H^\circ$	$\sigma_{\Delta H^\circ}$	$\Delta_r S^\circ$	$\sigma_{\Delta S^\circ}$

### Отчёт о работе должен содержать:

- дату выполнения работы;
- значения константы  $K$  при разных температурах, термодинамические параметры  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  (с указанием погрешности);
- таблицу с первичными данными (температура, интегральные интенсивности сигналов метильных групп);
- график в координатах  $\ln K - 1000/T$ .

### Контрольные вопросы к работе Я-1

1. Понятие о ядерном магнитном резонансе.
2. Блок-схема спектрометра ЯМР.
3. Времена спин-решёточной и спин-спиновой релаксации.
4. Химический сдвиг и его измерение.
5. Спин-спиновые взаимодействия.
6. Уравнения Блоха.

7. Обменные процессы.
8. Методика записи и расшифровка спектров  $^1\text{H}$  ЯМР.
9. Чем определяется скорость, с которой можно накапливать спады свободной индукции?
10. Чем определяется ширина линии в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР?
11. Почему для записи прецизионных спектров ЯМР высокого разрешения необходимо удалять кислород из исследуемого раствора?
12. Почему ширины линий в спектрах ЯМР твёрдого тела на порядки шире, чем ширины линий в растворе?
13. Поясните, какой случай обмена (медленный, быстрый или промежуточный) имеет место при определении методом ЯМР термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона.

### **Запись спектра ЯМР на спектрометре Bruker DPX-250 NMR**

После помещения образца в датчик необходимо открыть в программе XwinNMR новый файл, задать необходимые параметры записи спектра. Для этого в папке «Student» заранее создают новый каталог, в него копируют спектр  $^1\text{H}$  ЯМР. Этот файл можно найти через меню программы «File» – «Search», открыть его нажатием кнопок «Append», «Apply», затем закрыть окно кнопкой «Close». После этого необходимо задать ряд параметров: длительность радиочастотного импульса  $\text{p1}$  (несколько микросекунд), задержку между записью спектров  $\text{d1}$  (несколько секунд), число накоплений NS (в нашем случае 8), число точек при оцифровке сигнала TD (32 k), ширину развертки (15–20 ppm).

Далее необходимо провести настройку датчика. Для этого в командной строке подать команду **wobb**, после появления кривой с провалом с помощью ручек датчика «matching» и «tuning» добиться максимальной глубины провала и его совмещения с центром экрана. Смысл данной настройки заключается в согласовании динамического сопротивления резонансного контура с сопротивлением передатчика и приёмника для наилучшей передачи сигнала и в настройке резонансной частоты. После настройки в командной строке подать команду **stop**.

После настройки датчика необходимо настроить пространственную однородность магнитного поля. Это можно сделать двумя способами – по спаду свободной индукции и по интенсивности сигнала на ядрах дейтерия. Для настройки по интенсивности сигнала на ядрах дейтерия необходимо подать команду **lockdisp** для

отображения экрана с уровнем дейтериевого лока, команду **lock** – для захвата лока, которая произойдет автоматически. Для отображения спада свободной индукции (ССИ) и настройки однородности поля по ССИ подать команду **gs**. Затем выполняют непосредственно настройку: это можно сделать либо вручную при помощи BSMS панели, либо используя меню программы XwinNMR: «Windows» – «BSMS panel» – «Shim». Настройка заключается в изменении градиентов поля «Z», «Z<sup>2</sup>», «Z<sup>3</sup>», «X», «Y» таким образом, чтобы площадь спада свободной индукции и / или уровень сигнала дейтериевого лока были максимальными. Следует отметить, что настройка однородности магнитного поля по уровню дейтериевого лока возможна только при использовании дейтерированного растворителя, тогда как настройка по спаду свободной индукции возможна всегда. Для остановки настройки поля нажмем кнопку «**Stop**» и «**Return**».

После установки необходимых параметров следует подать команду **rga** для автоматической настройки интенсивности сигнала, после этого можно начинать накопление данных командой **zg**. Видно, что на экране накопление представляется как увеличение интенсивности ССИ. После окончания накопления при желании улучшить соотношение сигнал / шум либо разрешение можно домножить ССИ на соответствующую взвешивающую функцию командой **em**, **gm**. После этого можно провести преобразование Фурье для перевода отклика системы из временной шкалы в частотную, подав команду **ft**. Сигнал, вероятно, будет представлять собой суперпозицию сигналов поглощения и дисперсии, поэтому следует выполнить фазовую коррекцию, подав команду **apk** или нажав кнопку «**PHASE**» и отрегулировав фазу кнопками «**PH0**», «**PH1**». Затем необходимо выровнять базовую линию командой **abs** (автоматически) либо **basI** (вручную).

После фурье-преобразования необходимо выполнить калибровку спектра (т. е. установить правильный химический сдвиг нажатием кнопки «**Calibrate**») по сигналу, значение химического сдвига которого известно (ГМДС, сигналы остаточных протонов дейтерированного растворителя). Для получения количественной информации об исследуемом веществе можно провести интегрирование отдельных сигналов (кнопка «**Integrate**»).

## 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### 4.1. Оптическая спектроскопия

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

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

Излучение можно характеризовать как энергией (кДж/моль) и интенсивностью ( $\text{Вт}/\text{м}^2$ ), так и чисто волновыми параметрами: длиной волны  $\lambda$  (нм), частотой  $v$  (Гц), волновым числом  $\omega$  ( $\text{см}^{-1}$ ). Классификация областей электромагнитного излучения в зависимости от его спектральных характеристик приведена в табл. 4.1.

Таблица 4.1

#### Классификация областей электромагнитного спектра

Область спектра	Спектральные характеристики	
	$\lambda$ , нм	$\omega$ , $\text{см}^{-1}$
Вакуумный ультрафиолет	10–200	$5 \cdot 10^4$ – $10^6$
Ультрафиолет	200–400	$2,5 \cdot 10^4$ – $5 \cdot 10^4$
Видимая область	400–750	$1,3 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^4$
Ближняя инфракрасная	$750$ – $2,5 \cdot 10^4$	$400$ – $1,3 \cdot 10^4$
Далёкая инфракрасная	$2,5 \cdot 10^4$ – $10^6$	10–400

Способность вещества поглощать свет от внешнего источника обычно характеризуется *оптической плотностью*. В англоязычной

литературе оптическая плотность обозначается символом  $A$ , в русскоязычной – символом  $D$ . Оптическая плотность есть мера непрозрачности вещества, равная десятичному логарифму отношения интенсивности излучения, падающего на слой вещества ( $I_0$ ), к интенсивности излучения, прошедшего через вещество ( $I$ ):

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

Зависимость  $D$  от длины волны или волнового числа называют *спектром поглощения* данного вещества. После прохождения белого света через вещество его спектральный состав изменяется, что воспринимается глазом как окраска образца (табл. 4.2).

*Таблица 4.2*

**Соответствие  $\lambda$  поглощаемого света и окраски вещества**

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

#### 4.1.1. Основной закон спектроскопии

В основе количественных измерений в спектроскопии лежит закон Бугера – Ламберта – Бера, который связывает способность вещества поглощать свет с концентрацией данного вещества:

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

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивность прошедшего и падающего на образец света;  $\lg$  – десятичный логарифм;  $C$  – молярная концентрация;  $l$  – длина оптического пути;  $\varepsilon_\lambda$  – коэффициент пропорциональности, называемый *молярным коэффициентом поглощения*, или *коэффициентом экстинкции* вещества. Таким образом, оптическая плотность линейно связана с концентрацией:

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

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

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

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

Поэтому при исследовании растворов требуется учитывать, что световой поток может поглощаться и молекулами растворителя, концентрация которых обычно на несколько порядков превышает концентрацию растворённого вещества. В итоге необходимым условием для получения спектра поглощения какого-либо вещества в растворе является полная прозрачность в данной спектральной области используемого растворителя  $\varepsilon_\lambda^s << \varepsilon_\lambda^i$ . Как видно из табл. 4.3, часто используемые растворители не имеют поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра.

*Таблица 4.3*

### Граница пропускания УФ-излучения растворителями

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

#### 4.1.2. Устройство спектрофотометра

На рис. 4.1 показана принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.

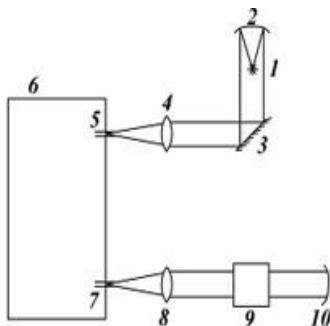


Рис. 4.1. Схема однолучевого спектрофотометра: 1 – источник излучения; 2, 3 – зеркала; 4, 8 – линзы; 6 – монохроматор; 5, 7 – входная и выходная щели; 9 – кювета; 10 – приёмник излучения

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

В лабораторном практикуме имеются однолучевые спектрометры UV-mini-1240 Shimadzu, Thermo Spectronic, Cary-50 и Agilent HP 8453. Порядок работы со спектрофотометрами приведён в приложении 4.2.

#### *Диспергирующие элементы. Призмы. Дифракционные решётки*

Угол отклонения пучка света при прохождении через стеклянную призму зависит от его длины волны. Поэтому в недалёком прошлом призмы широко использовались в конструкциях монохроматоров. В настоящее время большее распространение получили монохроматоры с дифракционной решёткой. Дифракционная решётка – это светоотражающая поверхность, на которой имеется множество параллельных равноотстоящих штрихов, расстояние между которыми около 1000 нм. Если на место дифракционной решётки поставить в монохроматор обычное зеркало, то плоский луч белого света просто отразится от него. Такой же луч появится и после отражения от дифракционной решётки, но он будет не единственным. Слева и справа от него появится ещё несколько пучков света, причём белый свет в этих боковых пучках будет разложен в спектр (рис. 4.2).

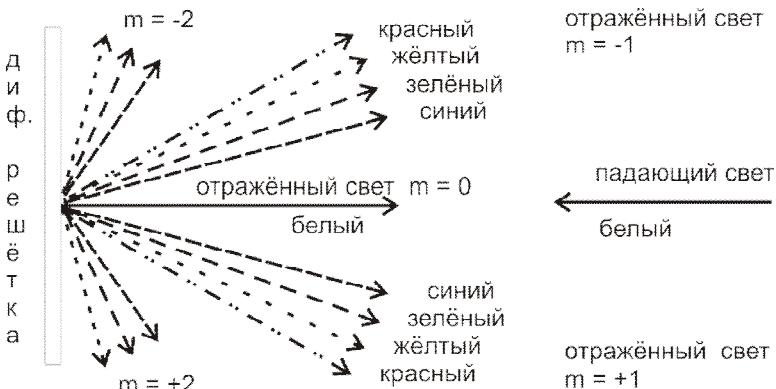


Рис. 4.2. Отражение луча белого света от дифракционной решётки

Основное уравнение дифракционной решётки для случая, когда луч света с длиной волны  $\lambda$  направлен перпендикулярно к ней:

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

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

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

Один из простейших и распространённых в быту примеров отражательных дифракционных решёток – компакт-диск. На поверхности компакт-диска имеется дорожка в виде спирали с шагом 1,6 мкм между витками. Примерно треть ширины этой дорожки занята углублением, рассеивающим падающий на него свет, при-

мерно две трети – нетронутая подложка, отражающая свет. Разложение света в спектр можно наблюдать с помощью компакт-диска и светодиодного фонарика. Сравните спектры, создаваемые CD- и DVD-дисками.

#### **4.1.3. Особенности спектрофотометрических экспериментов**

Закон Бугера – Ламберта – Бера предсказывает наличие линейной зависимости между оптической плотностью вещества и его молярной концентрацией. Значение коэффициента экстинкции  $\varepsilon$  предполагается постоянным, не зависящим от условий проведения эксперимента. Но на практике возможны случаи, когда регистрируются отклонения от линейной зависимости.

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

При проведении точных спектроскопических измерений необходимо грамотно выбирать *рабочую длину волны*. В большинстве случаев удобнее всего проводить измерения в области максимального поглощения. Не рекомендуется работать на крутом спаде спектральной кривой, поскольку в этом случае небольшие отклонения в значении  $\lambda$  могут привести к заметной ошибке в определении оптической плотности, а значит – к неправильному результату. В случае, когда в растворе присутствуют несколько веществ, целесообразно выбирать рабочую длину волны в области, где их спектры перекрываются в меньшей степени.

Кроме того, немаловажное значение для точности эксперимента имеет и используемый диапазон оптических плотностей. Многие современные спектрофотометры позволяют измерять оптическую плотность в пределах  $0 < D < 4$ , однако точность полученных значений будет существенно различаться в разных точках этого

диапазона. Обычно подбирают такие условия, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора находилась в пределах  $0,1 < D < 1,4$ . Если же экспериментально измеренные значения оптической плотности оказываются за пределами рекомендуемого диапазона, то следует использовать для измерений кювету с иной длиной оптического пути, либо, если это возможно, дополнительно разбавить исследуемый раствор.

#### 4.1.4. Анализ спектров многокомпонентных систем

Рассмотрим ситуацию, когда в растворе содержатся два вещества A и B (рис. 4.3) или одно вещество в двух формах (например, протонированная и депротонированная кислота НА и А<sup>-</sup>), а их концентрации связаны отношением  $C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-} = C_0 = \text{const}$ . В этом случае по спектру поглощения можно определить значения  $C_{\text{HA}}$  и  $C_{\text{A}^-}$ . Для проведения анализа требуется, чтобы спектры этих веществ существенно отличались в некоторой области длин волн.

Предположим, что в выбранной спектральной области спектры определяемых форм вещества перекрываются незначительно.

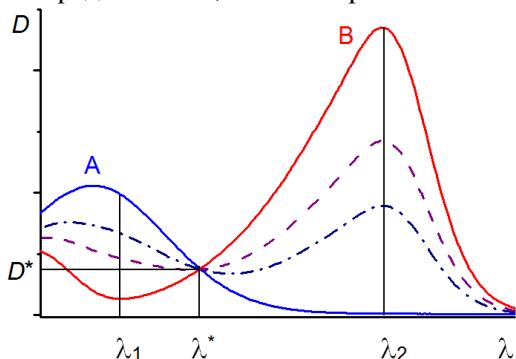


Рис. 4.3. Спектры поглощения веществ A и B (сплошные линии) и их смесей (пунктирные линии) при условии  $C_A + C_B = C_0$

Тогда рабочую длину волны  $\lambda_2$  следует выбрать так, чтобы одна форма вещества не имела на ней поглощения, а вторая поглощала возможноильнее (правый пик на рис. 4.3). Зная  $C_0$  и оптическую плотность  $D$  на выбранной длине волны  $\lambda_2$ , концентра-

цию вещества B в растворе можно найти как

$$C_B = C_0 \frac{D(\lambda_2)}{D_B(\lambda_2)},$$

где  $D_B(\lambda_2)$  – оптическая плотность раствора содержащего только вещество B. Если рабочая длина  $\lambda_1$  волны выбрана таким образом,

что на ней поглощают обе формы, но коэффициенты экстинкции  $\varepsilon_{\text{HA}}(\lambda_1)$  и  $\varepsilon_{\text{A}^-}(\lambda_1)$  различаются, то  $C_{\text{HA}}$  и  $C_{\text{A}^-}$  также могут быть определены (см. далее формулу (4.4)).

Оптическая плотность раствора, содержащего частично диссоциированную кислоту, равна

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

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

$$D = l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})), \quad (4.1)$$

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

Как видно из формулы (4.1) и рис. 4.3, если при некоторой длине волнны  $\lambda^*$  коэффициенты экстинкции обеих поглощающих форм равны между собой ( $\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon^*$ ), то оптическая плотность на данной длине волны  $D_{\lambda^*}$  определяется только суммарной концентрацией  $C_0$  и не зависит от соотношения равновесных форм. Поэтому спектральные кривые будут пересекаться в одной точке, которую называют *изобестической*.

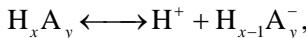
Наличие на спектрах поглощения одной или нескольких изобестических точек является хорошим критерием, позволяющим судить о наличии в растворе равновесия между двумя и только двумя веществами. Если же в серии растворов при наличии изобестической точки одна из спектральных кривых не проходит через неё,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

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

## 4.2. Анализ кислотно-основных равновесий в растворах

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

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

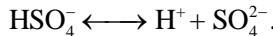
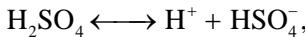


где  $H_x A_y$  – сопряжённая кислота,  $H_{x-1} A_y^-$  – сопряжённое основание.

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

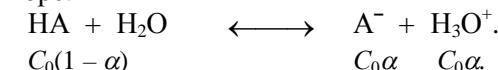
$$K_a = \frac{a(H^+) \cdot a(H_{x-1} A_y^-)}{a(H_x A_y)}. \quad (4.2)$$

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



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

Рассмотрим процесс диссоциации слабой одноосновной кислоты в водном растворе:



Выражение для константы диссоциации записывается как

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HA}} = \frac{C_{A^-} \cdot a_{H^+}}{C_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = \frac{\alpha \cdot C_0 \cdot a_{H^+}}{(1-\alpha)C_0} \cdot \gamma_{A^-}, \\ K_a &= \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot a_{H^+} \cdot \gamma_{A^-}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

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

В соответствии с формулой (4.1)

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

оптическая плотность раствора является функцией от степени диссоциации кислоты и существенно зависит от рН-среды. При добавлении сильных кислот диссоциация слабой кислоты подавляется, а в растворе с достаточно большим рН она полностью ионизована. Поэтому в кислом растворе можно получить спектр и определить экстинкцию недиссоциированной кислоты  $\varepsilon_{\text{HA}}$ , а в щелочном растворе определить экстинкцию аниона  $\varepsilon_{\text{A}^-}$ . Переходная область резкого изменения степени диссоциации от  $\alpha \approx 0$  до  $\alpha \approx 1$  занимает 2–3 единицы рН. При меньших или больших значениях рН оптическая плотность на рабочей длине волны будет меняться слабо, принимая значения, которые можно обозначить соответственно как  $D^{\text{кисл}}$  и  $D^{\text{щел}}$ :

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

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

$$\begin{aligned} D &= l \cdot C_0 (\varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (\varepsilon_{\text{A}^-} - \varepsilon_{\text{HA}})) = l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}} + \alpha \cdot (l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{A}^-} - l \cdot C_0 \varepsilon_{\text{HA}}), \\ D &= D^{\text{кисл}} + \alpha \cdot (D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}}), \end{aligned}$$

откуда следует

$$\alpha = \frac{C_{\text{A}^-}}{C_0} = \frac{D - D^{\text{кисл}}}{D^{\text{щел}} - D^{\text{кисл}}}. \quad (4.4)$$

Определение константы диссоциации слабой кислоты в воде по формулам (4.3) и (4.4) целесообразно проводить в буферных растворах с контролируемым значением рН. Степень диссоциации находят по спектроскопическим данным, активность ионов водорода определяется рН-метром, а коэффициент активности аниона кислотного остатка рассчитывают по формуле Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma = -\frac{0,509 \cdot Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \quad (4.5)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2, \quad (4.6)$$

где  $I$  – ионная сила раствора,  $C_i$  и  $Z_i$  – молярная концентрация и заряд иона. При этом суммирование производится по всем присутствующим в растворе ионам. Обычно концентрации реагентов,

образующих буферный раствор, значительно превышают концентрации исследуемых веществ. Поэтому ионная сила раствора на основе, например уксусно-ацетатного буферного раствора, будет определяться преимущественно концентрацией ацетата натрия.

Логарифмируя (4.3) и учитывая, что  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ , получаем:

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \text{pH} + \lg \gamma_- \quad (4.7)$$

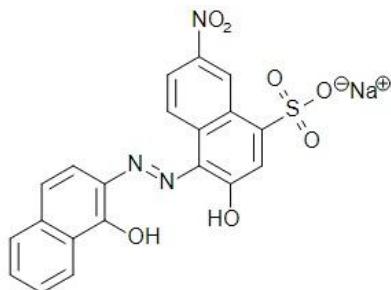
Эта формула позволяет рассчитывать константу диссоциации одноосновной кислоты в буферном растворе.

### 4.3. Лабораторные работы

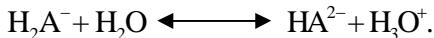
#### 4.3.1. Работа С-1. Определение константы диссоциации эриохромового чёрного Т

*ЭХЧТ токсичен. Работать в халате, использовать перчатки, при взвешивании – респиратор и защитные очки.*

В данной работе исследуется кислотно-основное равновесие, устанавливающееся в растворах 3-гидрокси-4-[(1-гидрокси-нафтилин-2-ил)азо]-7-нитронафтилин-1-сульфоната натрия (эриохромового чёрного Т, или ЭХЧТ):



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



В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора по второй ступени связана со степенью диссоциации  $\alpha$  и с  $\text{pH}$  раствора соотношением

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \text{pH} + \lg \frac{\gamma_{2-}}{\gamma_-} \quad (4.8)$$

Значение степени диссоциации находят из измерений оптической плотности растворов индикатора в буфере с известным значением pH по формуле (4.4). Для этого же раствора по формуле Дебая – Хюккеля (4.5) определяют коэффициенты активности каждого из анионов  $\gamma_-$  и  $\gamma_{2-}$ :

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

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

Для точного определения константы диссоциации необходимо выполнение следующих условий:

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

Целью лабораторной работы является:

- регистрация спектров поглощения растворов ЭХЧТ с различными значениями pH;
- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобистической точки;
- проверка закона Бугера – Ламберта – Бера; определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранной рабочей длине волны;
- определение константы диссоциации ЭХЧТ по второй ступени.

### Приготовление растворов

В работе используют следующие растворы:

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

*Исходные растворы* имеют следующие концентрации:

Растворённое вещество	Концентрация
HCl	0,1 М
NaOH	0,1 М
Стандартный аммиачный буфер (буфер I)	pH = 9,16
Стандартный фосфатный буфер (буфер II)	pH = 6,86

*Раствор ЭХЧТ* с концентрацией 1,1 г/л готовят лаборант в мерной колбе объёмом 100 мл.

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

*Буферный раствор IV* (pH = 6,3) готовят в стаканчике на 50 мл из буфера II, добавляя по каплям раствор H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Значение pH контролируют по иономеру «Анион 4101».

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

Номер р-ра	Раствор ЭХЧТ 1,1 г/л	Раствор кислоты 0,1 М,	Вода
1	1,0 мл	5 мл HCl	Добавляют воду в каждый раствор, доводя его объём до 50 мл
2	3,0 мл	5 мл HCl	
3	5,0 мл	5 мл HCl	
4	7,0 мл	5 мл HCl	
5	0,5 мл	5 мл буфера I	
6	2,0 мл	5 мл буфера I	
7	3,5 мл	5 мл буфера I	
8	5,0 мл	5 мл буфера I	
9	5,0 мл	5 мл буфера II	
10	5,0 мл	5 мл буфера III	
11	5,0 мл	5 мл буфера IV	
12	0 мл	0 мл	

## Регистрация спектров

Спектры поглощения приготовленных растворов индикатора снимают в области 300–750 нм. Для этого используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути  $l = 1$  см. В качестве раствора сравнения или раствора для коррекции базовой линии используется дистиллированная вода.

Целесообразно записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при обработке на компьютере. По спектрам поглощения растворов № 3, 8, 9–11 определяют рабочую длину волны  $\lambda_1$ , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Рекомендуемое значение  $\lambda_1 = 610$  нм. Находят изобестнические точки и определяют их характеристики ( $\lambda^*$  и  $\varepsilon^*$ ).

По спектрам поглощения растворов № 1–4 и 5–8 определяют значения поглощения  $D_\lambda$  протонированной и депротонированной форм индикатора на рабочей длине волны. Данные заносят в табл. 4.4. Проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера. Для этого строят графики зависимости  $D_\lambda$  от концентрации индикатора для кислых (№ 12, 1–4) и щелочных (№ 12, 5–8) растворов. По графикам рассчитывают коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  для каждой формы индикатора на длине волны  $\lambda_1$ .

Таблица 4.4

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

Форма индикатора	P-р №	Конц. индикатора $C$ , М	Оптич. плотность $D_\lambda$	Коэфф. экстинкции $\varepsilon$ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
Протонир. $H_2A^-$	1			
	2			
	3			
	4			
Депропротонир. $HA^{2-}$	5			
	6			
	7			
	8			
	12	0		–

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны  $\lambda_2$ , вновь заполняют табл. 4.4.

## Расчёт константы диссоциации ЭХЧТ

По формуле (4.8), приведённой в описании работы, рассчитывают значение константы диссоциации по второй ступени. Результаты экспериментов и расчётов сводят в табл. 4.5.

Таблица 4.5

### Расчёт константы диссоциации ЭХЧТ ( $\lambda_1 = \underline{\hspace{2cm}}$ нм, $\lambda_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ нм)

Номер р-ра	рН	$I_c$ , М	$\lg \frac{\gamma_{2-}}{\gamma_-}$	$D_\lambda$		$\alpha_\lambda$		$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		$\lg K_a$		$K_a$	
				$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
3								—	—	—	—	—	—
8								—	—	—	—	—	—
9													
10													
11													
Среднее значение													
Погрешность определения													

Полученное значение константы диссоциации  $K_a$  сравнивают со справочными данными.

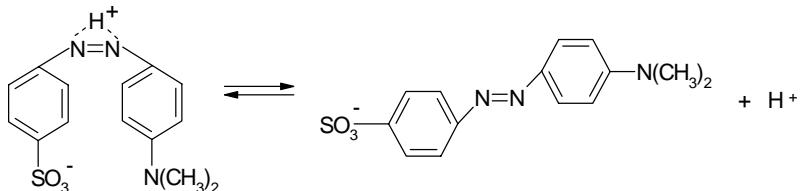
#### Отчёт о работе должен содержать:

- дату выполнения работы;
- значения  $K_a$  и  $pK_a$  диссоциации ЭХЧТ по второй ступени;
- название исследуемого вещества, состав рабочих растворов;
- выбранные значения рабочей длины волны;
- полученные результаты в виде таблиц 4.4 и 4.5;
- спектры растворов 1–12 (зависимость  $D$  от  $\lambda$ );
- графики зависимости  $D_\lambda$  на выбранных значениях рабочей длины волны от концентрации индикатора для кислых (12, 1–4) и щелочных (12, 5–8) растворов;
- определённые по этим графикам коэффициенты экстинкции двух форм индикатора на двух выбранных значениях длины волны;
- график, содержащий спектры растворов 3, 8, 9, 10, 11.

### 4.3.2. Работа С-2. Определение константы диссоциации метилового оранжевого

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

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



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

В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора связана с его степенью диссоциации  $\alpha$  и с pH раствора соотношением (4.7). Значение степени диссоциации находят из измерений оптической плотности растворов индикатора в буфере с известным значением pH по формуле (4.4). Для этого же раствора по формуле Дебая – Хюкеля (4.5) определяют коэффициенты активности  $\gamma_+$  и  $\gamma_{i-}$ . Зная значения  $\alpha$ ,  $\gamma_{i-}$  и pH, можно определить значение константы диссоциации  $K_a$ .

Для точного определения  $K_a$  необходимы следующие условия:

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

Целью лабораторной работы является:

- регистрация спектров поглощения растворов метилового оранжевого с различными значениями pH в видимой и УФ-областях спектра;

- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобистической точки;
- проверка закона Бугера – Ламберта – Бера; определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;
- определение константы диссоциации метилового оранжевого.

### **Приготовление растворов**

В работе используют следующие растворы:

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

*Исходные растворы* имеют следующие концентрации:

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

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

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

где  $K_a(AcH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

Корректируют значение pH приготовленного буфера I, добавляя в него ацетат натрия или уксусную кислоту.

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

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

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

Номер р-ра	Раствор метилового оранжевого 0,2 г/л	Раствор кислоты или щёлочи 0,1 М	Вода
1	2,0 мл	5 мл HCl	Добавляют воду в каждый раствор, доводя его объём до 50 мл
2	1,5 мл	5 мл HCl	
3	1,0 мл	5 мл HCl	
4	0,5 мл	5 мл HCl	
5	2,5 мл	5 мл NaOH	
6	2,0 мл	5 мл NaOH	
7	1,5 мл	5 мл NaOH	
8	1,0 мл	5 мл NaOH	
9	2,0 мл	25 мл буфера I	
10	2,0 мл	25 мл буфера II	
11	2,0 мл	25 мл буфера III	
12	0 мл	0 мл	

### Регистрация спектров

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

Целесообразно записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при обработке на компьютере. По спектрам поглощения растворов № 1, 6, 9–11 определяют рабочую длину волны  $\lambda_1$ , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Рекомендуемое значение  $\lambda_1 = 530$  нм. Находят изобестническую точку, определяют её характеристики ( $\lambda^*$  и  $\varepsilon^*$ ).

По спектрам поглощения растворов № 1–4 и 5–8 определяют оптические плотности  $D_\lambda$  протонированной и депротонированной форм индикатора на рабочей длине волны. Данные заносят в табл. 4.6. Проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера. Для этого строят графики зависимости  $D_\lambda$  от концентрации индикатора для кислых (№ 12, 1–4) и щелочных (№ 12, 5–8) растворов. По графикам рассчитывают коэффициент экстинкции для каждой формы индикатора на выбранной рабочей длине волны  $\lambda_1$ .

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны  $\lambda_2$ , вновь заполняют табл. 4.6.

По формуле (4.7), приведённой в теоретической части, рассчитывают значение константы диссоциации индикатора. Делают два параллельных расчёта для  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Результаты экспериментов и расчётов сводят в табл. 4.7.

*Таблица 4.6*

**Определение коэффициентов экстинкции двух форм  
метилового оранжевого на рабочей длине волны  $\lambda_1 = \underline{\hspace{2cm}}$  нм**

Форма индикатора	P-p №	Конц. индикатора $C_0$ , М	Оптич. плотность $D_\lambda$	Коэффиц. экстинкции $\epsilon$ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
Протонир. НА	1			
	2			
	3			
	4			
Депротонир. $A^-$	5			
	6			
	7			
	8			
	12	0		-

*Таблица 4.7*

**Расчёт константы диссоциации  
метилового оранжевого ( $\lambda_1 = \underline{\hspace{2cm}}$  нм,  $\lambda_2 = \underline{\hspace{2cm}}$  нм)**

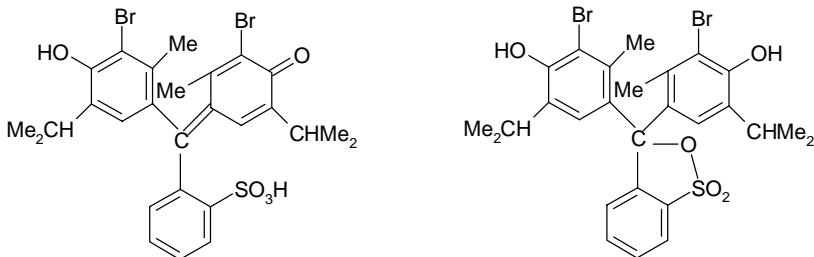
Номер р-ра	pH	$I_c$ , М	$lg \gamma_-$	$D_\lambda$		$\alpha_\lambda$		$lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		$lg K_a$		$K_a$	
				$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
1								-	-	-	-	-	-
6								-	-	-	-	-	-
9													
10													
11													
Среднее значение													
Погрешность определения													

## **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- найденные значения констант  $K$  и  $pK$  диссоциации метилового оранжевого;
- название исследуемого вещества, состав рабочих растворов;
- выбранные значения рабочей длины волны;
- спектры растворов 1–12 (зависимость  $D$  от  $\lambda$ );
- графики зависимости  $D_\lambda$  на выбранных значениях рабочей длины волны от концентрации индикатора для кислых (12, 1–4) и щелочных (12, 5–8) растворов;
- определённые по этим графикам коэффициенты экстинкции двух форм индикатора на двух выбранных значениях длины волны;
- график, содержащий спектры растворов 1, 6, 9, 10, 11;
- полученные результаты в виде таблиц 4.6 и 4.7.

### **4.3.3. Работа С-3. Определение константы диссоциации бромтимолового синего**

В данной работе исследуется кислотно-основное равновесие, устанавливающееся в растворах 3,3'-дибромтимолсульфофтальеина (бромтимолового синего, или БТС). В литературе приводятся две формулы, описывающие строение этого индикатора:



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



В случае достаточно разбавленных растворов константа диссоциации индикатора по второй ступени связана со степенью диссоциации  $\alpha$  и с pH раствора соотношением (4.8):

$$\lg K_a = \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \text{pH} + \lg \frac{\gamma_{2-}}{\gamma_-}.$$

Значение степени диссоциации находится из измерений оптической плотности растворов индикатора в буфере с известным значением pH по формуле (4.4). Для этого же раствора по формуле Дебая – Хюккеля определяются и коэффициенты активности каждого из анионов  $\gamma_-$  и  $\gamma_{2-}$ :

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

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

Для точного определения константы диссоциации необходимо выполнение следующих условий:

- концентрация индикатора в растворах должна быть выбрана так, чтобы максимальные значения оптических плотностей всех растворов находились в пределах  $(0,1 < D < 1,4)$ ;
- все эксперименты должны выполняться при одинаковой температуре.

*Целью лабораторной работы является:*

- регистрация спектров поглощения растворов БТС с различными значениями pH;
- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобестической точки;
- проверка закона Бугера – Ламберта – Бера. Определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;
- определение константы диссоциации БТС.

### **Экспериментальная часть**

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- мерные колбы на 50 мл – 10 шт.;
- спектрофотометр, кварцевая кювета толщиной 1 см;
- раствор БТС 1,0 г/л;
- 0,1 М раствор HCl;
- 0,1 М раствор NaOH;
- стандартный фосфатный буферный раствор (буфер I, pH = 6,86).

Буферный раствор II (буфер II, pH = 7,3) готовят в стаканчике на 50 мл из буфера I, добавляя по каплям раствор NaOH. Значение pH контролируют по pH-метру.

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

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

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

### Регистрация спектров

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

Целесообразно записать спектры всех растворов и сгруппировать их нужным образом при обработке на компьютере. По спектрам поглощения растворов № 3, 5, 9–10 определяют рабочую длину волны  $\lambda_1$ , на которой будут измеряться оптические плотности всех растворов. Рекомендуемое значение  $\lambda_1 = 615$  нм. Находят изобesticкие точки и определяют их характеристики ( $\lambda^*$  и  $\varepsilon^*$ ).

По спектрам поглощения растворов № 1–4 и 5–8 определяют значения поглощения  $D_\lambda$  двух форм индикатора на рабочей длине

волны. Данные заносят в табл. 4.8. Проверяют выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера. Для этого строят графики зависимости  $D_\lambda$  от концентрации индикатора для кислых (11, 1–4) и щелочных (11, 5–8) растворов. По графикам рассчитывают коэффициенты экстинкции  $\varepsilon$  для каждой формы индикатора на длине волны  $\lambda_1$ .

*Таблица 4.8*

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

Форма индикатора	P-р №	Конц. индикатора $C, M$	Оптич. плотность $D_\lambda$	Коэфф. экстинкции $\varepsilon, M^{-1} \cdot cm^{-1}$
Протонир. $HA^-$	1			
	2			
	3			
	4			
Депротонир. $A^{2-}$	5			
	6			
	7			
	8			
	11			

Для параллельного расчёта выбирают ещё одно значение рабочей длины волны  $\lambda_2$ , вновь заполняют табл. 4.8.

**Расчёт константы диссоциации БТС**

По формуле (4.8) рассчитывают значение константы диссоциации по второй ступени. Результаты сводят в табл. 4.9.

*Таблица 4.9*

**Расчёт константы диссоциации БТС ( $\lambda_1 = \underline{\hspace{2cm}}$  нм,  $\lambda_2 = \underline{\hspace{2cm}}$  нм)**

Но- мер р-ра	pH	$I_c, M$	$\lg \frac{\gamma_{2-}}{\gamma_-}$	$D_\lambda$		$\alpha_\lambda$		$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$		$\lg K_a$		$K_a$	
				$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$
3								—	—	—	—	—	—
5								—	—	—	—	—	—
9													
10													
Среднее значение													
Погрешность определения													

Полученное значение константы диссоциации  $K_a$  сравнивают со справочными данными.

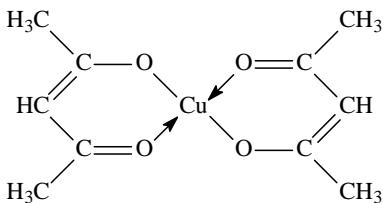
#### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- найденные значения констант  $K$  и  $pK$  диссоциации БТС по второй ступени;
- название исследуемого вещества, состав рабочих растворов;
- выбранные значения рабочей длины волны;
- спектры растворов 1–11 (зависимость  $D$  от  $\lambda$ );
- графики зависимости  $D_\lambda$  на выбранных значениях рабочей длины волны от концентрации индикатора для кислых (11, 1–4) и щелочных (11, 5–8) растворов;
- определённые по этим графикам коэффициенты экстинкции двух форм индикатора на двух выбранных значениях рабочей длины волны;
- график, содержащий спектры растворов 3, 5, 9, 10;
- полученные результаты в виде таблиц 4.8 и 4.9.

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

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

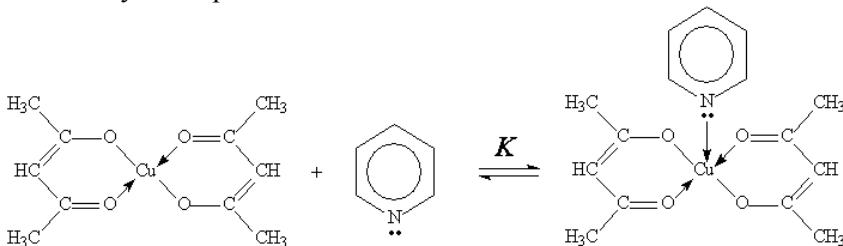
Наиболее распространёнными лигандами являются ацетилацетон, бензоилацетон, ацетоуксусный эфир, салициловый альдегид и их производные. Наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные хелатные комплексы, в частности ацетилацетонаты металлов. Ацетилацетон образует устойчивые соединения со многими металлами, такими как Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni и др. При этом возможна координация как одной молекулы ацетилацетона, так и двух:



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

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

Реакцию бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином проводят в среде безводного хлороформа как растворителя. При добавлении пиридина в раствор бис-ацетилацетоната меди(II) происходит координация  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  с одной молекулой пиридина и устанавливается следующее равновесие:



Исходное соединение  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  имеет два максимума поглощения в видимой области спектра:  $\lambda_1 = 546$  нм и  $\lambda_2 = 660$  нм. При координации молекул пиридина с  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  наблюдается изменение спектра поглощения раствора, связанное с образованием комплекса  $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}$ , обладающего спектром, отличным от спектра исходного дикетоната.

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

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

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

$$D = (\varepsilon_{Cu(acac)_2} \cdot C_{Cu(acac)_2} + \varepsilon_{Cu(acac)_2 Py} \cdot C_{Cu(acac)_2 Py}) \cdot l. \quad (4.9)$$

Константа равновесия исследуемой реакции равна

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

При постоянной начальной концентрации ( $C_0$ ) ацетилацетоната меди

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

равновесные концентрации ацетилацетоната и его пиридинового комплекса равны соответственно

$$C_{Cu(acac)_2} = \frac{C_0}{1 + K \cdot [Py]} \quad \text{и} \quad C_{Cu(acac)_2 Py} = \frac{K \cdot [Py] \cdot C_0}{1 + K \cdot [Py]}. \quad (4.10)$$

Подставив полученные соотношения (4.10) в (4.9), получим для оптической плотности раствора

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

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

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

Рассчитаем разницу оптических плотностей ( $\Delta D$ ) раствора до и после прибавления пиридина:

$$\Delta D = D - D_0 = \frac{(\varepsilon_{Cu(acac)_2 Py} - \varepsilon_{Cu(acac)_2}) \cdot K \cdot [Py]}{1 + K \cdot [Py]} \cdot C_0 \cdot l. \quad (4.11)$$

Обозначим  $\varepsilon_{Cu(acac)_2 Py} - \varepsilon_{Cu(acac)_2} = \Delta\varepsilon$ . При используемых в работе концентрациях реагентов начальная концентрация пиридина ( $C_{Py}$ ) много больше, чем равновесная концентрация комплекса  $Cu(acac)_2 Py$ , поэтому  $[Py] \approx C_{Py}$ . Учитывая это и используя выражение (4.11), можно записать следующее выражение для  $1/\Delta D$ :

$$\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{\Delta\varepsilon \cdot l \cdot C_0} + \frac{1}{\Delta\varepsilon \cdot l \cdot C_0 \cdot K} \cdot \frac{1}{C_{Py}}. \quad (4.12)$$

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

$$\frac{1}{\Delta D} = A + B \cdot \frac{1}{C_{Py}} \quad (4.13)$$

и определить константу равновесия:

$$K = \frac{A}{B}. \quad (4.14)$$

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

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- мерная колба на 25 мл;
- пипетка на 3–5 мл;
- автоматические пипетки на диапазон 10–200 мкл;
- термостат с внешней циркуляцией;
- спектрофотометр, кювета с длиной оптического пути 1 см;
- термостатируемый держатель кюветы;
- твёрдый ацетилацетонат меди(II) –  $Cu(acac)_2 \cdot 2H_2O$ ;
- безводный хлороформ;
- пиридин.

#### *Выполнение работы*

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

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

Спектры поглощения записывают в области 440–820 нм. Используют кварцевые кюветы с длиной оптического пути  $l = 1$  см. В качестве раствора сравнения или раствора для корректировки базовой линии используют хлороформ. Опыты проводят в соответствии с табл. 4.10.

*Таблица 4.10*

**Расчёт константы равновесия<sup>1</sup>**

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

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

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

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

Опыты 4–12 выполняют аналогично.

---

<sup>1</sup> При добавлении пиридина происходит разбавление раствора, однако при этом начальная концентрация ацетилацетоната уменьшается незначительно (< 5 %), и её можно принять постоянной, что необходимо при выводе выражения (4.12).

Если работа выполняется на приборе UV-mini-1240 Shimadzu, то после записи первых шести спектров переносят данные из памяти спектрофотометра в компьютер, поскольку это максимальное количество спектров, которые можно сохранить в памяти спектрофотометра (см. приложение 4.2).

Импортируют спектры в программу Origin, находят изобестическую точку и её характеристики ( $\lambda$ ,  $\varepsilon$ ). Определяют рабочую длину волны ( $\lambda_{раб}$ ) и оптическую плотность растворов на выбранной рабочей длине волны  $D$ . Результаты заносят в табл. 4.10.

Согласно выражению (4.12), строят график в координатах  $1/\Delta D$  (ось  $Y$ ) –  $1/C_{Py}$  (ось  $X$ ). По экспериментальным точкам проводят прямую линию методом наименьших квадратов, определяют значения параметров  $A$  и  $B$  (см. выражение (4.13)) и их погрешности. По формуле (4.14) находят значение константы равновесия  $K$  и погрешность её определения.

#### *Расчёт константы равновесия*

При выполнении данной работы в усложнённом варианте проводят аналогичные измерения при трёх-четырёх различных температурах (по выбору преподавателя, в интервале 20–45 °C). Используя полученные значения констант равновесия, строят график зависимости  $\ln K$  от  $1000/T$ . Проведя прямую по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов, определяют энタルпию и энтропию реакции. Возможно также изучение данного равновесия с использованием другого растворителя (толуол, смесь толуол-хлороформ различного состава по выбору преподавателя).

#### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- найденные значения константы равновесия  $K$ ;
- уравнение изучаемого равновесия, состав рабочих растворов;
- спектры поглощения рабочих растворов (зависимость  $D$  от  $\lambda$ );
- полученные результаты в виде табл. 4.6;
- график в координатах  $1/\Delta D$  –  $1/C_{Py}$  соответствующий выражению (4.12);
- график зависимости  $\ln K$  от  $1000/T$  и найденное значение стандартной энталпии и энтропии реакции (если делались опыты при нескольких температурах).

## **Контрольные вопросы к работам С-1 – С-4**

1. Основные понятия спектроскопии.
2. Принципиальная схема однолучевого спектрофотометра.
3. Диспергирующие элементы: призма, дифракционная решётка.
4. Основной закон оптической спектроскопии.
5. Степень диссоциации, константа диссоциации, коэффициент активности.
6. Коэффициенты активности ионов в водных растворах. Ионная сила раствора.
7. Буферные растворы.
8. Теория Дебая – Хюкеля. Какую величину позволяет рассчитать эта теория? С какой моделью она работает?
9. Определение константы кислотности и степени диссоциации слабой кислоты по спектроскопическим данным.
10. Определение рабочей длины волны.
11. Выведите формулу (4.4). На какой длине волны (или длинах волн) определяются  $D$ ,  $D_{\text{кисл}}$  и  $D_{\text{щел}}$ ?
12. Условия возникновения изобестической точки.
13. Проверить справедливость предположения, использованного при выводе выражения (4.12), о том, что концентрация пиридина во всех случаях остаётся много больше равновесной концентрации комплекса  $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{Py}$ .

## **Библиографический список к работам С-1 – С-4**

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

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

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

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

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

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

## **Дополнительный библиографический список работе С-1**

*Attallah O. A., Al-Ghobashy M. A., Nebsen M., Salemb M. Y. Removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution with magnetite / pectin and magnetite / silica / pectin hybrid nanocomposites: kinetic, isotherm and mechanism analysis // RSC Adv. 2016. № 6. P. 11461.*

*Pragnesh D., Satindar K., Ekta K. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology // Indian Journal of Chemical Technology. 2011. Vol. 18. P. 56.*

*Crisponi G., Nurchi V., Pintori T., Trogu E. Computation of acidity constants of a polyprotic acid from nuclear magnetic resonance or U.V.-visible spectrophotometric data // Analytica Chimica Acta. 1986. Vol. 184. P. 77.*

## **Приложение 4.1**

### **Синтез бис(салицилальдегидата) меди(II)**

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

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

Приготовить раствор ацетата меди(II) в смеси вода / этанол (1:1 по объёму). К полученному раствору добавить стехиометрическое количество салицилового альдегида (из расчёта 2 моля салицилового альдегида на 1 моль меди). Реакционную смесь перемешивать на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение двух часов.

Выпавший зелёный осадок отфильтровать (используя колбу Бунзена и воронку Бюхнера с фильтром «Синяя лента»), промыть на фильтре водой, этанолом и диэтиловым эфиром, высушить на воздухе.

Проверить комплекс на чистоту, используя элементный анализ (54,99 % C; 3,30 % H; 20,78 % Cu; 20,93 % O).

## Приложение 4.2

### Работа со спектрофотометрами (регистрация спектров)

#### Спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu

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

Спектральный режим – это запись спектра поглощения в заданном диапазоне длин волн.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

4. На рабочем столе компьютера есть папка *data2013* (или подобная), далее папки с фамилиями преподавателей. Чтобы скопировать туда файл со спектром, откройте папку вашего преподавателя в левом нижнем окне программы UV Data Manager, затем щёлкните по кнопке **Save** и выберите из двух предложенных вариантов расширение \*.csv. Файл с таким расширением – это таблица данных, которая может быть импортирована в графический редактор Origin. Если выбрать расширение \*.ors, то полученный файл можно скопировать назад в спектрофотометр. В качестве имени файла целесообразно использовать номер рабочего раствора и свою фамилию (Иванов\_1.csv). Редактор Origin подробно описан в отдельном пособии. Начальные сведения об использовании

версии 5.0 этой программы для обработки данных, полученных при работе со спектрофотометром UV-mini-1240 Shimadzu, приведены ниже.

### *Импорт данных в редактор Origin*

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

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

Чтобы добавить данные, соответствующие второму спектру, щёлкните по кнопке **File**, выберите **New** и **Worksheet**. Затем импортируйте второй спектр и т. д. Во всех таблицах присвойте комментарий колонке «B», в тексте комментария укажите номер рабочего раствора.

### *Построение графика*

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

Чтобы добавить на график ещё один или несколько спектров, щёлкните по кнопке **Graph** (при этом на экране должен быть график, а не таблица Worksheet), затем **Add plot to layer > Line**. Развёрните окошко, которое находится слева вверху под словом Worksheet, и выберите следующий график. Сопоставьте колонке

«A» символ X, колонке «B» – символ Y и нажмите кнопку **Add**. Затем выберите в окошке слева вверху под словом **Worksheet** следующий спектр и повторите действия. После того как построены все желаемые спектры, нажмите **OK**. Если был выполнен совет: снабдить комментариями колонки «B» во всех таблицах, – то на графике появится текстовая информация, в которой указано соответствие спектров определённым рабочим растворам.

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

### Спектрофотометр ThermoSpectronic

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



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

Спектрофотометр не имеет связи с компьютером. Полученные данные переносят в компьютер на дискетке.

### Создание «тестового» файла

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

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

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

#### *Регистрация спектра*

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

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

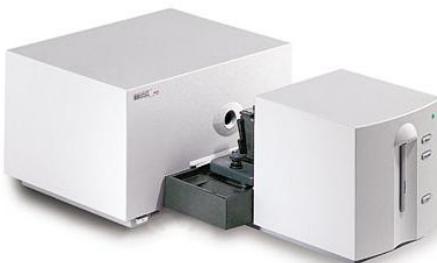
Перед записью следующего спектра можно изменить имя файла данных. Впрочем, если этого не сделать, последующие спектры будут автоматически записываться на дискетку под новыми именами (добавляются цифры 1, 2, 3 и т. д.). Эти цифры могут соответствовать номерам растворов. Поэтому удобно, не извлекая дискетку из дисковода, записать спектры всех растворов от 1 до 10.

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

#### **Спектрофотометр Agilent HP 8453**

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

После выхода программы в рабочее состояние убедитесь, что лампы UV и



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

Нажмите указателем мышки кнопку **blank** (внизу справа на экране). Прибор снимет базовую линию, относительно которой будут снимать спектры. В качестве базовой линии можно снять и кювету с растворителем, если её предварительно поставить в кюветное отделение. Базовую линию лучше снимать через 10 мин после включения спектрофотометра. Эта линия появится во всплывшем окне. Убедившись, что базовая линия записана без искажений и выглядит как прямая с усиливающимися шумами в инфракрасной части, можно это окно закрыть. Спектрофотометр готов к работе.

Поставьте кювету с исследуемым раствором в кюветное отделение. Нажмите указателем мышки кнопку **Sample**. Прибор произведёт съёмку спектра. Спектр появится в спектральном окне, которое находится в верхней правой половине экрана. Спектр всегда снимается во всём диапазоне. Заменяя образец, можно снять второй спектр и т. д. Эти спектры будут представлены на экране различным цветом.

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

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

Выделение какого-либо спектра производится подводом указателя мыши к этому спектру и однократным щелчком левой кнопки мыши. Снять выделение можно повторным щелчком левой кнопки.

Выделенный спектр можно стереть кнопкой **Delete Selected Sample** (под спектральным окном справа).

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

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

#### *Сохранение спектров на жёсткий диск*

Откройте (создайте) директорию, в которой будут сохранены спектры. Для этого на диске D найдите директорию «data 2019» (или аналогичную) и создайте в ней свою директорию для хранения спектров. Рекомендуемый формат названия: [шифр работы, фамилия студента]. Например: [C-2\_Ivanov].

Для сохранения всех спектров, находящихся в данный момент в спектральном окне (в формате программы спектрофотометра), нужно войти в меню **File**, войти в меню **Save** и нажать кнопку **Sample As**. В открывшемся окне найти свою директорию и сохранить спектр. В названии должно быть не более 6 символов, расширение -.cd.

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

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

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

### Спектрофотометр Cary-50

Для выполнения лабораторной работы по химической термодинамике включите компьютер, связанный со спектрофотометром, запустите программу Scan (сканирование спектров) и дождитесь зелёного сигнала светофора. Чтобы задать условия эксперимента, нажмите кнопку **Setup** и в появившемся окне задайте значения диапазона длин волн. Выберите параметр по оси Y, например «поглощение», и введите минимальное и максимальное значения оптической плотности. Убедитесь, что в поле **Scan Controls** выбран режим **Simple** и скорость снятия спектра – **Medium**. Выберите способ отображения спектров **Overlay data**, при котором все снятые спектры будут видны на одном графике.



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

Приготовьте раствор сравнения и поставьте его в кюветное отделение. При горящем зелёном сигнале светофора нажмите кнопку **Baseline**, затем **OK**. Прибор проводит коррекцию базовой линии

относительно раствора сравнения, это занимает 2–3 мин. Как только загорится зелёный сигнал светофора, прибор готов к проведению экспериментов.

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

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

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

В лабораторных работах этого раздела следующим действием после записи спектров является, как правило, выбор рабочей длины волны и определение значения оптической плотности  $D$  на этой длине волны. Целесообразно сначала построить все записанные спектры на одном графике в программе Origin, затем определить оптимальное значение рабочей длины волны или двух значений рабочей длины волны. После этого открыть в программе Origin таблицу WorkSheet, посмотреть и записать значения оптической плотности  $D$  на каждой рабочей длине волны для каждого снятого спектра.

Далее рекомендуется построить графики со спектрами необходимыми для проверки закона Бугера – Ламберта – Бера и отдельный график со спектрами, необходимыми для расчётов константы диссоциации кислотно-основного индикатора

Работа со спектрофотометрами показана в видеофильмах, которые имеются на компьютерах в лаборатории.

## 5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОНДУКТОМЕТРИЯ

### 5.1. Кондуктометрия

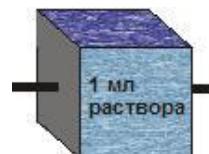
Электрическое сопротивление раствора ( $R$ ) определяется законом Ома:

$$I = U/R,$$

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

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

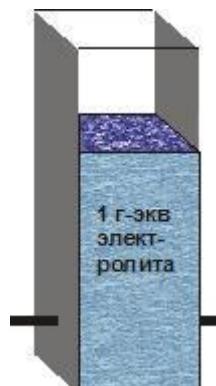
Удельная электропроводность УЭП ( $\chi$ ) – это электропроводность слоя раствора длиной 1 см, заключённого между электродами площадью  $1 \text{ см}^2$ , измеренная в условиях, когда отсутствуют краевые эффекты (подробнее см. разд. 5.2). УЭП выражается в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  или  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Шкала используемого в работе кондуктометра градуирована в  $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ . В системе СИ удельная электропроводность измеряется в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  или  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ .



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

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

где  $\chi_0$  – удельная электропроводность растворителя, а  $m$  – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора. В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв.}^{-1}$  или, для 1,1-валентного электролита, в  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .



Следует аккуратно относиться к выбору размерностей. Как видно, в размерностях фигурируют Ом и См (система СИ), см (СГС) и моль/л (внесистемная единица). Использование формул, содержащих размерные численные коэффициенты без указания размерностей, может приводить к ошибкам. В справочниках нужно внимательно читать подписи к таблицам. Целесообразно придерживаться системы СИ, при этом эквивалентная электропроводность имеет размерность  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв.}^{-1}$ , а концентрация – моль/м<sup>3</sup>. Тем не менее, в соответствии с традицией концентрацию выражают в моль/л или г-экв./л.

Эквивалентная электропроводность равна сумме ионных электропроводностей  $\lambda_i$ . Для 1,1-валентного электролита

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

где  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  относятся к катиону и аниону.

Эквивалентная электропроводность возрастает с ростом разбавления раствора электролита и при бесконечном разбавлении (т. е. при бесконечно малой концентрации) достигает предельного значения  $\lambda_0$ , которое называют *эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении* (см. табл. 5.4).

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

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

где  $\lambda$  и  $\lambda_0$  – эквивалентная электропроводность раствора с эквивалентной концентрацией  $m$  и при бесконечном разведении,  $A$  – константа, зависящая от заряда иона, но не от его природы.

Теория *Дебая – Хюккеля – Онзагера*, учитывающая межионные взаимодействия, даёт для 1,1-валентного сильного электролита следующее уравнение для связи  $\lambda$  и  $\lambda_0$ :

$$\lambda = \lambda_0 - (b_1 + b_2 \lambda_0) \sqrt{C} \quad \text{или} \quad \lambda_i = \lambda_i^0 - (b_1 + b_2 \lambda_i^0) \sqrt{C}, \quad (5.1)$$

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

$$b_1 = \frac{F^2 \cdot B}{N_A \cdot 6\pi\eta} = 6,07 \cdot 10^{-3} (\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \sqrt{\text{л/моль}}); \quad (5.2)$$

$$b_2 = \frac{\omega \cdot F^2 B}{N_A \cdot RT \cdot 8\pi\varepsilon_0\varepsilon} = 2,3 \cdot 10^{-1} (\sqrt{\text{л/моль}}), \quad (5.3)$$

где

$$B = F \sqrt{2/RT\varepsilon_0\varepsilon} = 3,29 \cdot 10^9 (\text{м}^{-1}\sqrt{\text{л/моль}}). \quad (5.4)$$

В формулах (5.1)–(5.4)  $\omega$  – числовой коэффициент, который для симметричного электролита равен 0,1953;  $F$  – число Фарадея;  $B$  – параметр;  $\eta$  – вязкость. Остальные обозначения общепринятые. Численные значения  $b_1$ ,  $b_2$  и  $B$  рассчитаны для воды при 25 °C, используется система СИ, но концентрация выражена в моль/л. Поэтому ниже во всех выражениях, где используются формулы (5.1)–(5.4), концентрация также должна быть взята в моль/л.

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

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

где  $\lambda_*$ ,  $a$  и  $b$  – коэффициенты.

В растворах слабых электролитов, которые диссоциированы лишь отчасти, справедливо уравнение Аррениуса, которое связывает  $\lambda$  и  $\lambda_0$  со степенью диссоциации  $\alpha$ :

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0. \quad (5.5)$$

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

$$\lambda = \alpha \left[ \lambda_0 - (b_1 + b_2 \lambda_0) \sqrt{\alpha C} \right]. \quad (5.6)$$

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения  $V_i$  [м·с<sup>-1</sup>] иона пропорциональна напряжённости приложенного электрического поля  $E$  [В·м<sup>-1</sup>]:

$$V_i = W_i \cdot E.$$

Коэффициент пропорциональности  $W_i$  [м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>·В<sup>-1</sup>] называют подвижностью иона. Подвижность иона  $W_i$  – это скорость дрейфа иона (м/с) в поле напряжённостью 1 В/м.

Ионная электропроводность пропорциональна подвижности иона. При степени диссоциации  $\alpha = 1$  коэффициентом пропорциональности является число Фарадея (96 500 Кл/г-экв.):

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

Доля тока  $t_i$ , переносимая данным ионом в исследуемом растворе, называется *числом переноса* иона:

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

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

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

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

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

Согласно *теории Дебая – Хюкеля* (см. разд. 6.1.8), каждый ион в растворе окружён симметричной ионной атмосферой, в которой преобладают ионы противоположного знака.

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

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

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

где для воды при 25 °C

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

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

Применение теории Дебая – Хюккеля к задаче измерения электропроводности растворов электролитов приводит к формуле (5.6). Проверим размерность величины  $B$ , а также коэффициентов  $b_1$  и  $b_2$ :

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

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

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

Учтено, что

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

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

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

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

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

Поэтому размерности  $b_1$  и  $b_2$  есть

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

## 5.2. Измерение электропроводности растворов электролитов

Ионы в растворе находятся в состоянии хаотического движения. При приложении внешнего постоянного электрического поля возникает электрический ток, т. е. появляется дрейф ионов в определённом направлении. Скорость дрейфа в поле с единичной напряжённостью – это подвижность иона, которая однозначно

связана с его ионной электропроводностью. Поэтому для вычисления электропроводности, в принципе, достаточно знать протекающий ток и измерить напряжённость поля внутри раствора. Сложность состоит в том, что электрическое поле в измерительной ячейке неоднородно.

Электрический ток в ячейке течёт не только в промежутке между электродами, но и растекается во всём доступном пространстве раствора. Поскольку напряжённость поля вдоль «линий тока» обратно пропорциональна их длине, то, как видно из рис. 5.1, поле в ячейке приблизительно однородно только в небольшой области напротив центров электродов, где «линии тока» параллельны и имеют одинаковую длину. Таким образом, сопротивление кондуктометрической ячейки зависит не только от расстояния между электродами и их площади, но и от формы сосуда, уровня залитого электролита, т. е. от «геометрии» ячейки.

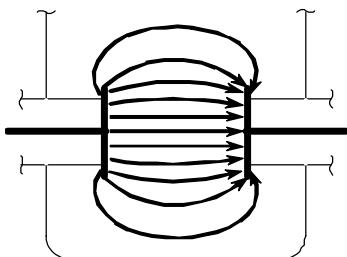


Рис. 5.1. Направление распространения тока в двухэлектродной кондуктометрической ячейке

Другой причиной неоднородности поля является поляризация электродов, или скачок потенциала вблизи электродов, связанный с изменением типа проводимости при переходе от жидкого раствора (ионная проводимость) к металлическим электродам (электронная проводимость). Подходя к электроду, ионы накапливаются вблизи него, создавая двойной электрический слой (рис. 5.2). Если разряда ионов не происходит, то электрический ток очень быстро прекращается, поскольку цепь оказывается незамкнутой. Если же разряд ионов происходит, то двойной электрический слой вблизи электрода всё равно возникает и, кроме того, в ячейке протекает окислительно-восстановительная реакция, что совершенно не

нужно, если цель состоит в измерении электропроводности. В результате оказывается, что закон Ома при измерении сопротивления раствора электролита на постоянном токе не выполняется.

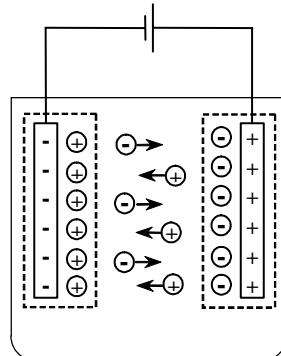


Рис. 5.2. Образование двойного электрического слоя около электродов

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

Неоднородность поля в пространстве между электродами приводит к сложности пересчета сопротивления раствора  $R$ , которое является непосредственно измеряемой величиной, в удельное сопротивление или удельную электропроводность  $\chi$ . При этом было установлено, что при фиксированной геометрии ячейки удельная электропроводность раствора обратно пропорционально измеренному значению его сопротивления. Иными словами произведение  $R \cdot \chi = \sigma$  не зависит от конкретного электролита. Величину  $\sigma$

называют *постоянной ячейки*, она определяется только геометрией ячейки.

Для определения постоянной  $\sigma$  в выбранной ячейке предварительно измеряют сопротивление  $R_{\text{cr}}$  стандартных растворов с известной удельной электропроводностью  $\chi_{\text{cr}}$ . В качестве таковых используют 0,1 и 0,01 М водные растворы хлористого калия. Удельная электропроводность этих растворов при 25 °C равна  $\chi_{0,1} = 0,01289 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\chi_{0,01} = 0,001411 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ .

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

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

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

## Приборы и оборудование для измерения электропроводности

### Кондуктометр переменного тока

Настольные кондуктометры для рутинных анализов, выпускаемые несколькими отечественными и зарубежными фирмами, имеют много общего. В качестве типичного примера кратко опишем кондуктометр «Анион 4120».

Прибор состоит из основного блока с жидкокристаллическим дисплеем и выносного датчика, который опускают в исследуемый раствор (рис. 5.3). При измерениях используется переменный ток частотой 1–10 кГц. Постоянная ячейки (датчика) заранее измерена и занесена в память микропроцессора. Для контроля применимости заводской калибровки кондуктометра при изменении геометрии ячейки измеряют удельную электропроводность стандартных растворов KCl (0,1 М и 0,01 М) при 25 °C и при необходимости вводят поправочный коэффициент или вносят изменение в постоянную ячейки.

Предусмотрен автоматический выбор диапазона измерения,

индикация значения удельной электропроводности или концентрации раствора, а также температуры раствора.



Рис. 5.3. Внешний вид кондуктометра «Анион 4120»

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

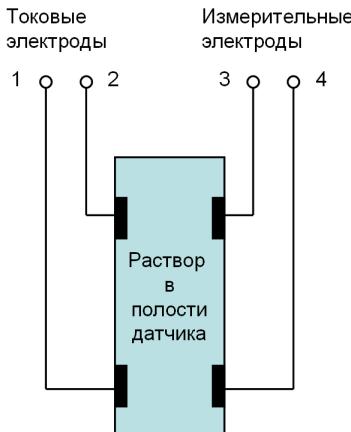
После включения прибора нужно погрузить датчик в исследуемый раствор, дождаться стабилизации температуры и установления показаний, прочесть их или записать в «блокнот». Внутренняя



Рис. 5.4. Датчик.  
В полости датчика  
видны четыре  
электрода

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

Кондуктометр «Анион 4120» рассчитан на применение только с тем датчиком, который был поставлен в комплекте данного прибора. При замене датчика необходима калибровка прибора в заводских условиях. Датчик имеет цилиндрический пластиковый корпус, в полости которого размещены четыре электрода (рис. 5.4).



*Рис. 5.5. Схема четырёхэлектродной ячейки Кольрауша.  
Ток, текущий между электродами 1 и 2, распространяется  
по всему объёму полости датчика и создаёт разность потенциалов  
между электродами 3 и 4*

Датчик полностью погружают в исследуемый раствор, залитый в стеклянный стаканчик, или ввинчивают в корпус проточной ячейки. Материал датчика устойчив к слабым растворам кислот и щелочей, которые используются в лабораторных работах.

#### *Принцип измерения удельной электропроводности раствора*

В кондуктометре используется четырёхэлектродная ячейка Кольрауша, её устройство показано на рис. 5.5. При работе прибора измеряется ток, протекающий между электродами 1 и 2, к которым приложено переменное напряжение, и разность потенциалов между «измерительными» электродами 3 и 4. Отношение этих величин однозначно связано с удельной электропроводностью раствора. Соответствующий коэффициент пересчёта определяется производителем прибора путём калибровки по стандартному раствору с известной электропроводностью и вводится в память кондуктометра. Преимущество четырёхэлектродной ячейки по сравнению

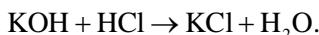
с двухэлектродной состоит в том, что легко избежать поляризации измерительных электродов, используя вольтметр с большим входным сопротивлением или компенсационную схему.

### 5.3. Лабораторные работы

#### 5.3.1. Работа Кн-1. Кондуктометрическое титрование

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

Рассмотрим титрование сильной кислоты щёлочью:



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

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

$$\begin{aligned}\chi &= \lambda_{K^+} C_{K^+} + \lambda_{H^+} C_{H^+} + \lambda_{Cl^-} C_{Cl^-} = \lambda_{K^+} y + \lambda_{H^+} (a - y) + \lambda_{Cl^-} a = \\ &= a(\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H^+}) - y(\lambda_{H^+} - \lambda_{K^+}).\end{aligned}\quad (5.7)$$

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

$$\begin{aligned}\chi &= \lambda_{K^+} C_{K^+} + \lambda_{OH^-} C_{OH^-} + \lambda_{Cl^-} C_{Cl^-} = \lambda_{K^+} y + \lambda_{OH^-} (y - a) + \lambda_{Cl^-} a = \\ &= y(\lambda_{K^+} + \lambda_{OH^-}) - a(\lambda_{OH^-} - \lambda_{Cl^-}).\end{aligned}\quad (5.8)$$

В точке эквивалентности

$$\chi = a(\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}). \quad (5.9)$$

Поскольку  $(\lambda_{H^+} - \lambda_{K^+}) > 0$ , то, как видно из уравнений (5.7) и (5.8), в кислой области удельная электропроводность уменьшается

при добавлении щёлочи, а в щелочной – увеличивается. Таким образом, зависимость  $\chi$  от  $y$  представляет собой два отрезка прямых, пересекающихся в точке эквивалентности (рис. 5.6).

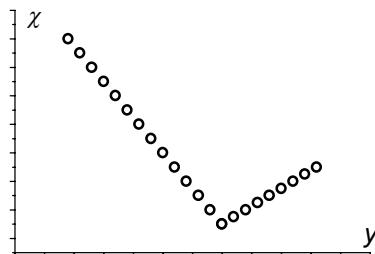


Рис. 5.6. Изменение удельной электропроводности раствора кислоты в зависимости от количества прилитой щёлочи

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

- ионные электропроводности  $\lambda_{K^+}$ ,  $\lambda_{Cl^-}$ ,  $\lambda_{H^+}$  и  $\lambda_{OH^-}$ ;
- эквивалентные электропроводности  $\lambda_{HCl}$  и  $\lambda_{KOH}$ ;
- подвижности ионов  $W_{H^+}$  и  $W_{OH^-}$ ;
- числа переноса ионов  $OH^-$  и  $H^+$  в растворах HCl и KOH;
- радиусы ионов  $K^+$  и  $OH^-$ .

### Экспериментальная часть

#### Необходимое оборудование и материалы:

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

### *Порядок подготовки к выполнению работы*

1. Установить на кондуктометре режим АТК (режим автоматической температурной компенсации).
2. Включить термостат, установить температуру 25 °С.
3. Налить в стакан для титрования 50 мл 0,01 М раствора KCl, опустить в раствор датчик кондуктометра, терmostатировать 15 мин. Измерить удельную электропроводность раствора. Сравнить со значением, взятым из справочника (приложение 5.1, табл. 5.5). Определить поправочный коэффициент.
4. Налить в стаканчик 60–70 мл раствора HCl, установить стаканчик для устойчивости в кольцо.
5. С помощью груши набрать из стаканчика в пипетку Мора 50 мл раствора HCl, вылить раствор в стакан для титрования, опустить в него датчик и терmostатировать 15 мин. Этот объём кислоты выбирается таким образом, чтобы при проведении измерений удельной электропроводности внутренняя полость датчика кондуктометра была целиком заполнена раствором.
6. Промыть микробюretку раствором KOH. Для этого из бутыли с KOH налить через воронку небольшой объём щёлочи, заполнить этим раствором микробюretку, используя запорный шарик. Слить раствор щёлочи из измерительной части микробюretки, используя нижний запорный шарик. Ещё раз заполнить микробюretку таким же образом и слить из нее щёлочь. Вновь заполнить раствором KOH микробюretку, обращая внимание на отсутствие пузырей. Уровень раствора щёлочи довести до метки.

### *Порядок выполнения работы*

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

Результаты занести в таблицу 5.1.

Таблица 5.1

**Результаты титрования** (поправочный коэффициент = \_\_\_\_\_)

Объём добавленного раствора KOH	Удельная электропроводность, $\chi$ мСм·см <sup>-1</sup>	
	Измеренная	С учётом поправочного коэффициента

### Обработка результатов

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

По графику определяют удельную электропроводность  $\chi$  в точке излома и угловые коэффициенты прямолинейных участков зависимостей УЭП от количества прилитого титранта в кислой и щелочной области.

В точке эквивалентности единственным электролитом в растворе является KCl, ожидаемое значение  $\chi$  при концентрации KCl 0,01 М равно 0,001411 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> при 25 °C. При сопоставлении измеренного значения с ожидаемым следует учесть результат измерения УЭП контрольного раствора KCl.

По значениям угловых коэффициентов, используя уравнения (5.7)–(5.9), оценивают ионные электропроводности  $\lambda_{K^+}$ ,  $\lambda_{Cl^-}$ ,  $\lambda_{H^+}$  и  $\lambda_{OH^-}$ , принимая, что  $\lambda_{K^+} = \lambda_{Cl^-}$ .

Оценивают подвижности и числа переноса ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в растворах HCl и KOH.

Оценивают по формуле Стокса радиусы сольватированных ионов K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

### Отчёт о работе должен содержать:

- дату выполнения работы;
- название кислоты, с которой работали;
- найденное значение концентрации исследуемой кислоты;
- ионные электропроводности  $\lambda_{H^+}$ ,  $\lambda_{OH^-}$ ,  $\lambda_{K^+}$ ,  $\lambda_{Cl^-}$  и другие

величины, перечисленные выше в разделе «цель работы»;

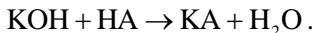
- результаты титрования (табл. 5.1);
- график, показанный на рис. 5.6.

### Другие варианты выполнения работы Кн-1

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

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

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



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

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

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

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

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

В «кислой» области удельная электропроводность  $\chi$  связана с концентрациями ионов и их ионными электропроводностями как

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

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

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

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

В точке эквивалентности в растворе присутствует только ацетат калия:

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

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

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

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

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

В расширенном варианте выполнения работы можно изучить зависимость вида кривой титрования от исходной концентрации уксусной кислоты и объяснить полученные результаты, а также использовать другие слабые одноосновные кислоты. Рекомендуется

получить более точное теоретическое выражение для зависимости удельной электропроводности  $\chi$  от  $y$  в «кислой» области и сопоставить его с экспериментальными данными. Порядок проведения измерений аналогичен варианту 1.

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

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

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

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

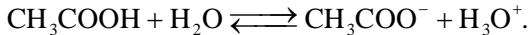
«Щелочная область»  $\{y > (a_s + a_w)\}$ . Обе кислоты оттитрованы, электропроводность раствора возрастает по мере добавления щёлочи. При переходе к «щелочной области», как и в вариантах 1 и 2, на кривой титрования наблюдается излом, что позволяет легко определить суммарную концентрацию кислоты.

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

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

### 5.3.2. Работа Кн-2. Определение константы диссоциации уксусной кислоты

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



Константа равновесия реакции гидролиза, выраженная через активности, определяется уравнением

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.10)$$

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

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

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

где  $I$  – ионная сила раствора;  $A$  и  $B$  – константы;  $\lg \gamma_{\pm}$  – десятичный логарифм. При  $25^\circ\text{C}$  для водного раствора 1,1-валентного электролита  $A = 0,509$ ,  $B \approx 1$ .

Уравнение (5.10) можно переписать как

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

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

Для нахождения степени диссоциации нужно использовать уравнение Дебая – Хюккеля – Онзагера (5.6), которое можно

представить в виде

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

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

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

Это приближение состоит в том, что единственной причиной отличия  $\lambda$  от  $\lambda_0$  полагается неполная диссоциация электролита.

Для последующих приближений следует пользоваться выражением

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

Обычно достаточно вычислить  $\alpha$  во втором приближении.

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

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- мерные колбы на 100 мл – 10 шт.;
- две бюретки;
- измерительная ячейка;
- термостат;
- кондуктометр с выносным датчиком.
- готовый контрольный раствор KCl 0,01 M, приготовленный из фиксанала;
- два исходных готовых раствора уксусной кислоты ( $C_1 \approx 0,5$  M и  $C_2 \approx 0,1$  M, точное значение концентрации указано на бутылях с растворами);
- деионизованная или свежекипячёная дистиллированная вода;

#### *Подготовка к проведению измерений*

В мерных колбах на 100 мл готовят рабочие растворы уксусной кислоты разбавлением исходных растворов CH<sub>3</sub>COOH кипячёной дистиллированной или деионизированной водой. Всего готовят 10 растворов с концентрациями от 0,3 до 0,005 моль/л. Рекомендуе-

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

Освобождают бюретку от находившегося в ней раствора и заполняют её до метки раствором ( $\approx 0,5$  М) из бутыли. В мерные колбы на 100 мл наливают при помощи бюретки рассчитанные количества растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , доводят до метки водой.

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

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

#### *Проведение измерений*

Через 10 минут извлекают из термостата колбу с раствором 1 и заливают его в измерительную ячейку над стаканом для слива излишка раствора. Погружают в ячейку датчик. Перед установкой ячейки в термостат следует осушить её снаружи фильтровальной бумагой. На освободившееся место устанавливают в термостат колбу с раствором 4.

На дисплее кондуктометра отображается температура раствора в ячейке. После установления температуры 25 °С измеряют значения удельной электропроводности. Затем проводят измерение с раствором 2 и т. д. Данные заносят в таблицу, рассчитывают степень диссоциации кислоты (табл. 5.2).

*Таблица 5.2*

#### **Расчёт степени диссоциации кислоты**

№ опыта	Конц. к-ты, $C_A$ моль/л	Уд. электропроводность, $\chi$ См·см <sup>-1</sup>		Эквивалентная электропроводность, $\lambda$ См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Степень дисс., (первое прибл.), $\alpha_1 = \lambda/\lambda_0$	Степень дисс., (второе прибл.), $\alpha_2$
		Измененная	С учётом калибровки			
1						
...						
10						

Для определения константы диссоциации заполняют табл. 5.3.

Таблица 5.3

**Расчёт константы диссоциации кислоты**

Номер опыта	$C_A$ моль / л	$\alpha_2$	$\sqrt{\alpha C_A}$	$\lg \frac{\alpha^2 C_A}{(1-\alpha)}$	$\frac{\sqrt{\alpha C_A}}{1+\sqrt{\alpha C_A}}$	$\lg K_a$	$K_a$
1							
...							
10							

При выполнении работы вместо уксусной кислоты могут быть взяты другие кислоты: муравьиная, пропионовая, масляная и т. п.

**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название кислоты, с которой работали;
- рассчитанное значение константы диссоциации кислоты и справочное значение константы диссоциации кислоты;
- заполненные табл. 5.2 и 5.3.

**Контрольные вопросы к работам Кн-1 и Кн-2**

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

## Приложение 5.1

### Справочные данные по электропроводности электролитов

Таблица 5.4

#### Предельные ионные электропроводности $\lambda_i^0$ ионов в водном растворе при 25 °C [См·см<sup>2</sup>·г-экв<sup>-1</sup>]

Катионы	$\lambda_i^0$	Анионы	$\lambda_i^0$
H <sup>+</sup>	349,8	OH <sup>-</sup>	198,3
Li <sup>+</sup>	38,6	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,10	Cl <sup>-</sup>	76,35
K <sup>+</sup>	73,50	Br <sup>-</sup>	78,14
Rb <sup>+</sup>	77,81	I <sup>-</sup>	76,8
Ag <sup>+</sup>	61,90	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67,36
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,55	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55,74
1/2 Ca <sup>2+</sup>	59,50	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,46
1/2 Ba <sup>2+</sup>	63,63	HCOO <sup>-</sup>	54,6
1/2 Mg <sup>2+</sup>	53,0	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
1/2 Cd <sup>2+</sup>	54,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	35,8
1/3 La <sup>3+</sup>	69,7	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	32,6

Таблица 5.5

#### Удельная электропроводность растворов KCl См·м<sup>-1</sup>

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

## **6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ**

### **6.1. Потенциометрия**

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

Потенциометрию широко применяют в аналитической химии для измерения концентрации ионов водорода (рН-метрия), а также других ионов (ионометрия).

Ниже кратко изложены основные понятия, уравнения и дано описание устройств, необходимых для выполнения предлагаемых лабораторных работ. Более расширенное и точное понимание метода потенциометрии и её приложений требует знакомства со специальной литературой, ссылки на которую имеются в конце этой главы [1–6]. Рекомендуется также прочесть нескольких полезных статей, написанных живым и понятным языком и опубликованных в Соросовском образовательном журнале [7–10].

#### **6.1.1. Что такое электрод?**

Первыми рукотворными устройствами, составленными из двух электродов, были гальванические элементы – химические источники тока, вырабатывающие электрическую энергию за счёт прямого преобразования химической энергии окислительно-восстановительных реакций. В раскопках шумерских поселений, относящихся к третьему тысячелетию до нашей эры, археологи нашли предметы, которые могли функционировать как электрохимические устройства. Это глиняные и терракотовые горшки с асфальтовой пробкой, через которую были пропущены железный и медный стержни. Когда в них залили морскую воду – доступный в те времена электролит, оказалось, что они вполне сохранили способность вырабатывать электрический ток.

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

Электрод – это гетерогенная система, состоящая минимум из двух фаз. Одна из фаз обладает электронной проводимостью и содержит металлы. Другая фаза обладает ионной проводимостью. Рассмотрим в качестве примера элемент Даниэля – Якоби (1836 г.), где один электрод представляет собой медную пластинку, находящуюся в растворе сульфата меди, а другой электрод – цинковую пластинку в растворе сульфата цинка. Растворы имеют между собой жидкостное соединение в виде электролитического ключа, представляющего собой стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором KCl и загустителем (агар-агаром) (рис. 6.1).

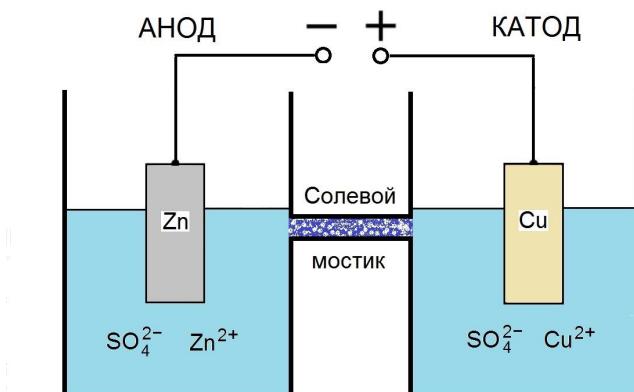


Рис. 6.1. Гальванический элемент Даниэля – Якоби

Важно заметить, что электрод – это не одна только металлическая пластина, а металлическая пластина с окружающим её раствором электролита, содержащим ионы, которые участвуют в окислительно-восстановительной реакции на границе раздела фаз. Металлические части электродов при работе элемента Даниэля – Якоби выполняют двоякую функцию: они являются реагентами в электродных реакциях окисления и восстановления и одновременно играют роль своеобразной «банки с электронами», являющейся участниками электрохимического процесса. В гальваническом элементе один из двух электродов называют катодом. Электродная реакция на катоде – это реакция восстановления ( $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}$ ), в гальваническом элементе катод заряжен положительно. В этой реакции участвуют электроны из металлической пла-

стинки, которая является донором электронов, и катионы  $M^{2+}$ . Другой электрод называют анодом. Электродная реакция на аноде – это реакция окисления ( $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ ), в гальваническом элементе анод заряжен отрицательно. Для протекания реакции окисления нужен акцептор электронов, которым также служит металлическая пластина. В элементе Даниэля – Якоби медный электрод является катодом, а цинковый электрод – анодом. Названия «катод» и «анод» для химических источников тока и их полярность определены стандартом РФ (ГОСТ Р МЭК 60050-482-2011, введён с 01.07.2012).

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

Задачей потенциометрии является измерение этой разности потенциалов, называемой в условиях равновесия *потенциалом электрода* ( $\varphi$ ). Прямое определение потенциала электрода затруднительно, но для практических целей достаточно провести его измерение относительно другого электрода (электрода сравнения). В качестве эталонного электрода сравнения выбран нормальный водородный электрод (НВЭ), потенциал которого в стандартных условиях ( $P = 1$  бар,  $a(H^+) = 1$  М) при  $T = 25$  °С принимают равным нулю.

Сложность прямого измерения потенциала отдельно взятого электрода средствами обычной электротехники состоит в том, что любые вольтметры присоединяются к исследуемому источнику

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

В некоторых случаях раствор электролита может быть общим для обоих электролов. Электрохимическую ячейку, в которой оба электрода помещены в один общий электролит, называют *ячейкой без переноса*.

### **6.1.2. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста**

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

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

отрицательный заряд, эквивалентный заряду  $Z$  электронов, то работа равна

$$W = Z \cdot F \cdot E, \quad (6.1)$$

где  $F = 96\,485$  Кл/моль – число Фарадея, а  $Z$  – зарядовое число иона, безразмерная величина.

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

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

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

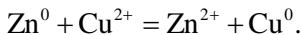
$$\Delta_r G = -W'. \quad (6.2)$$

При этом знаки  $\Delta_r G$  и  $W'$  противоположны. Сопоставляя выражения (6.1) и (6.2), получаем очень важное соотношение между легко измеряемой величиной  $E$  и изменением потенциала Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta_r G = -ZFE. \quad (6.3)$$

где  $E$  – разность электродных потенциалов.

Рассмотрим элемент Даниэля – Якоби, в котором протекает реакция



Измеряя разность потенциалов  $E$  между цинковой и медной пластинками, мы получаем величину  $\Delta_r G$  и затем многие другие термодинамические характеристики реакции. Так, дифференцируя соотношение (6.3) по температуре, получаем изменение энтропии в ходе реакции:

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

Следовательно, измерение температурного коэффициента разности электродных потенциалов гальванического элемента позволяет рассчитать изменение энтропии протекающей в нём химической реакции.

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a(Zn^{2+})}{a(Cu^{2+})},$$

где  $a(Zn^{2+})$  и  $a(Cu^{2+})$  – активности соответствующих ионов в растворах, а  $\Delta_r G^\circ$  – стандартное изменение потенциала Гиббса. Если разделить обе части этого уравнения на  $(-Z \cdot F)$  и учесть соотношение (6.3), получим *уравнение Нернста* для процесса в элементе Даниэля – Якоби:

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

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

В общем случае уравнение Нернста может быть записано как

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \Pi a_i^{v_i}, \quad (6.4)$$

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

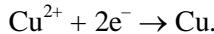
$$E^\circ = \frac{RT}{ZF} \ln K.$$

Иногда при написании уравнения Нернста в произведение реакции включают активности конденсированных фаз, а затем полагают их равными единице. Если твёрдые фазы представляют собой чистые вещества, то такой приём полезен как мнемоническое правило. Если же этими фазами являются амальгамы или твёрдые растворы нескольких веществ, то учёт активностей необходим.

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



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



Уравнение Нернста для этих электродов имеет вид

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

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

Для электрода Pt | Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>

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

В общем случае уравнение Нернста для электрода может быть записано как

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\Pi(ox)}{\Pi(red)}, \quad (6.5)$$

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

Как известно, для самопроизвольно протекающего процесса при  $P$ ,  $T = \text{const}$  выполняется условие  $\Delta G < 0$ . Поэтому в силу соотношения (6.3) реакция в гальваническом элементе будет самопроизвольно протекать слева направо, если  $E > 0$ . Чтобы это условие автоматически выполнялось, используют следующие правила записи гальванического элемента.

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

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

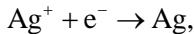
3. Стандартные электродные потенциалы, приводимые в справочниках, даны для электродных реакций, записанных как реакции

восстановления. Стандартный потенциал электрода равен разности электродных потенциалов элемента, в котором исследуемый электрод является правым, а нормальный водородный электрод – левым. Как отмечалось выше, стандартный потенциал электрода определяется в условиях, когда активности ионов и летучести газов, участвующих в электродной реакции, равны единице,  $T = 25^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  бар.

### 6.1.3. Наиболее распространённые типы электродов

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

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



также является электродом первого рода. Его потенциал равен

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+). \quad (6.6)$$

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

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

Примерами электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

Хлорсеребряный электрод  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$  – изготавливают следующим образом. Поверхность серебряной проволоки электролитическим способом покрывают тонким слоем хлорида серебра, в качестве электролита используют раствор, содержащий хлорид-ионы. Поскольку ионы  $\text{Cl}^-$  напрямую не участвуют в электродной реакции, то потенциал электрода, в соответствии с уравнением Нернста, не должен зависеть от их концентрации, а будет определяться концентрацией ионов серебра. Это верно, но с оговоркой:

сама эта концентрация в данном случае задаётся концентрацией хлорид-ионов и произведением растворимости твёрдого осадка  $\text{AgCl}$ . Поэтому изменение концентрации хлорид-ионов всё-таки влияет на электродный потенциал. Действительно, учитывая произведение растворимости

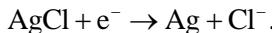
$$L(\text{AgCl}) = [a(\text{Ag}^+)] \cdot [a(\text{Cl}^-)],$$

можно переписать выражение (6.6) как

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+) = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{L(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)} = \\ &= \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln \{L(\text{AgCl})\} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) = \varphi_2^\circ - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-). \end{aligned} \quad (6.7)$$

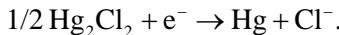
Здесь  $\varphi^\circ$  – стандартный электродный потенциал серебряного электрода первого рода, а  $\varphi_2^\circ$  – стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода второго рода. Видно, что величина концентрации хлорид-ионов однозначно определяет потенциал хлорсеребряного электрода.

Полуреакция для хлорсеребряного электрода может быть записана следующим образом



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

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



Потенциал каломельного электрода, как и хлорсеребряного электрода, определяется активностью ионов  $\text{Cl}^-$ :

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

*Электроды на основе инертных благородных металлов* (Pt, Au, Pd, Ir). Потенциал этих электродов определяется только окислиительно-восстановительными свойствами реагентов и не зависит от

материала металлической части электрода. Примером является водородный электрод Pt, H<sub>2</sub>|H<sup>+</sup>, изображённый на рис. 6.2, в котором протекает реакция H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→1/2H<sub>2</sub>. Он представляет собой пластинку из платинированной платины, погружённую в электролит, как правило, в раствор кислоты, через который пропускают водород со скоростью 2–3 пузырька в секунду. Потенциал водородного электрода равен

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{P_{H_2}^{0.5}}. \quad (6.8)$$

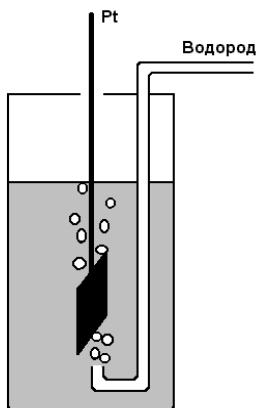


Рис. 6.2. Водородный электрод

Если давление водорода равно 1 бар и активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, то водородный электрод называют *нормальным водородным электродом* (НВЭ). Стандартный электродный потенциал НВЭ при 25 °С принят равным нулю. Водородный электрод можно использовать в широком диапазоне температур и pH. Он может работать в щелочных растворах до концентрации 4 М, в растворах серной кислоты – до 17 М. К недостаткам водородного электрода следует отнести высокие требования к чистоте водорода и электролита.

#### 6.1.4. Объединение электродов в измерительную ячейку

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

Один из возможных способов жидкостного соединения электродов уже упоминался выше: это использование электрохимического ключа или солевого мостика. Солевой мостик представляет собой стеклянную трубочку, заполненную очень вязким гелеобразным

раствором хлорида калия, например, насыщенным раствором KCl в агар-агаре. Выбор хлорида калия в качестве электролита для заполнения солевого мостика определяется тем, что подвижности ионов и числа переноса ионов K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> (73,5 и 76,3 см<sup>2</sup>·ом<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>, соответственно) примерно одинаковы. Поэтому при протекании электрического тока через солевой мостик, заполненный раствором KCl, на его границах не возникает так называемый диффузионный потенциал.

Возникновение диффузионного потенциала при протекании электрического тока через электролит связано с тем, что перенос зарядов осуществляется катионами и анионами не в одинаковой степени. Поэтому при протекании тока через электролит, заполняющий солевой мостик, в котором анионы и катионы обладают разной подвижностью, на границах раздела с жидкими фазами, которые он соединяет, появляется дополнительная разность потенциалов. Если мостик заполнен раствором хлорида калия, этот эффект минимален, потому что подвижности обоих ионов близки и токи, определяемые диффузией анионов и катионов через жидкостное соединение, равны по величине. Такое соединение называют *равнопроводящим*. Кроме хлорида калия, для заполнения солевого мостика можно использовать растворы KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, RbCl.

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

### 6.1.5. Измерение ЭДС элемента

Для измерения ЭДС гальванического элемента, т. е. разности равновесных потенциалов электродов, взятой со знаком плюс, в принципе достаточно использовать обычный вольтметр. Однако, чтобы полученное значение соответствовало равновесным условиям, необходимо, чтобы значение тока в измерительной цепи было минимальным. Для этого можно применять компенсационные схемы или использовать вольтметр с большим входным сопротивлением (десятки или сотни МОм). Последнему условию удовлетво-

ряют электрические схемы рН-метров и иономеров, и в этих приборах обычно предусмотрена функция измерения ЭДС.

### 6.1.6. Измерение рН

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

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

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

а разность электродных потенциалов гальванического элемента равна

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

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

В рН-метрах промышленного производства обычно используют так называемые стеклянные электроды. Стеклянный электрод не относится к группе электродов, которые были описаны до этого. Механизм возникновения электродного потенциала у стеклянного электрода связан не с окислительно-восстановительной реакцией, а с мембранными процессами, напоминающими, в известной степени, осмотические явления.

Принцип работы стеклянного электрода легко понять, если мысленно представить себе мембрану, обладающую селективной проводимостью (высоким значением коэффициента диффузии) для ионов водорода, которая разделяет два раствора с различной концентрацией  $H^+$ . Пусть активность ионов водорода в стандартном

растворе слева от мембранны равна 0,1 М, а активность (концентрация) ионов водорода в исследуемом растворе справа от мембранны ниже, чем слева. В таком случае возникнет диффузионный поток ионов  $H^+$  через мембрану слева направо, стремящийся выровнять концентрации. Однако через некоторое время процесс остановится, поскольку между растворами возникнет разность потенциалов, противодействующая дальнейшему переносу протонов.

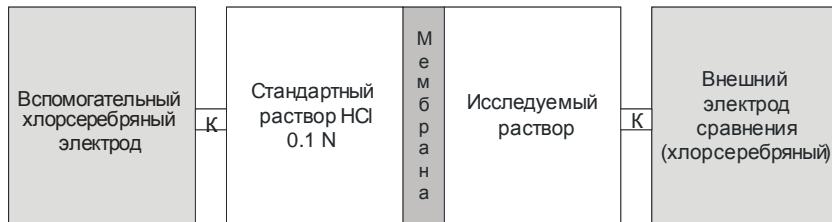
Эта разность потенциалов в состоянии равновесия будет однозначно связана с активностью ионов  $H^+$  в исследуемом растворе и может быть использована для определения pH. В простейшем случае такая связь передаётся уравнением Доннана, совпадающим по виду с уравнением Нернста:

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

где величина  $\varphi_H^0$  зависит только от материала мембранны, вида электрода и температуры. Потенциал некоторых стеклянных электродов описывается уравнением Доннана при изменении pH в пределах от 0 до 10, т. е. при изменении активности  $H^+$  на 10 порядков.

Однако прямое измерение разности потенциалов между стандартным и исследуемым растворами наталкивается на ту же сложность, что и попытка прямого измерения потенциала отдельного электрода (см. разд. 6.1.1). В месте контакта жидкых растворов с металлическими проводами, идущими от вольтметра, возникают скачки электрического потенциала, и результат измерения становится некорректным. Необходимо найти способ, как правильно соединить измерительный прибор с растворами электролитов.

Решение состоит в том, что нужно присоединить к растворам слева и справа от мембранны по дополнительному электроду (как правило, для этой цели используют хлорсеребряные электроды) и подключить вольтметр к металлическим частям этих электродов. Один из этих электродов называют внутренним вспомогательным электродом, а другой – внешним электродом сравнения (рис. 6.3). На схеме показан электролитический ключ, обозначенный буквой «К». Это может быть капилляр, настолько тонкий, что перемешивания растворов не происходит, или небольшое отверстие, перекрытое пористой перегородкой.



*Рис. 6.3. Принципиальная схема измерительной ячейки со стеклянным электродом для определения pH*

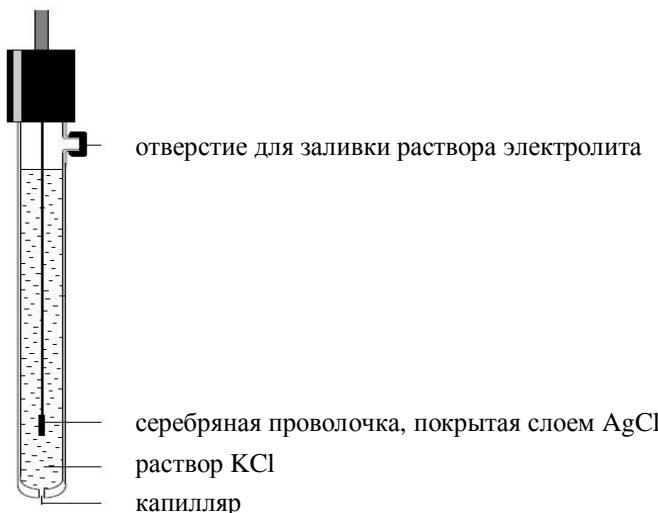
На самом деле внутренний вспомогательный электрод погружен непосредственно в стандартный раствор 0,1 М HCl. Поэтому в ячейке присутствуют только три раствора: стандартный раствор HCl (он же является электролитом для внутреннего вспомогательного электрода), исследуемый раствор и раствор KCl во внешнем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

Вспомогательный электрод, стандартный раствор HCl и мембрана образуют устройство, называемое стеклянным электродом, внешний вид которого показан на рис. 6.4. Для измерения pH с помощью такого электрода нужен ещё электрод сравнения.



*Рис. 6.4. Устройство стеклянного электрода*

В качестве внешнего электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод. Внутренним электролитом в нём является раствор хлорида калия, который соединяется с исследуемым раствором электролитическим ключом. Это может быть пористая керамика или тонкий капилляр (рис. 6.5).



*Рис. 6.5. Устройство хлорсеребряного электрода сравнения*

Всё было бы хорошо, если бы удалось найти соответствующую мембрану с протонной проводимостью. Такие мембранны существуют. Например, в низкотемпературных топливных элементах используют полимерные протонпроводящие мембранны из материала, имеющего коммерческое название «Nafion». По химическому составу эти материалы представляют собой фторуглеродные виниловые эфиры, содержащие сульфогруппы. Однако, как следует из названия, при изготовлении стеклянных электродов применяют не полимерные, а стеклянные катионообменные мембранны, обладающие проводимостью не для протонов, а для ионов щелочных металлов. Стеклянный электрод представляет собой шарик из специального стекла (72 % SiO<sub>2</sub>, 8 % CaO, 20 % Na<sub>2</sub>O), припаянный к обычной стеклянной трубке [5]. На стеклянной мембране, помещённой в водную среду, образуется тонкий ( $\approx 10^{-4}$  мм) слой гидратированной кремниевой кислоты. Именно в этом слое происходит обмен протонами между растворами (стандартным и исследуемым) и мембраной. В схеме реакций, описывающих работу электрода, появляются стадии ионного обмена на границе раствор – стекло. Это усложняет теоретическое описание процесса, но не меняет принцип возникновения электродного потенциала. С практической точки зрения особенностью pH-метрии с использованием

стеклянного электрода является необходимость его специфической подготовки в работе и калибровки по стандартным буферным растворам.

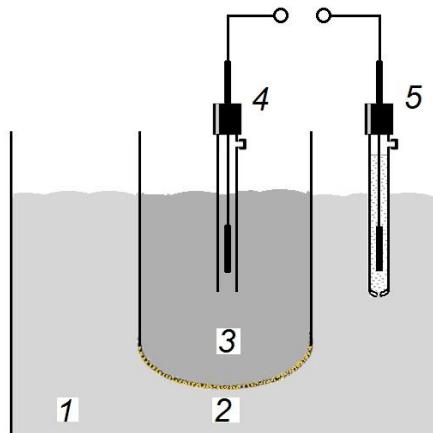


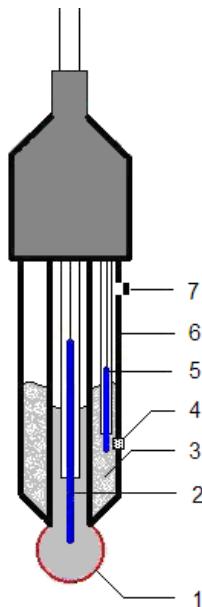
Рис. 6.6. Устройство ячейки для измерения pH: 1 – исследуемый раствор; 2, 3, 4 – стеклянный электрод (2 – мембрана, 3 – стандартный раствор, 4 – вспомогательный электрод); 5 – хлорсеребряный электрод сравнения

На рис. 6.6 схематически изображена измерительная ячейка для измерения pH с помощью стеклянного электрода.

pH-метры промышленного производства часто комплектуются стеклянным электродом, объединённым в один блок с электродом сравнения. Такая конструкция называется комбинированным электродом. Кроме комбинированного электрода в стаканчик с исследуемым раствором обычно погружается штатный датчик температуры pH-метра, который не следует путать с электродом сравнения. Комбинированный электрод, включающий вспомогательный внутренний электрод, стеклянную мембрану и встроенный электрод сравнения, может выглядеть так, как показано на рис. 6.7.

Электролит заливают в электрод сравнения 5 через отверстие 7. Уровень электролита должен быть выше уровня исследуемого раствора в течение всего опыта, а электролитический ключ 4 должен находиться ниже уровня исследуемого раствора.

Нужно учитывать, что мембрана 1 сделана из тонкого стекла и может быть повреждена при неосторожном обращении.



*Рис. 6.7. Стеклянный электрод со встроенным электродом сравнения (комбинированный электрод): 1 – мембрана; 2 – внутренний вспомогательный хлорсеребряный электрод, в котором электролитом является раствор HCl; 3 – раствор KCl; 4 – электролитический ключ для гальванической связи раствора KCl с исследуемым раствором; 5 – электрод сравнения; 6 – стеклянный корпус; 7 – заливочное отверстие электрода сравнения. Комбинированный электрод погружают в исследуемый раствор (не показан на рисунке)*

В заключение этого раздела приведём схему классификации электродов (рис. 6.8), включающую как гальванические электроды с электрохимической реакцией, так и электроды без неё.



*Рис. 6.8. Классификация электродов*

### **6.1.7. Ионометрия**

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

Схема измерительной ячейки с ионоселективным электродом аналогична схеме ячейки со стеклянным электродом, показанной на рис. 6.6. Основным элементом в том и другом случае является мембрана, разделяющая два раствора электролита. Именно на ней возникает разность потенциалов, позволяющая измерить концентрацию определяемого иона. Остальные элементы ячейки играют очень важную, но вспомогательную роль.

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

Измерительная ячейка аналогична ячейке, используемой для измерения рН (см. рис.6.6). Вспомогательный электрод является частью ионоселективного электрода и погружён во внутренний стандартный раствор. Внешний электрод сравнения заполняется раствором электролита, который контактирует с исследуемым

раствором через капилляр или электролитический ключ. Разность потенциалов между вспомогательным электродом и внешним электродом сравнения складывается из нескольких скачков потенциала на межфазных границах. В простом случае, когда мембрана проницаема лишь для одного типа ионов, величина электродного потенциала зависит от активности определяемого иона, а также от конструкции электрода. ЭДС такой ячейки описывается уравнением Доннана, схожим с уравнением Нернста:

$$E = E_M + 0,059 \cdot \lg a(Cl^-), \quad (6.9)$$

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

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

Если определяемый ион ( $A$ ) имеет заряд  $Z_A$  и активность  $a_A$ , то уравнение (6.9) можно записать как

$$E = E_M + \frac{0,058}{Z_A} \cdot \lg a_A. \quad (6.10)$$

В более сложном случае, когда кроме определяемого иона в растворе имеются другие мешающие ионы, способные вступать в реакции ионного обмена с мембраной, в уравнение (6.10) вводят показатель, учитывающий их влияние:

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

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

Классификация ионоселективных электродов связана с материалом и особенностями строения мембранны. Различают твёрдые электроды на основе ионообменных смол, стёкол, моно- и поликри-

сталлов, а также жидкостные и плёночные электроды. На рис. 6.9 показан внешний вид ионоселективного электрода серии ЭЛИТ и приведены основные технические характеристики электродов этой серии при определении различный ионов.



Ион	Линейный диапазон, pH	Диапазон значений pH анализируемого раствора	Мешающие ионы
$\text{NO}_3^-$	4,3–1,0	2,0–9,0	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_2^-$
$\text{K}^+$	5,0–1,0	2,0–9,0	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$
$\text{Ca}^{2+}$	5,0–1,0	2,0–9,0	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$
$\text{NH}_4^+$	4,7–1,0	3,0–8,5	$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$
$\text{Ag}^+$	5,0–1,0	3,0–9,0	$\text{Hg}_2^+$
$\text{F}^-$	5,0–1,0	4,0–7,0	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$
$\text{S}^{2-}$	5,0–1,0	13,0–14,0	$\text{Hg}_2^+$
$\text{Cu}^{2+}$	5,0–1,0	3,0–7,0	$\text{Hg}_2^+$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$
$\text{Cl}^-$	4,0–1,0	3,0–9,0	$\text{S}^{2-}$ , $\Gamma$ , $\text{Br}^-$
$\text{Br}^-$	5,0–1,0	3,0–9,0	$\text{S}^{2-}$ , $\Gamma$ , $\text{Cl}^-$
$\Gamma$	5,0–1,0	3,0–9,0	$\text{S}^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$
$\text{CN}^-$	5,0–2,0	11,0–13,0	$\text{S}^{2-}$ , $\Gamma$ , $\text{Ag}^+$

Рис. 6.9. Ионоселективные электроды серии ЭЛИТ

## 6.2. Теория Дебая – Хюккеля

Теория Дебая – Хюккеля позволяет рассчитывать коэффициенты активности ионов в растворах, содержащих другие ионы. Для наглядности представим себе большой многозарядный ион, например, положительно заряженную коллоидную частицу, которая помещается в раствор электролита. Вблизи этой частицы происходит перераспределение ионов, возникает избыток анионов и недостаток катионов в сравнении со средней по раствору концентрацией. Если зафиксировать это распределение, или *ионную атмосферу*, и убрать из раствора коллоидную частицу, то в месте, где она располагалась, обнаружится потенциал, создаваемый ионной атмосферой. Ясно, что если вернуть частицу обратно в раствор, то её энергия будет зависеть от электрического потенциала в точке, где она находится.

Задача теории состоит в определении коэффициента активности ( $\gamma$ ) заряженной частицы, зависящего от энергии её взаимодействия с ионной атмосферой. Выводы теории оказываются справедливыми не только для коллоидных частиц, но и для частиц небольшого размера, включая однозарядные ионы.

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

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

Напомним, что ионной силой раствора называют величину

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

где  $C_i$  – молярная концентрация иона сорта  $i$ ,  $Z_i$  – его заряд. Иногда при расчёте ионной силы используют молярную концентрацию  $m_i$ .

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

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

Потенциал  $\psi$  на расстоянии  $r$  от иона (коллоидной частицы) с зарядом  $Z$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и нулевой ионной силой равен

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

Распределение других присутствующих в растворе катионов и анионов вокруг центрального иона в таком потенциале задаётся формулой Больцмана. Потенциал, создаваемый всеми зарядами на расстоянии  $r$  от иона, можно получить, решая уравнение Пуассона. Решение для раствора с ионной силой  $I$  (моль/м<sup>3</sup>) при некоторых упрощающих предположениях выглядит так:

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

Величина  $D$ , называемая радиусом ионной атмосферы, равна

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

Как и следовало ожидать, присутствие ионной атмосферы приводит к тому, что потенциал вокруг центрального иона падает более быстро, чем при нулевой ионной силе, поскольку заряд центрального иона частично экранируется. При  $I \rightarrow 0$  радиус ионной атмосферы стремится к бесконечности, экспонента стремится к единице, а  $\psi_I$  стремится к  $\psi_0$ .

Ясно, что потенциал  $\psi_a$ , создаваемый только ионной атмосферой без учёта вклада центрального иона, можно найти как разность величин  $\psi_I$  и  $\psi_0$ :

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

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

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

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

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

Искомый коэффициент активности находится как

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

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

В системе CGSE эта формула выглядит так:

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 6.1

**Значения констант  $A$  и  $B$  для водных растворов**

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

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

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

Величина  $C$  – это эмпирическая константа.

Приведённые выше формулы дают возможность расчёта коэффициента активности отдельного иона, помещённого в раствор электролита с ионной силой  $I$ . При этом активность ионов данного сорта есть произведение коэффициента активности на их концентрацию. Поскольку при диссоциации электролита всегда образуются как

катионы, так и анионы, то в большинстве случаев для характеристики свойств раствора достаточно знать комбинацию коэффициентов активности положительных и отрицательных ионов, называемую *среднеионным коэффициентом активности*  $\gamma_{\pm}$ . Для электролитов типа KCl или HCl, диссоциирующих на однозарядные катион и анион (1,1-валентные электролиты или 1,1-электролиты), среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  по определению равен

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

Для электролитов с другими типами валентности связь  $\gamma_{\pm}$  с коэффициентами  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  можно найти в учебниках и справочниках.

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

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

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

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

Ещё одной важной характеристикой растворов является *активность электролита*. Хотя этот термин является общепринятым, он может вызывать неверные ассоциации. В химической термодинамике активность вводится в теории реальных растворов как величина, аналогичная концентрации вещества в идеальном растворе и имеющая размерность концентрации. В электрохимии термином «активность электролита» обозначается нечто иное. Для сильного 1,1-электролита его активность  $a$  по определению равна

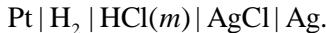
$$a = m^2 \gamma_{\pm}^2,$$

где  $m$  – моляльность раствора. Видно, что активность электролита соотносится с концентрацией электролита таким же образом, как произведение растворимости электролита соотносится с его растворимостью. Размерность величины  $a$  иная, чем размерность концентрации, и зависит от типа валентности электролита. При выполнении лабораторных работ можно учитывать, что при  $m < 0,1$  моль/кг различие между молярностью и моляльностью не более 1 %.

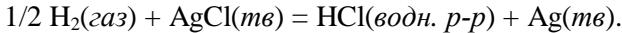
## 6.3. Лабораторные работы

### 6.3.1. Работа П-1. Потенциометрическое определение коэффициентов активности соляной кислоты

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



В элементе протекает реакция



Потенциал левого (водородного) электрода равен

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

Если давление водорода равно 1 бар, то

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

Потенциал правого (хлорсеребряного) электрода

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

Разность электродных потенциалов элемента, составленного из этих электродов, равна

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

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

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

Если измерена величина  $E$  в зависимости от  $m$  и известна  $\varphi_0$  для хлорсеребряного электрода, то расчёт среднеионного коэффициента активности как функции  $m$  несложен. Пример расчёта, приводящего к общепринятым значениям  $\gamma_{\pm}$ , показан в табл. 6.2.

Таблица 6.2

## Расчёт среднеионного коэффициента активности

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

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

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

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

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

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

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

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

Обозначая левую часть равенства символом  $E'$ , имеем:

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

Последнее выражение есть искомая линейная анаморфоза. Нужно построить график зависимости  $E'$  от  $m$  и определить  $E^{\circ}$  из отрезка, отсекаемого на оси  $y$ . Величина  $E'$  комбинируется из экспериментально измеренных значений ЭДС элемента при разных  $m$  и двух

слагаемых, зависящих только от  $t$ . После определения  $E^0$  следует повторить описанную выше процедуру определения среднеионного коэффициента активности.

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

## Экспериментальная часть

### *Необходимое оборудование и материалы*

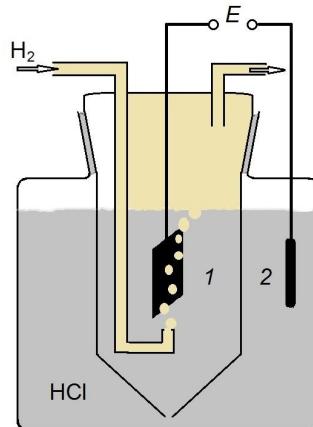
- гальваническая ячейка, составленная из водородного и хлорсеребряного электродов. Водородный электрод имеет оливки для подключения к линии подачи водорода и соединяется с основной частью ячейки через шлиф (рис. 6.10);
- генератор водорода для питания водородного электрода;
- водяной термостат;
- pH-метр, который работает в режиме измерения ЭДС;
- исходный 1,0 М раствор  $\text{HCl}$ ;
- мерные колбы на 250 мл – 6 шт.

Измерения проводятся при температуре 25 °C, температура ячейки поддерживается термостатом. Генератор водорода заранее включается лаборантом, студентам следует ознакомиться с его устройством по описанию. При отсутствии генератора можно подавать чистый водород из баллона через редуктор и регулятор расхода.

### *Проведение измерений*

В работе используются растворы  $\text{HCl}$  с концентрациями 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 М, которые получают разбавлением исходного раствора, приготовленного лаборантом.

Последовательно заполняют ячейку исследуемыми растворами, устанавливают её в термостат и пропускают ток водорода в водородный электрод. Через 10–15 мин измеряют и записывают значение ЭДС этого гальванического элемента. Следует иметь в виду, что равновесная ЭДС устанавливается через некоторое время, необходимое для насыщения водородом платинированного платинового электрода и установления постоянной температуры. Показания можно считать установленными, когда ЭДС ячейки меняется не более чем на 1–2 мВ в течение 5 мин.



*Рис. 6.10. Гальваническая ячейка, используемая в работе П-1.*

*1 – водородный электрод, 2 – хлорсеребряный электрод*

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

Результаты экспериментов заносят в табл. 6.3.

*Таблица 6.3*

#### **Определение $E^{\circ}$**

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

Далее следует построить зависимость  $E'$  от  $m$  и определить величину  $E^{\circ}$ . Пользуясь найденной величиной  $E^{\circ}$ , рассчитать коэффициенты активности растворов соляной кислоты. Данные представить в виде табл. 6.4.

*Таблица 6.4*

#### **Определение $\gamma_{\pm}$**

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

Сравнить найденные значения  $\gamma_{\pm}$  со справочными данными. Построить график зависимости  $\gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{m}$ . Для проведения расчётов рекомендуется использовать программу Excel, для построения графиков – программы Origin или SciDaVis.

**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название исследуемого вещества;
- таблицу 6.3;
- график зависимости  $E'$  от  $m$  и найденное значение  $E^o$ ;
- таблицу 6.4, содержащую найденные значения  $\gamma_{\pm}$ ;
- график зависимости  $\gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{m}$  и качественное объяснение наблюдаемой зависимости на основе теории Дебая – Хюкеля.

### **6.3.2. Работа П-2. Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом**

При выполнении лабораторной работы предлагается решить две задачи:

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

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

Потенциометрическое титрование является стандартной несложной процедурой. При любом виде титрования измеряется некоторое свойство раствора, которое характерным образом изменяется вблизи точки эквивалентности (например, окраска раствора, в который добавлен индикатор). При кислотно-основном потенциометрическом титровании измеряемой величиной является pH раствора. Кривая титрования имеет S-образный вид, в точке эквивалентности на зависимости pH от количества прилитого титранта наблюдается точка перегиба. Поскольку точке перегиба отвечает максимум первой производной, для более точного определения положения точки эквивалентности можно построить дифференциальную кривую.

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

Константа диссоциации кислоты выражается следующим образом:

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

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

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

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

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

$$[A^-] = [H^+].$$

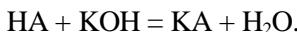
Если в качестве простого приближения принять, что коэффициенты активности всех частиц близки к единице, то получается

$$-pK_a = -pH - pH - \lg[HA], \text{ т. е.}$$

$$pK_a = 2pH + \lg[HA]. \quad (6.11)$$

Для разбавленных растворов слабо диссоциирующих кислот, например уксусной кислоты, это достаточно хорошее приближение.

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

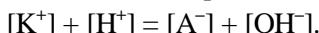


Пусть  $C_a$  и  $C_b$  – концентрации исходных растворов кислоты и щёлочи;  $V_h$  – объём раствора кислоты до титрования;  $V_+$  – объём добавленного раствора щёлочи;  $V_\Sigma$  – текущий объём раствора в ходе титрования;  $a$  – суммарная концентрация кислоты НА и соли КА;  $b$  – суммарная концентрация KOH и KA.

Величина  $C_b$  известна,  $C_a$  определяется в ходе работы. При титровании величина  $b$  увеличивается, а величина  $a$  уменьшается из-за разбавления раствора. Ясно, что

$$a = (C_a \cdot V_h) / V_\Sigma; \quad b = (C_b \cdot V_+) / V_\Sigma.$$

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



В ходе титрования слабой кислоты сильной щёлочью достаточно быстро начинает выполняться условие  $b \gg [[H^+]] - [[OH^-]]$ . Поэтому при титровании  $[A^-] \approx [K^+] \approx b$ . Отсюда следует

$$[A^-] = b - [OH^-] + [H^+].$$

Учитывая уравнение материального баланса  $a = [HA] + [A^-]$ , получаем

$$[HA] = a - b,$$

и выражение для константы диссоциации сводится к следующему:

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

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

Коэффициент активности вычислен по второму приближению теории Дебая – Хюккеля. Если в качестве первого шага пренебречь величиной  $\gamma_{A^-}$ , видно, что кривая титрования описывается выражением

$$pH = pK_a + \lg \left( \frac{b}{a-b} \right) = pK_a + \lg \left( \frac{C_b \cdot V_+}{C_a \cdot V_h - C_b \cdot V_+} \right). \quad (6.12)$$

Проводя процедуру аппроксимации (см. прил. 6.2), получаем значения  $C_a$  и  $pK_a$ . Затем следует ввести поправку на коэффициент  $\gamma_{A^-}$ .

При  $b = a/2$ , т. е. в точке, где количество прилитого титранта вдвое меньше, чем в точке эквивалентности, формула (6.12) упрощается:

$$pK_a = pH. \quad (6.12a)$$

Или, с учётом коэффициента активности  $\gamma_{A^-}$ ,

$$pK_a = pH + \frac{0,506\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}. \quad (6.126)$$

Целью работы является определение концентрации слабой одноголовиной кислоты и определение её константы диссоциации.

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- pH-метр и комбинированный электрод (например, pH-метр «Анион 4101» и комбинированный электрод ЭСК-10601/7);
- бюретка для титрования;
- магнитная мешалка и стаканчики на 100 мл;
- буферные растворы для калибровки pH-метра;
- готовые растворы KOH и исследуемой кислоты.

Исходные водные растворы имеют следующие концентрации.

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



Рис. 6.11. Комбинированный электрод и датчик температуры

Измерительная ячейка представляет собой стаканчик на 100 мл, в который опущен комбинированный электрод ЭСК-10601/7, включающий в себя стеклянный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Кроме электродов, в стаканчик опущен датчик температуры (на рис. 6.11 он чёрный, слева от электрода). Измерения проводятся при комнатной температуре. Перед началом измерений нужно ознакомиться с порядком работы на pH-метре по инструкции, находящейся на рабочем столе.

## *Проведение измерений*

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

Опустить в стаканчик комбинированный электрод и датчик температуры, измерить pH раствора, результат записать. Оттитровать этот раствор щёлочью для предварительного определения точки эквивалентности.

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

Результаты экспериментов занести в табл. 6.5.

*Таблица 6.5*

### **Результаты измерений**

$V_+$ , мл	$C_a$ , М	$a$ , М	$b$ , М	$\lg(b/(a-b))$	$\frac{0,506\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	pH	pK <sub>a</sub>

Рассчитать pK<sub>a</sub> кислоты по формуле (6.11), исходя из измеренного значения pH исходного раствора кислоты (первый способ).

Найти pK<sub>a</sub> исследуемой кислоты, пользуясь формулами (6.12) или (6.12б) (второй способ). Обратите внимание на то, что приближения, сделанные при выводе формулы (6.12), перестают выполняться как при небольших добавках щёлочи, так и при приближении к точке эквивалентности. Подробнее о применении формулы (6.12) для обработки данных см. приложение 6.2.

### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название кислоты и объём кислоты, взятый для титрования;
- значение концентрации кислоты в исследуемом растворе;
- значения  $K_a$  и  $pK_a$  кислоты, найденные двумя способами;
- значение концентрации раствора щёлочи;

- измеренное значение pH рабочего раствора кислоты;
- графики зависимости pH и  $\Delta pH/\Delta V$  от  $V_+$ ;
- таблицу 6.5;
- график зависимости  $pK_a$  кислоты (формула 6.12) от объёма прилитой щёлочи.

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

При выполнении лабораторной работы исследуется процесс в элементе, составленном из водородного и хлорсеребряного электродов с HCl в качестве электролита.

В разделе «Термодинамика гальванического элемента» показано, что существует простое соотношение (6.3), связывающее ЭДС гальванического элемента  $E$  и изменение термодинамического потенциала Гиббса в ходе реакции:

$$\Delta_r G = -ZFE.$$

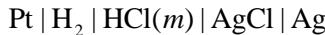
Аналогичное соотношение справедливо для стандартного изменения потенциала Гиббса:

$$\Delta_r G^\circ = -ZFE^\circ.$$

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

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

В используемом гальваническом элементе



протекает реакция



Потенциал левого (водородного) электрода равен

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

Если давление водорода равно 1 атм, то

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

Потенциал правого (хлорсеребряного) электрода

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

Разность электродных потенциалов элемента, с учётом равенства концентраций  $H^+$  и  $Cl^-$  равна

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a(HCl) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln(\gamma_\pm^2 m^2).$$

где  $E^\circ$  – стандартная разность электродных потенциалов элемента. Отсюда следует:

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

Коэффициент активности  $\gamma_\pm$ , необходимый для расчёта  $E^\circ$ , следует взять из справочника.

Целью работы является измерение температурного коэффициента гальванического элемента и расчёт стандартного изменения термодинамического потенциала Гиббса и энтропии при протекании химической реакции в гальваническом элементе.

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

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

Экспериментальная установка состоит из гальванической ячейки, составленной из водородного и хлорсеребряного электродов (см. рис. 6.10), генератора водорода для питания водородного электрода, термостата и pH-метра, который работает в режиме измерения ЭДС.

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

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

## *Проведение измерений*

Электрохимическую ячейку, заполненную раствором HCl, поместить в термостат, установленный на температуру 25 °C, и выдержать 10–15 мин. Измерить ЭДС с точностью не менее 1 мВ несколько раз до тех пор, пока показания pH-метра не перестанут меняться. Аналогичные измерения провести при температурах 35, 45 и 55 °C. Результаты занести в табл. 6.6.

*Таблица 6.6*

## **Результаты измерений**

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

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

Для химической реакции, протекающей в элементе, с помощью таблиц стандартных термодинамических величин рассчитать  $\Delta_f G^\circ$  и  $\Delta_f S^\circ$ . Сравнить рассчитанные величины с экспериментальными результатами.

### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название исследуемого вещества;
- экспериментальные значения  $\Delta_f G^\circ$  и  $\Delta_f S^\circ$ ;
- значения  $\Delta_f G^\circ$  и  $\Delta_f S^\circ$ , рассчитанные по справочным данным;
- таблицу 6.6;
- график зависимости  $E^\circ$  от температуры.

### **6.3.4. Работа П-4. Потенциометрическое определение констант диссоциации щавелевой кислоты**

Потенциометрическое титрование слабых двухосновных кислот H<sub>2</sub>A применяется как для прецизионного определения их концентрации, так и для изучения равновесий в растворах. Двухосновные слабые кислоты диссоциируют ступенчато.



Константа диссоциации по первой ступени значительно больше константы диссоциации по второй ступени ( $K_1 \gg K_2$ ). По этой причине нейтрализация  $H_2A$  щелочами протекает с образованием кислых, а затем средних (нормальных) солей и на кривой титрования обнаруживаются две точки эквивалентности (рис. 6.12).

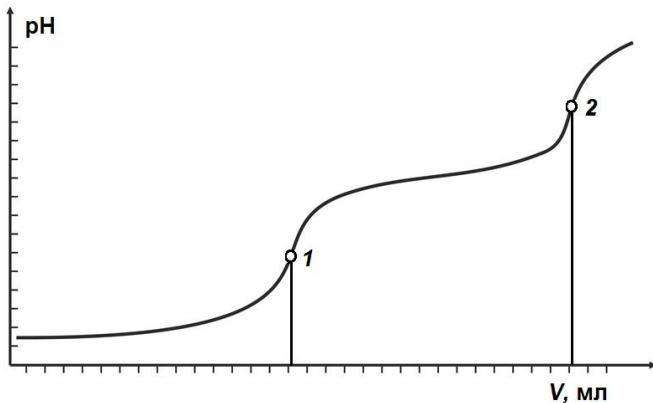


Рис. 6.12. Типичная кривая титрования слабой двухосновной кислоты раствором сильного основания.  
1 и 2 – две точки эквивалентности

Формально кривую титрования двухосновных кислот  $H_2A$  можно описать с учётом следующих соотношений. В этих соотношениях все концентрации, в том числе концентрации кислоты ( $a$ ) и щёлочи  $[Na^+]$ , относятся к раствору в ходе титрования. Начальные концентрации кислоты и щёлочи будем обозначать, соответственно, как  $C_a$  и  $C_b$ .

1. Уравнение материального баланса:

$$a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}].$$

Начальное значение  $a$  совпадает с  $C_a$ , но уменьшается в ходе титрования из-за увеличения объёма раствора при добавлении щёлочи.

2. Выражения для констант диссоциации:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]},$$

$$K_{\Sigma} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]}.$$

3. Уравнение электронейтральности при титровании  $H_2A$  сильным основанием (например,  $NaOH$ ):

$$[Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} - [HA^-] - 2 \cdot [A^{2-}] = 0,$$

где  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ .

Чтобы получить удобное выражение для обработки данных, перепишем это уравнение в следующем виде и введём обозначение  $B$ :

$$B = [Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = [HA^-] + 2 \cdot [A^{2-}].$$

Запишем отношение  $a$  к  $B$ :

$$\frac{a}{B} = \frac{a}{[HA^-] + 2 \cdot [A^{2-}]}.$$

Путём последующих математических преобразований получаем:

$$\frac{a}{B} = \frac{\frac{[H_2A] + \frac{K_1 \cdot [H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2A]}{[H^+]^2}}{[H^+]}}{\frac{K_1 \cdot [H_2A]}{[H^+]} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2A]}{[H^+]^2}},$$

$$\frac{a}{B} = \frac{\frac{[H^+]^2 + \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}}{[H^+]^2}}{\frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}},$$

$$\frac{a}{B} = \frac{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot [H^+] + 2 \cdot K_1 \cdot K_2},$$

$$\frac{a}{B} \cdot K_1 \cdot [H^+] + \frac{a}{B} 2 \cdot K_1 \cdot K_2 - [H^+]^2 - K_1 \cdot [H^+] - K_1 \cdot K_2 = 0,$$

$$K_1 \cdot [H^+] \cdot \left( \frac{a}{B} - 1 \right) + K_1 \cdot K_2 \cdot \left( 2 \cdot \frac{a}{B} - 1 \right) - [H^+]^2 = 0,$$

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot [H^+] \cdot \left( \frac{a}{B} - 1 \right) + K_1 \cdot K_2 \cdot \left( 2 \cdot \frac{a}{B} - 1 \right),$$

$$\frac{[H^+]^2}{\left( 2 \cdot \frac{a}{B} - 1 \right)} = K_1 \cdot \frac{[H^+] \cdot \left( \frac{a}{B} - 1 \right)}{\left( 2 \cdot \frac{a}{B} - 1 \right)} + K_1 \cdot K_2.$$

Пренебрегая для упрощения вычислений различием между активностью и концентрацией ионов водорода получаем:

$$\frac{a_{H^+}^2}{(2a/B - 1)} = K_1 \cdot \frac{a_{H^+} \cdot (a/B - 1)}{(2a/B - 1)} + K_1 \cdot K_2. \quad (6.13)$$

Это выражение можно представить в форме

$$y = K_1 \cdot x + K_1 \cdot K_2,$$

$$\text{где } y = \frac{a_{H^+}^2}{(2a/B - 1)}, \quad x = \frac{a_{H^+} \cdot (a/B - 1)}{(2a/B - 1)}.$$

Видно, что константы диссоциации  $K_1$  и  $K_2$  могут быть найдены из данных, полученных при титровании двухосновной кислоты, если построить график зависимости  $\frac{a_{H^+}^2}{(2a/B - 1)}$  от  $\frac{a_{H^+} \cdot (a/B - 1)}{(2a/B - 1)}$ .

Константа  $K_1$  может быть найдена по наклону графика, а произведение  $(K_1 \cdot K_2)$  – по значению  $y$  в точке  $x = 0$ .

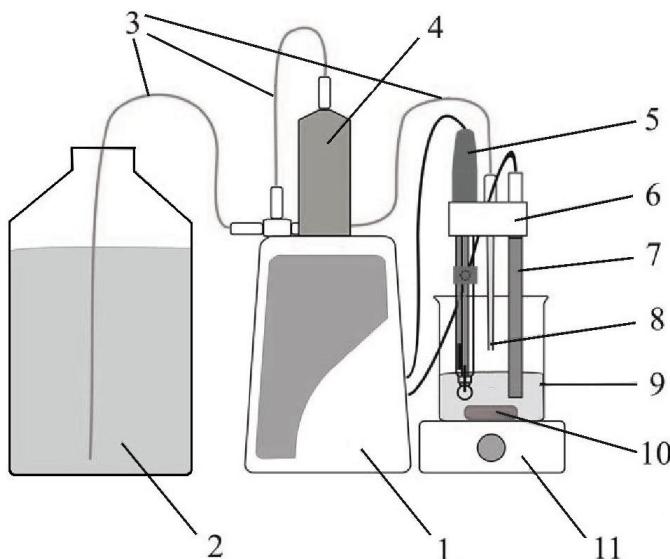
*Целью работы* является определение констант диссоциации щавелевой или иной слабой двухосновной кислоты методом потенциометрического титрования.

### Экспериментальная часть

*Для выполнения лабораторной работы необходимы:*

- мерная колба на 100 мл – 1 шт.;
- мерная колба на 1 л – 2 шт.;
- лабораторный стакан на 250 мл – 1 шт.;

- пипетка на 25 мл – 1 шт.;
- аналитические весы с разрешением 0,1 мг;
- автотитратор потенциометрический АТП-02 (рис. 6.13);
- 0,1 М раствор щавелевой кислоты в мерной колбе на 1 л;
- 0,1 М раствор гидроксида натрия в мерной колбе на 1 л;
- 0,1 М раствор соляной кислоты в мерной колбе на 1 л;
- деионизованная дистиллированная вода;
- герметизирующая лента Parafilm – 5 см;
- фильтровальная бумага / бумажные салфетки;
- резиновые перчатки.



*Рис. 6.13. Принципиальная схема автоматического потенциометрического титратора: 1 – блок титрования, 2 – бутыль с титрантом, 3 – жидкостный тракт, 4 – дозатор, 5 – комбинированный стеклянный электрод, 6 – штатив, 7 – датчик температуры, 8 – носик жидкостного тракта, 9 – стакан с пробой, 10 – якорёк магнитной мешалки, 11 – магнитная мешалка*

#### *Порядок подготовки к выполнению работы*

Все работы проводят в резиновых перчатках. Перед выполнением лабораторной работы необходимо убедиться, что вся

лабораторная посуды чистая. Если присутствуют загрязнения, её следует промыть хромовой смесью и затем многократно ополоснуть дистиллированной водой, высушить.

Для удаления  $\text{CO}_2$  из дистиллированной воды, используемой для приготовления водных растворов кислоты и щёлочи, её следует прокипятить в течение 10 минут и охладить до комнатной температуры.

До начала работы в мерной колбе на 1 л лаборант готовит 0,1 М водный раствор гидроксида натрия из его насыщенного раствора, в котором не растворяются карбонаты натрия, образующиеся при хранении реактива. Точную концентрацию щёлочи определяют титрованием соляной кислотой. Для этого в мерной колбе на 1 л лаборант готовит 0,1 М водный раствор соляной кислоты из стандарт-титра.

В мерной колбе на 100 мл студенты готовят 0,025 М водный раствор щавелевой кислоты из 0,1 М раствора или получают от лаборанта раствор кислоты с концентрацией 0,05–0,2 М.

Перед началом работы необходимо ознакомиться с инструкцией по работе с автотитратором и посмотреть видеофильм.

Включить автотитратор, запустить на компьютере программу Titrate-5.0. Выполнить все действия по подготовке титратора к работе, предписанные инструкцией, выбрать методику «Кислотно-основное титрование». Выполнить промывку автотитратора водным раствором щёлочи под руководством лаборанта.

### *Проведение измерений*

В лабораторный стакан налить 100 мл раствора щавелевой кислоты и поместить туда якорёк. Стакан поставить на магнитную мешалку автотитратора и погрузить в него датчик температуры и комбинированный стеклянный электрод, предварительно открыв заливочное отверстие. Установить носик подачи титранта таким образом, чтобы он оставался выше уровня жидкости в ходе титрования.

Во вкладке методики «Кислотно-основное титрование» нажать кнопку **Пуск**. Процесс титрования проходит в автоматическом режиме. При этом на графике отображаются результаты титрования в координатах « $\text{pH} - \text{Объём титранта (мл)}$ » и в координатах « $\text{Производная от pH} - \text{Объём титранта (мл)}$ ».

По завершении титрования нажать кнопку **Стоп**. Сохранить результаты с расширением tdc обычным образом, выбирая в меню **Файл и Сохранить как....**

Извлечь электрод из раствора, промыть его дистиллированной водой и погрузить электрод в дистиллированную воду. После выполнения эксперимента дозирующее устройство автотитратора промыть дистиллированной водой. Все растворы слить в лабораторную посуду многократно ополоснуть дистиллированной водой. Попросить лаборанта закрыть заливочное отверстие на электроде.

### *Обработка данных*

Ручная обработка данных с целью расчёта рKa не предусмотрена авторами программы. Файл данных представляет собой одну колонку, в которой последовательно записаны все значения объёма добавленного титранта, все значения pH, значения производной от pH и другая информация. Целесообразно предварительно открыть файл с данными с помощью программы Word или WordPad, затем скопировать поочерёдно два фрагмента, содержащие значения объёма V добавленного титранта и значения pH, и перенести их в колонки «A» и «B» программы Excel или программы Origin. Эти действия показаны в видеофильме к данной работе и описаны в инструкции на рабочем месте. Вид вкладки Worksheet Origin или листа Excel для обработки данных средствами этих программ показан в табл. 6.7.

После переноса данных следует построить графики зависимости pH от V и  $d(\text{pH})/dV$  от V, и найти значение концентрации исходного раствора кислоты  $C_a$ . Затем вычислить концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$ , зная текущие значения объёма добавленной щёлочи V и pH раствора, а также значения B,  $a/B$ , y и x. Заполнить все колонки табл. 6.7 в программе Origin.

Таблица 6.7.

### **Обработка данных работы П-4**

A	B	C	D	E	F	G	H
V, мл	pH	[H+]	[Na+]	B	$a/B$	y	x

Построить график зависимости  $\frac{a_{\text{H}^+}^2}{(2a/B - 1)}$  от  $\frac{a_{\text{H}^+} \cdot (a/B - 1)}{(2a/B - 1)}$ .

Найти значение  $K_1$  по наклону касательной к полученному графику, используя выражение (6.13).

По отрезку, отсекаемому на оси Y, определить величину произведения констант диссоциации щавелевой кислоты ( $K_1 \cdot K_2$ ). Рассчитать значение  $K_2$ , указать погрешности определения констант (первый способ определения  $K_1$  и  $K_2$ ).

При построении графика следует ограничиться данными, располагающимися на кривой титрования слева от первой точки эквивалентности (см. рис. 6.12). Не следует включать табл. 6.7 в бумажный отчёт. Можно приложить её к отчёту, пересылаемому в электронном виде.

Оценить значения констант  $K_1$  и  $K_2$ , используя формулы 6.12а и 6.12б (см. лабораторную работу П-2). При этом нужно отдельно рассмотреть два участка кривой титрования: от нуля до первой точки эквивалентности и от первой до второй точки эквивалентности (второй способ определения  $K_1$  и  $K_2$ ).

При интерпретации экспериментальных данных следует учитывать, что щавелевая кислота существует в водных растворах в виде димера (рис. 6.14), являющегося, по сути, четырёхосновной кислотой. Поэтому полученное в работе значение константы  $K_1$  зависит от условий измерения и может не совпадать с литературными данными. Образование димеров характерно также для малоновой и янтарной кислот.

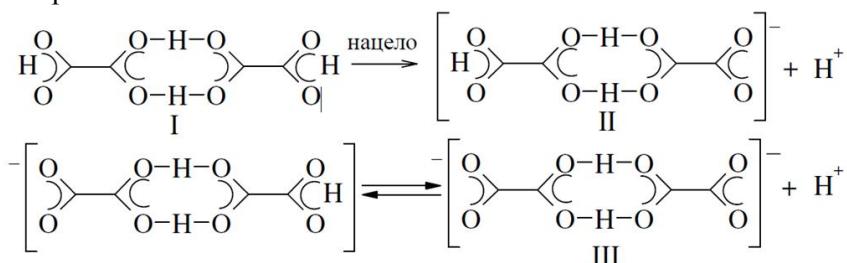


Рис. 6.14. Схема диссоциации димера щавелевой кислоты

### Отчёт о работе должен содержать:

- дату выполнения работы;
- название кислоты, с которой работали;
- значения констант  $K_1$ ,  $pK_1$ ,  $K_2$  и  $pK_2$ , определённые двумя способами, и сопоставление их с литературными данными;

- рассчитанное значение концентрации раствора кислоты  $C_a$ ;
- значение начального объёма рабочего раствора кислоты;
- значение концентрации  $C_b$  раствора титранта (NaOH);
- график зависимости pH рабочего раствора от количества добавленной щёлочи ( $V$ , мл), построенный в программе Origin;
- результаты титрования, представленные в виде зависимости

$$\frac{a_{H^+}^2}{(2a/B - 1)} \text{ от } \frac{a_{H^+} \cdot (a/B - 1)}{(2a/B - 1)}.$$

#### **Библиографический список к работе П-4**

1. *Брагина А. И.* Потенциометрическое титрование разбавленных растворов двухосновных органических кислот в присутствии сильных электролитов: дисс. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2013.
2. *Креиков А. П.* Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. М: Химия, 1971. 456 с.
3. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989. 448 с.
4. *Танганов Б. Б.* Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем. М: Академия Естествознания, 2009. 141 с.
5. *Шелудько О. Н, Стрижов Н. К., Брагина А. И.* Диссоциация мономерных и димерных форм щавелевой кислоты в водных растворах // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. № 6. 2008. С. 1–10.

#### **Контрольные вопросы к работам П-1 – П-4**

1. Что такое электрод для потенциометрических измерений?

Приведите примеры электродов I и II рода.

2. Уравнение Нернста.

3. Что такое хлорсеребряный электрод?

4. Как устроен водородный электрод?

5. Оцените ошибку в измерении ЭДС, обусловленную столбом жидкости, находящимся над водородным электродом.

6. Стеклянный электрод для измерения pH. Какова роль вспомогательного электрода и электрода сравнения при измерении pH?

7. Какие электроды для измерения pH водных растворов вы можете предложить?

8. Ионоселективные электроды. Принцип работы. Природа возникновения равновесного потенциала на мембране. Потенциометрический коэффициент селективности.

9. Придумайте гальванический элемент, в котором протекает суммарная реакция  $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI}$ . Как из измерения разности потенциалом между электродами этой ячейки определить произведение растворимости труднорастворимой соли?

10. Температурный коэффициент гальванического элемента. Каким термодинамическим параметром реакции определяется его значение?

11. Теория Дебая – Хюккеля. С какой моделью работает?

12. Первое и второе приближения теории Дебая – Хюккеля.

13. Воспользовавшись справочником, выясните, до каких концентраций выполняется предельный закон Дебая – Хюккеля.

14. При измерении pH в измерительную ячейку (стаканчик) помещают электрод и датчик температуры (см. рис. 6.11). Где находится электрод сравнения?

15. Поясните вид кривой титрования. Почему зависимость pH от количества добавленной щёлочи имеет точку перегиба?

16. Буферные растворы.

17. Объясните вид кривой титрования слабых двухосновных кислот сильным основанием.

18. Какие допущения используют при определении констант диссоциации двухосновных кислот?

19. Принципиальная схема автоматического потенциометрического титратора.

20. Почему полученные опытным путём константы диссоциации щавелевой кислоты могут отличаться от справочных данных?

#### **Библиографический список к работам П-1 – П-4**

1. Байрамов В. М. Основы электрохимии. М.: Академия, 2005.

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

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

4. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, 2001.
5. Дэвис С., Джеймс А. Электрохимический словарь. М.: Мир, 1979.
6. Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. М.: Интеллект, 2013.
7. Введенский А. В. Равновесные электродные потенциалы, потенциометрия // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6 (10). С. 50–56.
8. Кузнецов В. В. Определение pH // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7 (4). С. 44–51.
9. Шульц М. М. Стеклянный электрод. Теория и применение // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 1. С. 33–39.
10. Шведене Н. В. Ионоселективные электроды // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 60–65.

### **Интернет-ресурсы**

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

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

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

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

### **Приложение 6.1**

#### **Порядок работы с иономерами**

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

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

ных работ следует познакомиться с процедурой градуировки pH-метра, а также с возможностями и режимами работы, которые предусмотрены его конструкцией. На рабочем месте имеется подробная инструкция, ниже приведён только минимум сведений.

*Градуировка pH-метра* выполняется по трем стандартным буферным растворам с pH 1,68; 6,86 и 9,18. При проведении градуировки прибор фиксирует температуру раствора, ЭДС в электрохимической ячейке и крутизну ионной характеристики электрода<sup>2</sup>. Для уяснения деталей процедуры градуировки можно пользоваться видеороликом, имеющимся в лаборатории.

Градуировка проводится в следующем порядке.

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

2. Поместите электрод и датчик температуры в буферный раствор.

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

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

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

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

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

---

<sup>2</sup> Уравнение Нернста можно записать в виде  $\varphi = \varphi_0 + S \cdot \lg(a)$ , где S – крутизна ионной характеристики, a – активность ионов H<sup>+</sup>.

*Использование автоматической температурной компенсации*

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

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

#### *Запись результатов измерений в блокнот (в память)*

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

#### *Работа со стеклянным электродом ЭСК-10601*

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

1. Проверить уровень электролита встроенного электрода сравнения. Довести его до уровня заливочного отверстия. Для этого сдвинуть защитный поясок и при помощи медицинского шприца залить 3 М раствор KCl через заливочное отверстие (рис. 6.7).
2. Поместить рабочую мембрану (шарик) электрода в раствор HCl концентрацией 0,1 М и выдержать в нём не менее 8 ч. После вымачивания электрод готов к эксплуатации.
3. Подключить электрод к измерительному прибору.
4. Перед началом измерений открыть заливочное отверстие, сдвинув защитный поясок вниз по корпусу датчика.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **Приложение 6.2**

### **Аппроксимация данных избранной функцией (Origin-5)**

В работе П-2 зависимость pH от количества добавленной щёлочи описывается функцией

$$pH = pK_a + \lg\left(\frac{b}{a-b}\right).$$

Для выполнения аппроксимации её нужно переписать в виде

$$y = P1 + \log((x * 0.1193 / 40) / (P2 - 0.1193 * x / 40)) \quad (6.14)$$

P1 – это  $pK_a$  исследуемой кислоты.

P2 – концентрация раствора кислоты  $a$  (в моль/л) до начала титрования.

x – объём прилитого титранта (в мл).

40 – начальный объём титруемого раствора (в мл). Замените число 40 на ваше значение.

0.1193 – концентрация раствора щёлочи  $b$  (в моль/л). Замените число 0.1193 на ваше значение.

$0.1193 \cdot x / 40$  – концентрация щёлочи в титруемом растворе без учёта его разбавления.

Вводить поправку на разбавление можно, но не имеет смысла, так как она войдёт в числитель и в знаменатель и сократится.

Откройте программу Origin. Постройте график в координатах: pH раствора – объём титранта.

Щёлкните по кнопке **Analysis**, выберите **Non-linear curve fit**. При этом нужно находиться в окне «график», а не «worksheet». Для создания функции выберите **Basic Mode > New**, задайте имя функции, число параметров (2), в окне **Form** выберите **Y-Script** (вместо Equations). Поставьте галочку на **(User Defined Param. Names)**, если хотите ввести свои обозначения для варьируемых величин. Или не делайте этого, если оставляете обозначения P1, P2.

В поле **Example** введите функцию (6.14), заменяя числа 40 и 0.1193 на ваши значения. Выбор: десятичные точки или запятые – зависит от настроек программы Origin.

Нажмите **Accept, Save**.

Возможны два вида рабочего окна, переходы между ними делаются кнопками справа внизу: **More** или **Basic Mode**.

Запустите процесс **Start fitting**. Программа предложит обрабатывать данные на графике в активном окне. Согласитесь, т. е. щёлкните по кнопке **Active dataset**.

Задайте значения параметров (например,  $P1 = 4$ ,  $P2 = 0.1$ ) в открывшейся таблице. Нажмите кнопки **1 Iter** и **10 Iter**. Повторите это несколько раз, пока значения найденных параметров не перестанут меняться, затем нажмите **Done!**

Вернитесь в окно, где находится график. Для этого выберите в меню в верхней части экрана **Window** и **Graph1**. На графике появится таблица, в которой указаны значения P1 (это  $pK_a$ ) и P2 (это концентрация кислоты).

Сохраните свой Project.

Щёлкните по кнопке **File** и выберите **Save Project as**.

### *Рекомендации*

– Имеет смысл не учитывать экспериментальные точки в диапазоне значений  $V_+$  от 0 до 3 мл, поскольку эта область не описывается формулой (6.12), на что указано в тексте лабораторной работы.

– По возможности следует выбирать начальные значения Р1 и Р2 ближе к истинным. При неудачном выборе процедура аппроксимации может затянуться или закончиться неудачей.

### **Приложение 6.3**

#### **Потенциалы некоторых электродов**

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

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

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

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

## 7. АДСОРБИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Поглощение вещества поверхностью твёрдого тела из объёмной жидкой или газовой фазы называют *адсорбцией*, вещество, на поверхности которого протекает адсорбция, – *адсорбентом*, поглощённое вещество – *адсорбатом*, а вещество в объёмной фазе – *адсорбтивом* (рис. 7.1). Иногда используют термины *сорбция*, *сорбент*, *сорбат*, *сорбтив* [1, 2].

В зависимости от типа взаимодействия «адсорбент – адсорбат» различают физическую и химическую адсорбцию (сокращённо физадсорбция и хемосорбция).

При физадсорбции адсорбат удерживает на поверхности универсальные ван-дер-ваальсовы силы, поэтому взаимодействие «адсорбент – адсорбат» неспецифично. Тепловой эффект физадсорбции обычно составляет не более нескольких десятков килоджоулей на моль адсорбата, энергия активации отсутствует.

При хемосорбции связывание вещества с поверхностью происходит за счёт химической реакции, и процесс хемосорбции обладает её признаками: специфичностью, тепловым эффектом до сотен килоджоулей на моль адсорбата, наличием энергии активации.

Поскольку при адсорбции энтропия системы понижается, то для самопроизвольного протекания процесса требуется, чтобы его энталпия также была отрицательной. Вследствие этого адсорбция уменьшается с ростом температуры при неизменном давлении адсорбата.

Адсорбция носит динамический характер, т. е. равновесие в системе достигается, когда скорость десорбции становится равной скорости адсорбции.

### 7.1. Модели и уравнения для описания адсорбции

Количество адсорбированного вещества и сопровождающие адсорбцию тепловые эффекты зависят от свойств адсорбтива, адсорбента, а также от температуры, давления и концентрации адсорбируемого вещества. Зависимость адсорбции от давления газа или

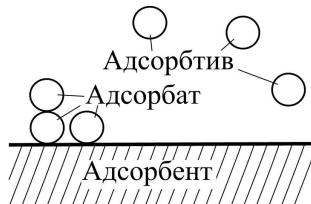


Рис. 7.1. Адсорбент, адсорбат и адсорбтив

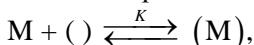
концентрации вещества в растворе при постоянной температуре носит название *изотермы адсорбции*. Для описания полученных экспериментальных изотерм адсорбции применяют уравнения, выведенные для идеализированных модельных систем, учитывающие однородность или неоднородность поверхности адсорбента и строение слоя адсорбата.

В этих уравнениях для количественного описания адсорбции используют обозначения, перечисленные ниже.

Символ	Размерность	Термин и его смысл
$Z$	$1/\text{м}^2$	Адсорбция. Количество вещества (число молекул, моль или грамм) адсорбированного на $1 \text{ м}^2$ поверхности или на 1 г адсорбента
$\Gamma$	моль/г	
$X$	г/г	
$Z_m$	$1/\text{м}^2$	Ёмкость монослоя. Максимальное количество адсорбированного вещества, которое может быть размещено на поверхности слоем в одну молекулу
$\Gamma_m$	моль/г	
$X_m$	г/г	
$\Theta$	–	Степень заполнения поверхности. $\Theta = Z/Z_m = \Gamma/\Gamma_m = X/X_m$
$A_{y\partial}$	$\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность. Общая поверхность 1 г адсорбента
$a$	$\text{м}^2$	Посадочная площадка. Площадь, занимаемая на поверхности адсорбированной молекулой
$M$	г/моль	Молярная масса адсорбата
$N_A$	1/моль	Число Авогадро

### 7.1.1. Изотерма Лэнгмиора. Изотерма Генри

Предположим, что поверхность адсорбента однородна, адсорбат располагается на поверхности слоем в одну молекулу и взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь. При этом процесс адсорбции / десорбции можно описать схемой



где  $M$  – молекула адсорбтива,  $( )$  – свободное место на поверхности,  $(M)$  – адсорбированная молекула. Константа равновесия адсорбции  $K$  равна

$$K = \frac{Z}{(Z_m - Z) \cdot P} = \frac{\Theta}{(1 - \Theta) \cdot P},$$

где  $Z$  – общее количество молекул адсорбированных на единице поверхности (молекул/ $\text{м}^2$ ),  $Z_m$  – максимальное количество молекул

адсорбата, размещающееся на единице поверхности адсорбента слоем в одну молекулу,  $(Z_m - Z)$  – количество свободных мест на единице поверхности адсорбента,  $P$  – равновесное давление адсорбива над адсорбентом (бар),  $\Theta = Z/Z_m$  – степень заполнения поверхности. Отсюда

$$\Theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}. \quad (7.1)$$

Уравнение (7.1) называется *изотермой Лэнгмюра* (рис. 7.2).

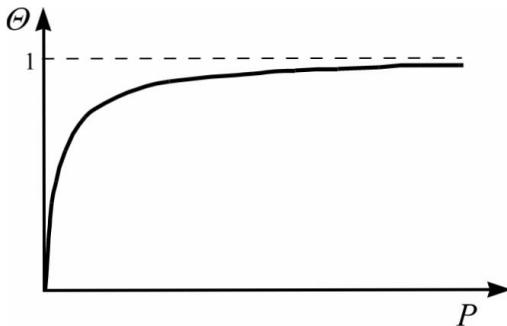


Рис. 7.2. Изотерма Лэнгмюра

Уравнение (7.1), записанное в виде

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{P},$$

удобно для определения величины  $K$  графическим методом.

При  $K \cdot P \gg 1$  значение  $\Theta$  стремится к единице, т. е. к предельной степени заполнения при монослойной адсорбции.

При  $K \cdot P \ll 1$  уравнение (7.1) переходит в *изотерму Генри*:

$$\Theta = K \cdot P.$$

Изотерма Генри описывает адсорбцию на однородной поверхности при малых заполнениях.

### 7.1.2. Изотерма Фрейндлиха

Удачное эмпирическое уравнение для описания адсорбции было предложено Г. М. Фрейндлихом, который заметил, что количество адсорбированного вещества часто возрастает не пропорционально его давлению или концентрации в растворе, а заметно медленнее:

$$\Gamma = K_\phi \cdot P^n,$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции (моль/г),  $P$  – равновесное давление адсорбтива (бар),  $K_\phi$  – константа Фрейндлиха, показатель степени  $n \approx 0,1\text{--}0,7$ .

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные изотермы адсорбции на неоднородной поверхности в области средних заполнений. При обработке экспериментальных данных уравнение Фрейндлиха часто применяют в логарифмической форме

$$\ln \Gamma = \ln K + n \ln P,$$

удобной для определения параметров  $K$  и  $n$  графическим методом.

### 7.1.3. Изотерма БЭТ

Уравнение Брунауэра – Эммета – Теллера (уравнение БЭТ), применимое в случае, когда адсорбция не ограничивается образованием монослоя, было выведено с использованием следующих допущений [3]:

- 1) поверхность энергетически однородна, т. е. энергия взаимодействия «адсорбент – адсорбат» одинакова на любом её участке;
- 2) первые молекулы адсорбтива садятся на поверхность адсорбента, последующие могут садиться как на поверхность адсорбента, формируя первый слой, так и на молекулы адсорбата, формируя второй, третий и т. д. слои (рис. 7.3);
- 3) константы равновесия адсорбции во всех слоях выше первого одинаковы и равны  $1/P^*$ , где  $P^*$  – давление насыщенного пара адсорбтива над плоской поверхностью массивной фазы адсорбата;
- 4) ёмкость монослоя одинакова для всех слоёв;
- 5) когда  $P/P^* = 1$ , адсорбат конденсируется, как обычная жидкость, и число слоёв становится бесконечным.

Кроме того, предполагается, что между слоями существует динамическое равновесие, т. е. в каждом слое числа молекул, испаряющихся и конденсирующихся в любой промежуток времени, равны друг другу.

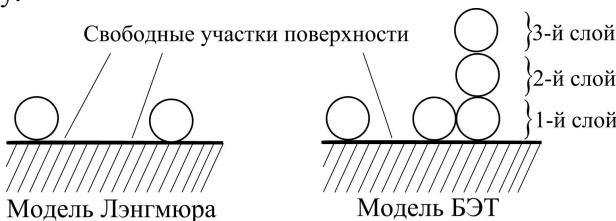


Рис. 7.3. Сравнение моделей Лэнгмюра и БЭТ

Обозначим ёмкость монослоя через  $Z_m$  (молекул/м<sup>2</sup>), долю свободной поверхности – через  $\Theta_0$ , долю поверхности, занятую слоем в 1 молекулу, – через  $\Theta_1$ , в 2 молекулы – через  $\Theta_2$ , в  $i$  молекул – через  $\Theta_i$ . Тогда общее количество адсорбированных на единице поверхности молекул  $Z$  составит:

$$Z = Z_m(\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots + i\Theta_i + \dots). \quad (7.2)$$

Константа равновесия адсорбции для первого слоя  $K_1$  равна

$$K_1 = \frac{\Theta_1}{P \cdot \Theta_0}, \text{ т. е. } \Theta_1 = K_1 P \Theta_0.$$

Учитывая предположение, что для второго и последующих слоёв  $K_i = 1/P^*$  и вводя обозначение  $\beta = P/P^*$ , получаем для второго слоя:

$$K_2 = \frac{\Theta_2}{P \cdot \Theta_1};$$

$$\Theta_2 = K_2 P \Theta_1 = K_1 K_2 P^2 \Theta_0 = K_1 (P^*)^{-1} P^2 \Theta_0 = K_1 (P^*) \Theta_0 \beta^2.$$

Для третьего слоя:

$$K_3 = \frac{\Theta_3}{P \cdot \Theta_2};$$

$$\Theta_3 = K_3 P \Theta_2 = K_1 K_2 K_3 P^3 \Theta_0 = K_1 K_2 K_3 P^3 \Theta_0 = K_1 (P^*) \Theta_0 \beta^3.$$

Для  $i$ -го слоя:

$$\Theta_i = K_1 K_2 \dots K_i P^i \Theta_0 = K_1 (P^*) \Theta_0 \beta^i. \quad (7.3)$$

Подставим теперь полученное выражение (7.3) в (7.2):

$$Z = Z_m K_1 (P^*) \Theta_0 (\beta + 2\beta^2 + \dots + i\beta^i + \dots) = Z_m K_1 (P^*) \Theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i.$$

Обратим внимание, что

$$i\beta^i = \beta \frac{d}{d\beta} (\beta^i).$$

Поэтому

$$Z = Z_m K_1 (P^*) \Theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\beta^i = Z_m K_1 (P^*) \Theta_0 \beta \frac{d}{d\beta} \left[ \sum_{i=1}^{\infty} \beta^i \right].$$

Выражение в квадратных скобках есть бесконечная геометрическая прогрессия, её сумма равна  $\left( \frac{\beta}{1-\beta} \right)$ .

$$Z = Z_m K_1(P^*) \Theta_0 \beta \frac{d}{d\beta} \left( \frac{\beta}{1-\beta} \right) = Z_m K_1(P^*) \Theta_0 \frac{\beta}{(1-\beta)^2}. \quad (7.4)$$

Доля свободной поверхности  $\Theta_0$  равна

$$\Theta_0 = 1 - (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots + \Theta_i + \dots) = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i.$$

Учитывая, что в соответствии с (7.3)  $\Theta_i = K_1(P^*) \Theta_0 \beta^i$ , получаем:

$$\Theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \Theta_i = 1 - K_1(P^*) \Theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} \beta^i = 1 - K_1(P^*) \Theta_0 \frac{\beta}{1-\beta}.$$

Отсюда

$$\Theta_0 = \frac{1-\beta}{1-\beta + K_1(P^*)\beta}.$$

Подставляем найденное значение  $\Theta_0$  в (7.4):

$$Z = Z_m \Theta_0 K_1(P^*) \frac{\beta}{(1-\beta)^2} = \frac{Z_m K_1(P^*) \beta}{(1-\beta)(1-\beta + K_1(P^*)\beta)}.$$

Заменяя введённую для упрощения выкладок величину  $\beta$  на  $P/P^*$ , получаем уравнение изотермы Брунауэра – Эммета – Теллера:

$$\begin{aligned} \frac{Z}{Z_m} &= \Theta = \frac{K_1 P^* \cdot (P/P^*)}{\left[ 1 - (P/P^*) \right] \left[ 1 + (K_1 P^* - 1)(P/P^*) \right]}. \\ \frac{Z}{Z_m} &= \Theta = \frac{K_1 P}{\left[ 1 - (P/P^*) \right] \left[ 1 + (K_1 P - P/P^*) \right]}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

При  $P/P^* \ll 1$  уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмиора:

$$\frac{Z}{Z_m} = \frac{K_1 P}{[1 + K_1 P]}.$$

#### 7.1.4. Применение изотермы адсорбции БЭТ для определения удельной поверхности

Одним из основных приложений адсорбции является определение площади поверхности порошков и пористых материалов.

В качестве адсорбтива часто выбирают азот, аргон или криптон, а при обработке данных используют изотерму БЭТ [2].

Вводя обозначение  $c = K_1 P^*$ , перепишем уравнение (7.5) как

$$\frac{Z}{Z_m} = \frac{X}{X_m} = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{c \cdot (P/P^*)}{\left[1 - (P/P^*)\right] \left[1 + (c-1)(P/P^*)\right]}.$$

Выбор единиц, в которых выражена адсорбция, определяется особенностями конкретного эксперимента.

Отсюда

$$\frac{(P/P^*)}{\Gamma \left(1 - (P/P^*)\right)} = \frac{1}{\Gamma_m c} + \left(\frac{c-1}{\Gamma_m c}\right) \cdot \frac{P}{P^*}, \quad (7.6)$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma_m$  – адсорбция и ёмкость монослоя, выраженные в молях адсорбата на грамм адсорбента. Построив график зависимости

$\frac{(P/P^*)}{\Gamma \left(1 - (P/P^*)\right)}$  от  $\frac{P}{P^*}$ , можно найти значения  $c$  и  $\Gamma_m$ .

Площадь поверхности одного грамма адсорбента называют его удельной поверхностью  $A_{y\partial}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ). Она может быть найдена, если известна ёмкость монослоя  $\Gamma_m$  и площадь «посадочной площадки»  $a$  одной молекулы адсорбата:

$$A_{y\partial} = (\Gamma_m \cdot N_A) \cdot a.$$

Предполагается, что в монослоиной плёнке молекулы упакованы плотнейшим образом (рис. 7.4).

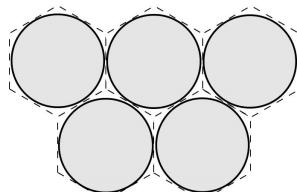


Рис. 7.4. Молекулы адсорбата на поверхности

Если адсорбция выражена в граммах адсорбата на грамм адсорбента, то его удельная поверхность

$$A_{y\partial} = \frac{X_m}{M} N_A a. \quad (7.7)$$

Площадь «посадочной площадки» молекулы на поверхности адсорбента можно рассчитать, исходя из плотности адсорбтива в жидким состоянии. Например, для молекулы азота

$$a = f \left( \frac{M}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} = 16,2 \times 10^{-20} \text{ м}^2, \quad (7.8)$$

где  $\rho = 808 \text{ кг/м}^3$  – плотность жидкого азота при 78 К,  $f$  – фактор упаковки, который принят равным 1,091 (рис.7.4).

### 7.1.5. Уравнение Дубинина – Астахова

Уравнения Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха можно использовать для описания адсорбции на крупнопористых сорбентах, когда диаметр пор намного больше размера молекул адсорбата. Если размер микропор соизмерим с размерами адсорбируемых молекул, происходит объёмное заполнение адсорбционного пространства. При этом имеет место одновременное взаимодействие адсорбированных молекул, как между собой, так и с поверхностью сорбента. Математическое описание объёмного заполнения микропор было предложено М. М. Дубининым и В. А. Астаховым [4, 8]:

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_m - \left( \frac{RT}{E_{ad}^{xap}} \right)^n \cdot \left[ \ln \left( \frac{C_m}{C} \right) \right]^n.$$

Здесь  $C$  – равновесная концентрация адсорбтива,  $C_m$  – концентрация адсорбтива в насыщенном растворе (моль/л),  $E_{ad}^{xap}$  – характеристическая энергия адсорбции (Дж/моль),  $n$  – целое число от 1 до 6, его значение определяется особенностями пористой структуры адсорбента. Уравнение Дубинина – Астахова позволяет графически определять значения  $\Gamma_m$  и  $E_{ad}^{xap}$ :

Если принять, что плотность адсорбата в микропорах равна плотности конденсированной (жидкой или твердой) фазы адсорбтива, то найденное значение  $\Gamma_m$  позволяет сделать оценку объёма микропор  $V_0$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ):

$$V_0 = \frac{\Gamma_m \cdot M}{\rho} = \frac{X_m}{\rho},$$

где  $\rho$  – плотность конденсированной фазы адсорбтива ( $\text{г}/\text{см}^3$ ).

Следует отметить, что в микропорах могут адсорбироваться только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор

или равны им (ситовой эффект), поэтому микропористые адсорбенты с узким распределением пор по размерам называют молекулярными ситами. Наиболее известными, но не единственными представителями этой группы адсорбентов являются цеолиты.

### 7.1.6. Анализ изотерм адсорбции веществ из растворов

Для анализа изотерм адсорбции веществ из растворов чаще всего используют уравнения Фрейндлиха, Ленгмюра или Дубинина – Астахова, а для анализа линейных изотерм – уравнение Генри. При этом в этих уравнениях давление паров адсорбтива в газовой фазе заменяют на концентрацию адсорбтива в растворе.

Уравнения Генри и Френдлиха записывают в виде  $\Gamma = K_H \cdot C$  и  $\Gamma = K_\phi \cdot C^n$  соответственно, где  $\Gamma$  – величина адсорбции (моль/г),  $C$  – равновесная концентрация (моль/л),  $K_H$  – константа Генри и  $K_\phi$  – константа Фрейндлиха.

При изучении адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра используют в форме

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_L C}{1 + K_L C},$$

где  $K_L$  – константа равновесия (константа Ленгмюра). Линейная форма уравнения Ленгмюра удобна для анализа экспериментальных изотерм адсорбции:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{K_L \cdot \Gamma_m} \cdot \frac{1}{C}.$$

Используя полученные значения  $\Gamma_m$  и  $K_L$ , можно вычислить максимальный объём  $V_0$  адсорбированного вещества в расчёте на единицу массы сорбента и площадь  $\sigma$ , которую занимает на поверхности одна молекула адсорбата:

$$V_0 = \frac{\Gamma_m \cdot M}{\rho},$$

$$\sigma = \frac{A_{y\partial}}{\Gamma_m \cdot N_A},$$

где  $\rho$  – плотность конденсированной фазы адсорбтива,  $A_{y\partial}$  – удельная поверхность сорбента.

## **7.2. Лабораторные работы**

### **7.2.1. Работа А-1. Изучение адсорбции ароматических соединений из водных растворов на активированных углях. (УФ-спектроскопия)**

*Все работы с растворами ароматических соединений проводить в вытяжном шкафу при включённой вентиляции. Пользоваться резиновыми перчатками.*

Ароматические соединения широко применяются в промышленности для получения полимеров, красок, лекарств, трансформаторных масел, но при производстве и использовании они могут попадать в воду. Основным способом её очистки является адсорбция ароматических соединений на активных углях [5].

Содержание ароматического соединения в исходных растворах и растворах после адсорбции обычно определяется фотометрически в области 260–280 нм, где наблюдается поглощение, характерное для ароматического кольца. Оптимальный выбор рабочих длин волн для конкретного исследуемого вещества можно сделать в ходе выполнения работы, используя сканирующий УФ-спектрофотометр.

Цель работы – получить изотермы адсорбции 2,4-дихлорбензойной кислоты (2,4-ДХБК) на углеродном адсорбенте и проанализировать их, используя уравнения Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Астахова.

#### **Экспериментальная часть**

##### *Необходимое оборудование и материалы*

- мерные колбы на 100 мл – 10 шт.;
- конические колбы на 50 мл со стеклянными пробками – 10 шт.;
- лабораторный стакан на 250 мл – 1 шт.;
- стеклянная воронка – 1 шт.;
- бумажный фильтр «белая лента» – 10 шт.;
- пипетка на 25 мл с делениями – 1 шт.;
- лабораторный шейкер ПЭ-0034 (или иной);
- аналитические весы с разрешением 0,1 мг;
- УФ-спектрофотометр;
- кварцевые кюветы толщиной 1,0 см с крышечками – 2 шт.;
- сорбент: активный уголь марки АГ-2000 (или иной по выбору преподавателя);

- насыщенный раствор 2,4-дихлорбензойной кислоты (2,4-ДХБК) в мерной колбе – 1 л;
- хромовая смесь;
- дистиллированная вода;
- герметизирующая плёнка Parafilm;
- бумажные салфетки;
- специальная ёмкость с этикеткой «Слив органики»;
- резиновые перчатки.

#### *Порядок подготовки к выполнению работы*

Перед выполнением лабораторной работы необходимо убедиться, что вся лабораторная посуды чистая. Если присутствуют загрязнения, её следует промыть хромовой смесью, затем многократно ополоснуть дистиллированной водой и высушить.

Пометить цифрами от 1 до 10 мерные колбы на 100 мл и конические колбы на 50 мл с пробками. В десяти мерных колбах на 100 мл приготовить рабочие водные растворы 2,4-ДХБК (или другого ароматического соединения по выбору преподавателя) путём разбавления его насыщенного раствора с концентрацией 0,002 моль/л (при 20 °C) в следующих пропорциях:

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объём насыщенного раствора 2,4-ДХБК, мл	100	80	75	67	50	33	25	20	9	5
Объём дистиллированной воды, мл	0	20	25	33	50	67	75	80	91	95

Рассчитать концентрацию полученных растворов.

Проверить работоспособность приборов: УФ-спектрофотометра, шейкера и аналитических весов.

#### *Порядок выполнения работы*

1. В каждую из 10 конических колб на 50 мл поместить навеску сорбента массой 0,006 г и прилить по 60 мл ранее приготовленных водных растворов 2,4-ДХБК разной концентрации (налить почти до пробки). Колбы закрыть стеклянными пробками и герметизировать лентой Parafilm.

2. Колбы установить на шейкер и закрепить с помощью держателей. Включить шейкер для равномерного встряхивания растворов

с адсорбентом при комнатной температуре. Длительность процесса адсорбции для достижения равновесных условий составляет 2 часа.

3. Установить в спектрофотометр кювету с дистиллированной водой. Выполнить запись базовой линии, как указано в руководстве по работе со спектрофотометром (см. разд. 4, приложение 4.2).

4. Записать спектры поглощения всех исходных растворов с известной концентрацией 2,4-ДХБК. Измерения проводить, начиная с менее концентрированных растворов 2,4-ДХБК.

5. Выбрать рабочую длину волны. Рекомендуемое значение рабочей длины волны 272 нм. Определить оптическую плотность исходных растворов с известной концентрацией 2,4-ДХБК.

6. Проверить выполнение закона Бугера – Ламберта – Бера: построить график в координатах «оптическая плотность – концентрация раствора 2,4-ДХБК». График должен содержать точку с координатами (0;0). Определить коэффициент экстинкции 2,4-ДХБК на выбранной длине волны.

7. Подготовить таблицу 7.1. Сделать заготовку для расчёта адсорбции  $\Gamma$  в единицах (моль 2,4-ДХБК) / (г адсорбента) в программе Origin.

8. Через 2 часа отключить шейкер и отфильтровать углеродный сорбент.

9. Определить оптическую плотность растворов на рабочей длине волны после адсорбции с помощью УФ-спектрофотометра. Измерения проводить, начиная с менее концентрированных растворов 2,4-ДХБК.

10. После выполнения экспериментов все растворы слить в специальную ёмкость с этикеткой «Слив органики» и лабораторную посуду хорошо промыть хромовой смесь и многократно ополоснуть дистиллированной водой.

### *Обработка данных*

Определить равновесную концентрацию 2,4-ДХБК ( $C_{\text{равн}}$ ) в растворах после адсорбции с помощью калибровочного графика и известного коэффициента экстинкции. Количество адсорбированного вещества, отнесённое к массе угля (моль/г), рассчитать как

$$\Gamma = \frac{\Delta C \times V}{m},$$

где  $\Delta C$  – разность исходной концентрации раствора 2,4-ДХБК  $C_{\text{исх}}$  и концентрации раствора после адсорбции  $C_{\text{равн}}$  (моль/л),  $V$  – объём раствора (л),  $m$  – масса адсорбента (г).

Построить экспериментальную изотерму адсорбции в координатах «адсорбция  $\Gamma$  – равновесная концентрация  $C_{\text{равн}}$ », а также в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Проанализировать приемлемость моделей для описания адсорбции 2,4-ДХБК на активном угле из водных растворов, учитывая значение коэффициента детерминации  $R^2$  (см. раздел 9).

#### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название, марку и известные характеристики сорбента;
- название адсорбируемого вещества (адсорбтива);
- первичные данные (расчёт концентраций растворов 2,4-ДХБК);
- результаты измерения оптической плотности (табл. 7.1);
- график для проверки закона БЛБ и определения коэффициентов экстинкции 2,4-ДХБК на выбранной длине волны;
- экспериментальную изотерму адсорбции (график зависимости  $\Gamma$  от  $C_{\text{равн}}$ );
- значения равновесной концентрации  $C_{\text{равн.}}$ , максимальной адсорбции  $\Gamma_{\text{max}}$ , константы равновесия, размер «посадочной площадки» и другие параметры, указанные в табл. 7.2;
- графики в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха;
- вывод о том, какое уравнение наилучшим образом описывает адсорбцию 2,4-ДХБК из водных растворов на активном угле.
- в расширенном варианте работы для описания данных могут использоваться уравнения Дубинина – Астахова.

*Таблица 7.1*

#### **Результаты измерения оптической плотности растворов 2,4-ДХБК до и после адсорбции**

Исходная концентрация раствора	Оптическая плотность, $\lambda = 272$ нм		Концентрация после адсорбции
	до адсорбции	после адсорбции	

Таблица 7.2

**Параметры уравнений Генри, Фрейндлиха  
и Ленгмюра, определённые графически**

Уравнение	Параметр	Значение с указанием единиц измерений
Генри	$K_H$	
	$R^2$	
Ленгмюра	$\Gamma_{max}$	
	$V_0$	
	$K_L$	
	$R^2$	
	$K_\phi$	
Фрейндлиха	$1/n$	
	$R^2$	

**7.2.2. Работа А-2. Изучение адсорбции органических кислот из водных растворов на твёрдом адсорбенте (титрование)**

В работе изучается адсорбция уксусной кислоты (или иной органической кислоты) из её водного раствора на поверхности силикагеля или активированного угля. Предполагается, что адсорбция достаточно велика и вызывает заметное изменение концентрации кислоты в растворе. Изотерму адсорбции Ленгмюра (7.1), которая используется при обработке данных, можно переписать в виде

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{KX_m} \cdot \frac{1}{C_{равн}},$$

где  $X$  и  $X_m$  – адсорбция и максимальная адсорбция в граммах адсорбата на грамм адсорбента,  $C_{равн}$  – равновесная концентрация кислоты в растворе в моль/л.

Построив зависимость  $1/X$  от  $1/C_{равн}$ , можно найти максимальную адсорбцию  $X_m$  и константу равновесия  $K$ . Зная максимальную адсорбцию  $X_m$  можно найти удельную поверхность адсорбента  $A_{y\partial}$ .

Цель работы – получение изотермы адсорбции уксусной кислоты на твёрдом адсорбенте (силикагель, активированный уголь). Расчёт константы равновесия  $K$  и удельной поверхности адсорбента  $A_{y\partial}$ .

## **Экспериментальная часть**

### *Необходимое оборудование и материалы*

- мерные колбы: на 200 мл – 6 шт., на 100 мл – 6 шт.;
- бюретка для титрования;
- 0,1 М раствор NaOH для титрования;
- уксусная кислота;
- твёрдый адсорбент ( $\text{SiO}_2$  или активированный уголь).

### *Порядок выполнения работы*

1. Приготовить в мерных колбах на 200 мл шесть рабочих растворов уксусной кислоты с концентрациями 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 и 0,4 моль/л.
2. Уточнить концентрации приготовленных растворов титрованием NaOH (индикатор – фенолфталеин). Рекомендуемые объёмы проб, отбираемых для титрования шести растворов, указанных в п. 1, составляют 25, 25, 10, 5, 5, 5 мл соответственно.
3. Заполнить шесть мерных колб на 100 мл рабочими растворами уксусной кислоты.
4. Внести в каждую колбу приблизительно по 1 г адсорбента.
5. Встряхивать колбы с интервалом 1–2 мин в течение примерно 30 минут, затем дать отстояться.
6. Профильтровать суспензии, фильтраты оттитровать и определить остаточную (равновесную) концентрацию кислоты в растворах  $C_{\text{равн}}$ . Полученные данные занести в табл. 7.3.

### *Обработка полученных данных*

Найти убыль концентрации кислоты в растворах в моль/л

$$\Delta C = C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}.$$

Рассчитать величину адсорбции  $X$  в (г кислоты / г адсорбента). Данные занести в табл. 7.4. Для расчёта константы равновесия используется уравнение Ленгмюра.

В расширенном варианте работы для описания данных могут использоваться уравнения Дубинина – Астахова.

Таблица 7.3

**Данные, полученные в ходе титрования**

№	$V_{\text{пробы}}$	$V_{\text{р-ра NaOH, пошедший на титрование, мл}}$		Концентрация к-ты в растворах до и после адсорбции, моль/л		Масса адсорбента $m$ , г
		исходного раствора	раствора после адсорбции	в исходном растворе, $C_{\text{исх}}$	после адсорбции, $C_{\text{равн}}$	
1	25					
2	25					
3	10					
4	5					
5	5					
6	5					

Таблица 7.4

**Последовательность обработки полученных данных**

№	$\Delta C$ , моль/л	$X$ ,	$1/X$	$\Theta$	$1/\Theta$	$C_{\text{равн}}$ моль/л	$1/C_{\text{равн}}$
1							
2							
3							
4							
5							
6							

Построить зависимость обратной величины адсорбции от обратной концентрации кислоты ( $1/X$  от  $1/C_{\text{равн}}$ ). Из графика определить  $X_m$ , рассчитать максимальную ёмкость монослоя  $Z_m$ . Найти константу равновесия  $K$ . Построить график зависимости  $\Theta$  от  $C_{\text{равн}}$ .

Считая посадочную площадку молекулы уксусной кислоты равной  $1/3 \text{ нм}^2$ , рассчитать удельную поверхность адсорбента.

**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- найденные значения  $Z_m$ , константы равновесия  $K$  и удельной поверхности адсорбента;

- название, марку и известные характеристики адсорбента;
- название кислоты, с которой работали;
- данные, полученные в ходе титрования (табл. 7.3);
- последовательность обработки полученных данных (табл. 7.4);
- график зависимости обратной величины адсорбции от обратной концентрации кислоты.

### **7.2.3. Работа А-3. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте**

Для изучения адсорбции паров воды используют серию идентичных образцов и набор эксикаторов, в каждом из которых находится насыщенный раствор соли и поддерживается определённое давление паров воды (табл. 7.6). Образцы на несколько дней помещают в эксикаторы, а затем определяют величину адсорбции исходя из изменения массы образца.

Эта методика позволяет снять как адсорбционную, так и десорбционную ветви изотермы. Для получения адсорбционной ветви берётся хорошо высушенный образец, для десорбционной – насыщенный водой. Сравнение адсорбционной и десорбционной ветвей позволяет определить область капиллярно-конденсационного гистерезиса.

*Цель работы – получить изотермы полимолекулярной адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте и оценить удельную поверхность адсорбента.*

#### **Экспериментальная часть**

##### *Необходимое оборудование и материалы*

- эксикаторы (7 шт.);
- пробирки Эппendorфа (13 шт.);
- набор неорганических солей;
- сушильный шкаф;
- аналитические весы;
- пористый адсорбент (уголь, силикагель и т. д.);
- дистиллированная вода.

Итогом работы может являться:

- а) получение десорбционной ветви изотермы (используют 7 пробирок; выполняют операции 1–5, 7–9, 11–15);
- б) получение адсорбционной и десорбционной ветвей (используют 13 пробирок; выполняют операции 1–15).

## *Порядок выполнения работы*

1. Прокалить образец твёрдого адсорбента (активированный уголь, силикагель, оксид алюминия) в сушильном шкафу при температуре 200–250 °С в течение 2–3 часов.
2. Подготовить семь эксикаторов: шесть – с насыщенными растворами солей, обеспечивающими относительную влажность в диапазоне 5–90 %, и один эксикатор с дистиллированной водой.
3. Взвесить на аналитических весах пробирки Эппендорфа (далее – пробирки). Маркировать пробирки. Рекомендуемые варианты маркировки показаны в табл. 7.5. Результаты взвешивания занести в табл. 7.8 и 7.9.
4. Прокалённый сорбент через воронку засыпать в пробирки. Заполнить сорбентом ≈ 2/3 объёма пробирки и закрывать сразу после заполнения. Охладить адсорбент до комнатной температуры.
5. Взвесить пробирки с образцами, полученные результаты занести в табл. 7.8 и 7.9.
6. Успех или неудача работы зависят от аккуратности выполнения следующих операций. Пробирки адсорбционной серии (6 шт.) поочерёдно открыть и поместить в эксикаторы с насыщенными растворами солей. При охлаждении в пробирках понижается давление, поэтому открывать их следует осторожно. Постучать пальцем по колпачку, убедиться, что на колпачке нет частичек сорбента, открывать очень медленно, иначе образец частично вылетит из пробирки и навеску придётся брать снова.
7. Пробирки десорбционной серии (7 шт.) поочередно осторожно открыть и поместить в эксикатор с дистиллированной водой.
8. Оставить образцы на неделю в защищённом от перепадов температуры месте.
9. Поочерёдно открыть эксикаторы, сразу после открывания очередного эксикатора закрывать находящиеся в нём пробирки. Взвесить все пробирки, результаты занести в табл. 7.8 и 7.9.
10. После взвешивания пробирок адсорбционной серии нужно вновь их открыть и поместить в те же эксикаторы.
11. Пробирки десорбционной серии после взвешивания открыть и поместить в эксикаторы с насыщенными растворами солей. При этом в первом эксикаторе должны оказаться пробирки СА-1 и СД-1,

во втором – пробирки СА-2 и СД-2 и т. д. Важно не перепутать пробирки, поэтому ещё раз обратите внимание на маркировку – она должны быть нанесена крупно и чётко.

12. Оставить эксикаторы с образцами ещё на неделю. Через неделю открыть эксикаторы, закрыть пробирки и взвесить их.

Повторное взвешивание образцов адсорбционной серии необходимо для корректного сопоставления с данными десорбционной серии. Иначе данные этих серий с большой вероятностью будут относиться к различным температурам, поскольку термостатирование эксикаторов не используется для упрощения методики и опыт делается при комнатной температуре.

13. По изменению массы рассчитать адсорбцию  $X$  (грамм воды на грамм адсорбента) и  $\Gamma$  (моль воды на грамм адсорбента). Построить кривые зависимости адсорбции, выраженной в этих единицах, от относительной влажности. Адсорбционную и десорбционную ветви изотермы нужно построить на одном графике.

14. Определить область, соответствующую капиллярно-конденсационному гистерезису.

15. Исходя из плотности жидкой воды, по формулам (7.6)–(7.8) рассчитать посадочную площадку молекулы воды. Аппроксимировать десорбционную ветвь изотермы уравнением БЭТ и оценить удельную поверхность адсорбента.

Таблица 7.5

**Рекомендуемые варианты маркировки образцов**

Маркировка	Расшифровка
СА-1	Силикагель – Адсорбция – эксикатор 1
СА-2	Силикагель – Адсорбция – эксикатор 2
...	...
СД-1	Силикагель – Десорбция – эксикатор 1
...	...
УА-1	Уголь – Адсорбция – эксикатор 1
УА-2	Уголь – Адсорбция – эксикатор 2
...	...
УД-1	Уголь – Десорбция – эксикатор 1
...	...

Таблица 7.6

**Относительная влажность над насыщенными  
водными растворами солей**

Соль	$P/P^*$ при 25 °C	Соль	$P/P^*$ при 25 °C
LiBr*2H <sub>2</sub> O	0,069	NaClO <sub>3</sub>	0,75
ZnBr <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,08	NaNO <sub>3</sub>	0,755
ZnCl <sub>2</sub>	0,10	NaCl	0,754
LiCl*H <sub>2</sub> O	0,11 – 0,15	NaOAc*3H <sub>2</sub> O	0,76
CaBr <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	0,176	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,76
LiI*3H <sub>2</sub> O	0,194	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *5H <sub>2</sub> O	0,78
KOAc	0,20	NH <sub>4</sub> Cl	0,793
CaCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	0,31	KBr	0,819
MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	0,329	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,81
NaI*2H <sub>2</sub> O	0,397	KCl	0,84
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,42	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	0,85
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,435	KHSO <sub>4</sub>	0,86
KNO <sub>2</sub>	0,45	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,88
KSCN	0,47	ZnSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	0,90
NaHSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	0,52	BaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,904
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,52	CsI	0,914
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	0,538	KNO <sub>3</sub>	0,932
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	0,536	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> *7H <sub>2</sub> O	0,95
NaBr*2H <sub>2</sub> O	0,58	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> *12H <sub>2</sub> O	0,95
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,65 – 0,67	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,974
KI	0,698	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,98
SrCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	0,719	CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	0,98

Таблица 7.7

**Удельная поверхность некоторых пористых тел**

Наименование	$A_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г
Силикагели SiO <sub>2</sub>	5–800
Активированные угли	300–1500
Супермикропористые углеродные наноструктурированные материалы (СУНМ)	до 2500
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20–500



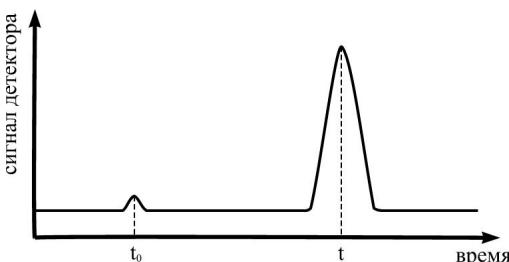
**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название, марку и известные характеристики адсорбента;
- данные, полученные в ходе выполнения работы (табл. 7.8 и 7.9);
  - кривые зависимости адсорбции  $X$  (г/г) и  $\Gamma$  (моль/г) от относительной влажности и комментарии, касающиеся вида адсорбционной и десорбционной кривых;
  - результаты аппроксимации десорбционной ветви изотермы уравнением БЭТ и найденное значение удельной поверхности адсорбента.

#### **7.2.4. Работа А-4. Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом**

Газовая хроматография – быстрый, точный и высокочувствительный метод, широко используемый в самых разнообразных областях физической химии [6]. В данной работе он применяется для определения теплоты адсорбции.

Рассмотрим типичный вид хроматограммы (рис. 7.5).



*Рис. 7.5. Типичный вид хроматограммы*

Момент ввода пробы в колонку принят за ноль отсчёта,  $t_0$  – время выхода из колонки несорбирующегося газа,  $t$  – время выхода исследуемого вещества. Время, протекающее с момента ввода пробы в колонку до момента появления максимума пика какого-либо из компонентов, называемое *временем удерживания*, является важной характеристикой вещества при хроматографическом анализе. Время удерживания несорбирующегося газа  $t_0$  равно времени прохождения через колонку порции газа-носителя. Оно зависит

только от объёмной скорости газа-носителя  $u$  и свободного объёма в колонке  $V$ :

$$t_0 = \frac{V}{u}.$$

Время  $t$  больше времени  $t_0$ , так как движение исследуемого вещества тормозится его адсорбцией. Рассмотрим процесс продвижения фракции исследуемого вещества по хроматографической колонке. Будем считать, что молекулы, находящиеся в газовой фазе и адсорбированном слое, достаточно быстро обмениваются между собой.



Рис. 7.6. Вещество в газовой фазе и вещество в адсорбированном слое находятся в равновесии и передвигаются по колонке как единая зона или фракция.  $u$  – объёмная скорость газа-носителя

На рис. 7.6 схематично изображены подвижная (газовая) фаза и неподвижная фаза (адсорбент, например, порапак Q). Примем два допущения:

- 1) находясь в адсорбированном состоянии на поверхности неподвижной фазы, молекулы исследуемого вещества не передвигаются вдоль колонки;
- 2) находясь в газовой фазе, они перемещаются со скоростью газа-носителя.

Время удерживания  $t$ , за которое молекула исследуемого вещества проходит хроматографическую колонку, складывается из времени её пребывания в подвижной газовой фазе  $\tau_g$  и неподвижной фазе  $\tau_h$ :

$$t = \tau_g + \tau_h.$$

Понятно, что время  $\tau_r$  при справедливости допущения 2 равно времени удерживания газа-носителя  $t_0$ . Вычтя время удерживания газа-носителя из времени удерживания исследуемого вещества, получаем *исправленное время удерживания*  $t_R$ , которое совпадает со временем пребывания молекул вещества в неподвижной фазе:

$$t - \tau_r = \tau_h + \tau_r - \tau_r = \tau_h = t_R.$$

Вероятность того, что молекула исследуемого вещества находится в газовой фазе, равна

$$W_r = \frac{\tau_r}{\tau_r + \tau_h} = \frac{1}{1 + \tau_h / \tau_r},$$

с другой стороны,

$$W_r = \frac{N_r}{N_r + N_h} = \frac{1}{1 + N_h / N_r},$$

где  $N_r$  и  $N_h$  – число молекул исследуемого вещества в газовой и неподвижной фазах соответственно. Таким образом,

$$\frac{\tau_h}{\tau_r} = \frac{t_R}{t_0} = \frac{N_h}{N_r} = K_N.$$

Мы учли, что  $\tau_h = t_R$ ,  $\tau_r = t_0$ , а отношение  $N_h / N_r$  равно константе равновесия  $K_N$ .

Поскольку температурная зависимость времени удерживания несорбирующегося газа невелика и определяется только его расширением при росте температуры, можно считать  $t_0$  приблизительно постоянной величиной. В таком случае получается, что, исследуя температурную зависимость исправленного времени удерживания, можно найти тепловой эффект адсорбции:

$$\ln(t_R) = \ln(t_0) + \ln(K_N) = \ln(t_0) - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Величина  $\Delta H^\circ$  находится по наклону прямой, построенной в координатах  $\ln(t_R) - 1000/T$ .

Для более точных расчётов следует учитывать несколько поправок. Формула для расчёта истинного удерживаемого объёма  $v_R$  выглядит следующим образом:

$$v_R = t_R u_{out} f_1 f_2 f_3 = t_R u_{out} \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_{in}/P_{out})^2 - 1}{(P_{in}/P_{out})^3 - 1} \cdot \frac{T_{col}}{T_{room}} \cdot \frac{P_{out} - P_{H_2O}}{P_{out}}.$$

Поправка  $f_1$  учитывает разницу давлений на входе и выходе колонки ( $P_{in}$  и  $P_{out}$ ), поправка  $f_2$  учитывает различие температур колонки и измерителя расхода газа, поправку  $f_3$  нужно вводить, если для измерения расхода газа используется мыльно-плёночный измеритель. Эти поправки в большей степени влияют на измеренные значения энтропии адсорбции и в меньшей степени – на значение энталпии адсорбции.

Цель работы – определить теплоту адсорбции исследуемого вещества на адсорбенте порапак Q (или ином).

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- газовый хроматограф с детектором по теплопроводности и хроматографической колонкой с адсорбентом (порапак Q или иной);
- шестипортовый кран-дозатор для ввода пробы;
- мыльно-плёночный измеритель расхода газа;
- баллон с гелием для обеспечения работы хроматографа;
- система сбора данных на основе персонального компьютера.
- набор исследуемых веществ, например, спиртов  $C_2-C_4$ .

#### *Устройство установки*

Основной частью установки является хроматограф с установленной колонкой, заполненной полисорбом-1 или иным адсорбентом.

Если ввод пробы паров исследуемого вещества производится краном-дозатором, то дополнительно нужно собрать приспособление, схема которого показана на рис. 7.7. Оно состоит из регулятора расхода (2), на который от газового баллона (1) подаётся гелий, сатуратора (3) заполненного исследуемым веществом, шестипортового крана (4) с дозирующей петлёй (5) и соединительных линий.

В исходном положении («отбор пробы») дозирующая петля заполняется парами исследуемой жидкости. При повороте крана на  $60^\circ$  дозирующая петля оказывается включённой в линию газоносителя хроматографа («ввод пробы»), и её содержимое поступает на колонку. Чтобы зарегистрировать время удерживания несорбирующегося газа, нужно иногда размыкать линию между регулятором расхода и сатуратором и впускать в сатуратор немного воздуха, который выдувается из раствора достаточно медленно.

Система хроматографического анализа выполнена на базе модифицированного хроматографа «ЛХМ-8мд». Управление хроматографом производится вручную, а запись и обработка хроматограммы осуществляется с помощью ПК.

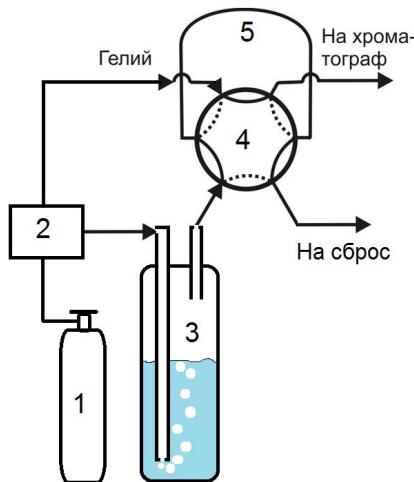


Рис. 7.7. Приспособление для ввода пробы краном-дозатором

Система сбора данных работает под управлением компьютерной программы Himlab-3. С её работой можно познакомиться, просмотрев видеофильм, имеющийся на компьютере, который входит в состав установки.

#### *Включение установки*

*(включение и выключение установки выполняет лаборант)*

Открыть баллон с гелием, установить давление 4 атм. Мыльно-плёночным измерителем проверить наличие расхода газа через колонки.

Включить сетевой тумблер под крышкой основного аналитического блока. Установить температуру испарителя 125 °C и требуемую температуру колонок (не выше 210 °C). Установить ток детектора 100 ма. Через 15 минут установить расход газа-носителя 30 мл/мин;

Включить компьютер и два блока связи с хроматографом. Открыть программу Himlab с рабочего стола. Задать: «Период» – 25, «Кран» – 0, через 15 мин установить «Ноль».

Студенты начинают работу, когда установка уже включена.

### *Начало опыта*

1. Установить положение нулевой линии при регистрации хроматограммы. Для этого нажать мышкой кнопку «Ноль», появится окно, имитирующее шкалу стрелочного прибора и стрелку. Ручками «Грубо» и «Точно» на блоке управления вывести стрелку приблизительно в среднее положение. Чтобы хроматограмма правильно регистрировалась и обрабатывалась, достаточно, чтобы стрелка была в пределах шкалы. Закрыть окно. После нажатия кнопки «Пол» (получить), можно посмотреть заданное значение.

2. Поставить шестипортовый кран в положение «Отбор пробы» не менее чем на 30 с.

3. В окне программы нажать кнопку «Анализ». Символ кнопки на экране начнёт пульсировать.

4. Быстрым движением перевести шестипортовый кран в положение «Ввод» и одновременно нажать кнопку начала записи хроматограммы (чёрная кнопка на отдельном маленьком блоке – сиреневой коробочке). Начинается запись хроматограммы. Пик со временем удерживания 10–15 с отвечает выходу несорбирующейся газа ( $t_0$ ), второй пик – это вода, которая обычно присутствует в спиртах, третий пик – спирт.

5. Через 30 с быстрым движением перевести щестиходовой кран в положение «Отбор пробы».

5. Для остановки записи хроматограммы нажать кнопку «Стоп».

6. После остановки происходит автоматическая обработка хроматограммы, появляются три колонки цифр: номер пика, время удерживания и площадь пика. Записать время удерживания спирта и  $t_0$ .

7. Повторить опыт при заданной температуре три раза.

8. Изменить температуру колонок, через 10 мин установить расход газа через колонки 30 мл/мин, установить «Ноль» и проделать опыт при выбранной температуре.

9. Провести опыты при 3–5 температурах.

### *Обработка результатов*

Полученные данные занести в табл. 7.10.

Таблица 7.10

**Данные для расчёта стандартной энталпии адсорбции**

$T, K$	$1000/T$	$t$	$t_R$	$\ln(t_R)$

По данным табл. 7.10 построить график зависимости  $\ln(t_R)$  от  $1000/T$  и найти стандартную энталпию адсорбции.

**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- найденное значение стандартной энталпии адсорбции;
- название исследуемого вещества и адсорбента;
- условия проведения измерений, первичные данные в виде таблицы 7.10;
- график зависимости  $\ln(t_R)$  от  $1000/T$ .

**7.2.5. Работа А-5. Определение площади удельной поверхности пористых материалов методом БЭТ**

Газовая адсорбционная порометрия – один из основных методов изучения пористой структуры адсорбентов и катализаторов [7]. Среди их различных характеристик наиболее часто требуется определить удельную поверхность  $A_{y\sigma}$  ( $m^2/g$ ), т. е. площадь поверхности одного грамма адсорбента. Для этого регистрируют изотермы адсорбции какого-либо инертного газа, обычно азота, аргона или криптона. Наибольшее распространение в мировой практике получили измерения изотерм адсорбции молекулярного азота при 77,4 К (т. е. при температуре кипения  $N_2$  при давлении 1 бар.). Это связано с повсеместной доступностью жидкого азота в крупных городах. С физико-химической точки зрения более инертным, а значит релевантным данному методу, газом является аргон. Однако тройная точка Ar лежит выше температуры кипения  $N_2$ , что в некоторых случаях приводит к его замерзанию в порах исследуемых материалов. Поэтому измерение изотерм адсорбции аргона при 77,4 К, хотя и используется в практике, может давать менее точные результаты.

Для получения изотерм адсорбции азота применяют метод тепловой десорбции, в котором измеряют количество газа, десорбиру-

ящегося с поверхности при быстром нагреве. Проводя серию экспериментов при нескольких давлениях можно получить набор точек «количество десорбированного газа» – «парциальное давление адсорбтива», достаточно точно соответствующих реальной изотерме адсорбции.

При обработке полученных данных с целью определения удельной поверхности образца обычно используют модель полимолекулярной адсорбции и уравнение БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера)

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{K_1 P}{(1 - K_i P) \cdot (1 + K_1 P - K_i P)}.$$

Это уравнение внешне похоже на уравнение Ленгмюра

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{K_1 P}{(1 + K_1 P)},$$

в которое в двух местах добавлено слагаемое  $(-K_i P)$ . Здесь  $\Gamma$  и  $\Gamma_m$  – адсорбция и ёмкость монослоя, выраженные в молях адсорбата на грамм адсорбента,  $K_1$  – константа равновесия адсорбции для первого слоя,  $K_i$  – константа равновесия адсорбции для второго и последующих слоёв,  $P$  – давление паров адсорбтива (в данной работе адсорбтивом является азот). Вывод уравнения БЭТ приведён в разделе 7.1.3.

Поскольку при выводе уравнения БЭТ предполагалось, что  $K_i = 1/P^*$ , где  $P^*$  – давление насыщенных паров адсорбтива над плоской поверхностью жидкой фазы адсорбата при температуре адсорбции, то можно написать, что

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{K_1 P^* \cdot (P/P^*)}{\left[1 - (P/P^*)\right] \left[1 + (K_1 P^* - 1)(P/P^*)\right]}.$$

Вводя константу БЭТ  $c = K_1/K_i = K_1 P^*$  и параметр  $h = K_i P = P/P^*$ , получаем

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{c \cdot h}{[1 - h][1 + (c - 1)h]}.$$

Если адсорбция азота проводится из смеси с гелием при общем давлении 1 атм., то  $h$  – это доля  $N_2$  в этой смеси. Данное уравнение можно рассматривать, как зависимость  $\Gamma$  от  $h$ . Для определения параметров  $c$  и  $\Gamma_m$ , используют линейную аппроксимацию, где  $A$  и  $B$ , соответственно, отрезок, отсекаемый на оси  $Y$ , и наклон прямой

$$\frac{h}{\Gamma(1-h)} = \frac{1}{\Gamma_m c} + \left( \frac{c-1}{\Gamma_m c} \right) \cdot h = A + B \cdot h. \quad (7.9)$$

Из графика линейной зависимости  $\frac{h}{\Gamma(1-h)}$  от  $h$  можно найти значение константы  $c$  и ёмкость монослоя  $\Gamma_m$ :

$$c = 1 + \frac{B}{A},$$

$$\Gamma_m = \frac{1}{A \cdot c}.$$

Принимая площадь  $a$  «посадочной площадки» молекулы азота равной  $0,162 \cdot 10^{-18}$ , легко вычислить удельную поверхность адсорбента.

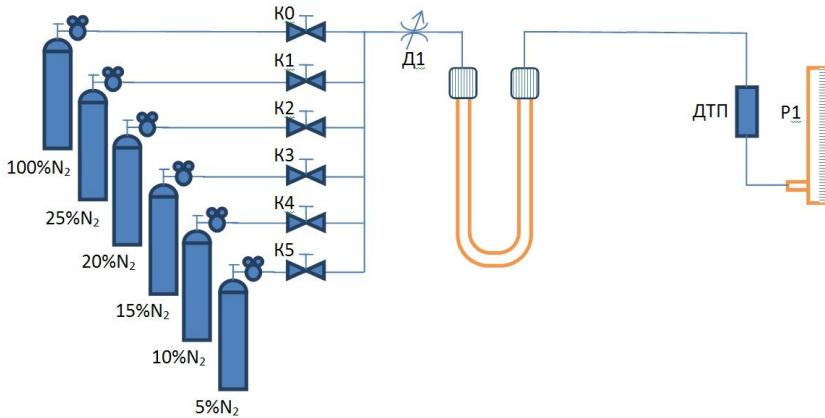
$$A_{y\partial} = (\Gamma_m \cdot N_A) \cdot a.$$

*Целью лабораторной работы* является измерение удельной поверхности предоставленного образца (активированный уголь, силикагель или иной инертный материал).

## Экспериментальная часть

### Устройство установки

При выполнении лабораторной работы А-5 используется автоматизированная установка, которая позволяет выполнить необходимую последовательность действий почти без участия оператора. Для наглядности рассмотрим сначала схему простой установки, показанную на рис. 7.8. Данная лабораторная установка рассчитана на измерение 5 точек изотермы адсорбции  $N_2$  при 77,4 К. Подобные установки до сих пор используются достаточно широко. В составе установки имеется баллон с чистым азотом и 5 газовых баллонов с заранее приготовленными смесями  $N_2/He$ . В ходе опыта к рабочему объёму прибора посредством газовых кранов К0–К5 подсоединяется один из газовых баллонов. Газ из баллона через редуктор подаётся на измерительную U-образную ячейку, в которую помещают исследуемый образец. Перед измерительной ячейкой установлен регулятор расхода газа Д1, типичное значение расхода газа 1 мл/с. Далее газ проходит детектор по теплопроводности ДТП и измеритель расхода Р1.



*Rис. 7.8. Схема простой установки для измерения тепловой десорбции N<sub>2</sub>*

Детектор ДТП состоит из датчика (катарометра), источника питания, аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и регистратора (компьютера). При проведении опыта ячейка с образцом сначала охлаждается жидким азотом, а затем нагревается. Пики, соответствующие адсорбции и десорбции азота, регистрируются детектором и отображаются на мониторе. Измеряется количество десорбирующегося азота при различном значении его парциального давления в смеси подаваемой на измерительную ячейку.

С автоматизированной установкой, которая используется в данной лабораторной работе (рис. 7.9), необходимо ознакомиться, посмотрев видеофильм. В комплект установки входят два баллона со сжатыми газами (Не и N<sub>2</sub>), а также печь для предварительной тренировки образца при +200 °C и криостат, куда помещается измерительная ячейка с образцом. Температура ячейки в ходе опыта изменяется в диапазоне от –196 до –100 °C. Газовые смеси с различным содержанием азота готовятся смешением потоков Не и N<sub>2</sub>.

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- установка Сорбтометр-М (рис. 7.9);
- металлический сосуд Дьюара ёмкостью 1 литр;
- аналитические весы;
- газовые баллоны с азотом и гелием – 2 шт.;
- жидкий азот;
- исследуемые образцы.



Рис. 7.9. Установка Сорбтометр-М и сопутствующее оборудование.

Порты сорбтометра: 1 – доливка; 2 – анализ НТ (криостат);  
3 – анализ ВТ (не используется); 4 – прогрев (СПО-1)

### Порядок выполнения работы

Работа делается при участии лаборанта, который включает установку и помогает студентам выполнить предварительную тренировку образца, в ходе которой с поверхности образца удаляется адсорбированная вода.

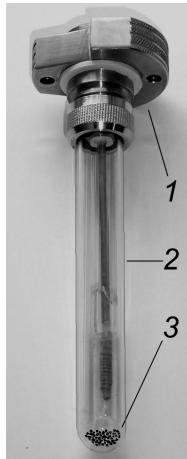
#### *Включение установки (выполняет лаборант)*

Открыть вентили на баллонах с азотом и гелием, открыть выходные вентили на редукторах, установить на редукторах давление 0,25 МПа. Установить в криостат (порт 2 «анализ НТ») пустую ампулу. Собрать азотную ловушку. Включить сетевой выключатель на задней панели прибора Сорбтометр-М.

Включить компьютер, открыть программу Sorbtometer.

*Тренировка образца (выполняют студенты под контролем лаборанта или преподавателя)*

Подготовить навеску образца массой около 0,1 г (уточнить у преподавателя). Взвесить пустую ампулу и ампулу с загруженной навеской, записать результаты взвешивания. Точность взвешивания не хуже  $\pm 1$  мг. Закрепить ампулу с образцом в держателе. Установить держатель с ампулой в порт 4 «прогрев» (рис. 7.9 и 7.10).



*Рис.7. 10. Измерительная ячейка.  
1 – держатель; 2 – ампула; 3 – образец*

Перейти в окно «Текущий ход измерений», задать для СПО-1 температуру тренировки  $+200^{\circ}\text{C}$ , время тренировки 20 мин. Нажать кнопку «Вкл. СПО-1». Наблюдать за началом нагрева образца.

Через 20 мин, после окончания тренировки, извлечь держатель с ампулой из порта «прогрев», дать охладиться в течение нескольких минут.

Снять ампулу с держателя и взвесить. Определить массу образца после тренировки. Закрепить ампулу в держателе, установить держатель с ампулой в криостат (порт 2 «анализ НТ»).

Залить жидкий азот: в порт 1 «доливка»; в дьюар азотной ловушки (на тыльной стороне установки, слева); в криостат в отверстие рядом с портом 2 «анализ НТ». Общее количество заливаемого жидкого азота 1,5–2 литра. Установить азотную ловушку в дьюар.

Результаты взвешивания образца занести в табл. 7.11.

*Таблица 7.11*

#### **Результаты взвешивания образца до и после тренировки**

Масса пустой измерительной ячейки, г	
Масса измерительной ячейки с исследуемым образцом до тренировки, г	
Масса образца в исходном виде, г	
Масса измерительной ячейки с исследуемым образцом после тренировки при $200^{\circ}\text{C}$ , г	
Масса сухого образца, г	

### *Начало опыта (выполняют студенты)*

Создать новую запись. На экране «Измерения» кликнуть правой кнопкой мыши по окошку «Строка поиска образца, новый образец», выбрать «Template 5 point BET + t-method (P/Po = 0.05..0.20)». В появившемся окне ввести название образца, фамилии преподавателя и студентов. Ввести массу навески в граммах. Если запись была создана ранее – скорректировать массу навески.

Нажать кнопку «Пуск». Начинается выполнение программы из пяти циклов адсорбции/десорбции. Ожидаемые действия программы можно посмотреть в видеофильме. Нужно наблюдать за ходом измерений и периодически контролировать уровень жидкого азота в криостате.

Не дожидаясь окончания измерений, следует начать оформление отчёта о работе. Сделать заготовки таблиц для обработки данных и графиков в программе Origin.

### *Обработка результатов измерений*

После окончания работы программы измерений, полученные данные можно посмотреть в окне «Измерения, информация об образце», в виде зависимости объёма десорбированного азота от его доли в адсорбционной смеси  $h$ . Используя эти данные, заполнить табл. 7.12.

*Таблица 7.12*

#### **Обработка изотерм адсорбции для определения диапазона применимости метода БЭТ и расчёта удельной поверхности исследуемого образца**

Доля N <sub>2</sub> в смеси, $h$	Количество десорбированного азота, $V$ , мл/г	Адсорбция $\Gamma$ , моль/г	$\Gamma(1-h)$	$\frac{h}{\Gamma(1-h)}$
0,05				
0,1				
0,15				
0,2				
0,25				

Согласно рекомендациям IUPAC, диапазон обработки изотерм адсорбции в координатах уравнения БЭТ должен быть определён из

полученных данных. Значения  $\Gamma(1-h)$  должны возрастать с ростом  $h$ . Поэтому из полученного набора экспериментальных точек отбираются только те, которые соответствуют этому условию. По отобранным точкам строят график зависимости  $\frac{h}{\Gamma(1-h)}$  от  $h$  и проводят интерполяционную прямую, из параметров которой рассчитывают ёмкость монослоя ( $\Gamma_m$ , моль/г) и константу БЭТ ( $c$ ) для исследуемого образца.

Удельная поверхность адсорбента ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) рассчитывают из соотношения

$$A_{y\partial} = (\Gamma_m \cdot N_A) \cdot a.$$

где  $\Gamma_m$  (моль/г) – ёмкость монослоя, т. е. количество молей адсорбата в адсорбционном слое толщиной в 1 молекулу в расчёте на 1 г адсорбента,  $N_A$  – число Авогадро,  $a$  – посадочная площадка молекулы азота, равная  $0,162 \text{ нм}^2$ .

### **Отчёт о работе А-5 должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- рассчитанное значение удельной поверхности образца  $A_{y\partial}$  и значение константы  $c$ ;
- название исследуемого вещества и условия проведения измерений (масса образца,  $T_{\text{адс.}}$ , время начала и окончания опыта);
- полученные данные и результаты расчётов в виде табл. 7.11 и 7.12;
- график зависимости адсорбции  $\Gamma$  от  $h$ , построенный по данным табл. 7.12;
- график, соответствующий уравнению 7.9.

### **Контрольные вопросы к работам А-1 – А-5**

1. Основные понятия и определения: адсорбент, адсорбат, адсорбтив, удельная поверхность, изотерма адсорбции.
2. Изотерма Ленгмюра. Предположения, сделанные при её выводе. Нарисовать схематически вид изотермы.
3. Изотерма БЭТ. Предположения, сделанные при её выводе. Нарисовать схематически вид изотермы БЭТ.

4. Вывод изотермы БЭТ. Поясните ход рассуждений при выводе уравнения изотермы БЭТ.
5. Изотерма Фрейндлиха.
6. Уравнения Дубинина – Астахова.
7. Схема простой установки для измерения тепловой десорбции азота.
8. Конструкция автоматизированной установки, использовавшейся при выполнении лабораторной работы.
9. Последовательность действий при выполнении лабораторной работы.
10. Как определить диапазон применимости метода БЭТ, основываясь на экспериментальных данных?

### **Библиографический список**

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
2. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.
3. Киселев А. В. Поверхностные явления. Адсорбция. Курс физической химии / ред. Я. И. Герасимов. М.: Госхимиздат, 1963. 435 с.
4. Дубинин М. М., Астахов В. А. Развитие представлений об объёмном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 1. С. 5–21.
5. Netskina O. V., Tayban E. S., Moiseenko A. P., Komova O. V., Mukha S. A., Simagina V. I. Removal of 1,2-dichlorobenzene from water emulsion using adsorbent-catalysts and its regeneration // Journal of Hazardous Materials. 2015. № 285. Р. 84–93.
6. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1987.
7. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gasses, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. I. 9–10. P. 1051–1069.
8. Толмачев А. М. Термодинамика адсорбции газов, паров и растворов (спецкурс). Химический факультет МГУ. 2012. URL: chem.msu.su > rus/teaching/tolmachev/tolmachev 1.pdf.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

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

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

Для двухатомной молекулы положение центра полосы в колебательно-вращательном спектре (см. разд. 8.1.4) даёт частоту колебаний, а расстояния между линиями вращательной структуры связаны с моментом инерции молекулы. Эти сведения позволяют рассчитать статистическую сумму (статсумму) молекулы, энтропию и другие термодинамические характеристики (см. разд. 8.3).

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

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

Поступательная статсумма выражается огромным числом. Легко запомнить, что поступательная статсумма атома водорода, находящегося в объёме  $1 \text{ м}^3$  при температуре  $300 \text{ К}$ , равна  $10^{30}$ . Статсумма безразмерна.

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

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

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

$$S_{nocm} = R \left( \ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + \frac{5}{2} \right),$$

$$S_{\text{вр}} = R (\ln q_{\text{вр}} + 1).$$

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

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

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

Подобный подход применим для расчёта энтропии линейных трёхатомных молекул, а также молекул типа шарового волчка (метан,  $\text{CCl}$  и т. п.).

Раздел 8.1 даёт возможность познакомиться с элементами теории колебательно-вращательных спектров и научиться извлекать из них необходимую информацию о строении молекул исследуемого газа.

Раздел 8.2 посвящён устройству двух типов ИК-спектрометров: классического и ИК-Фурье-спектрометра. В настоящее время последний тип приборов уже является преобладающим. Очень важно уяснить принцип его работы.

Необходимые сведения из области статистической термодинамики даны в разд. 8.3.

Порядок выполнения лабораторных работ и рекомендации по обработке полученных данных содержатся в разд. 8.4.

## 8.1. ИК-спектры двухатомных молекул в газе

Спектроскопия изучает качественный и количественный состав электромагнитного излучения, поглощённого, излучённого, рассеянного или отражённого веществом. Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является длина волны  $\lambda$ . Диапазоны длин волн излучения используемого в различных видах спектроскопии показаны на рис. 8.1. В некоторых видах спектроскопии, в том числе в ИК-спектроскопии, для характеристики излучения используется волновое число, размерность которого  $\text{см}^{-1}$ .

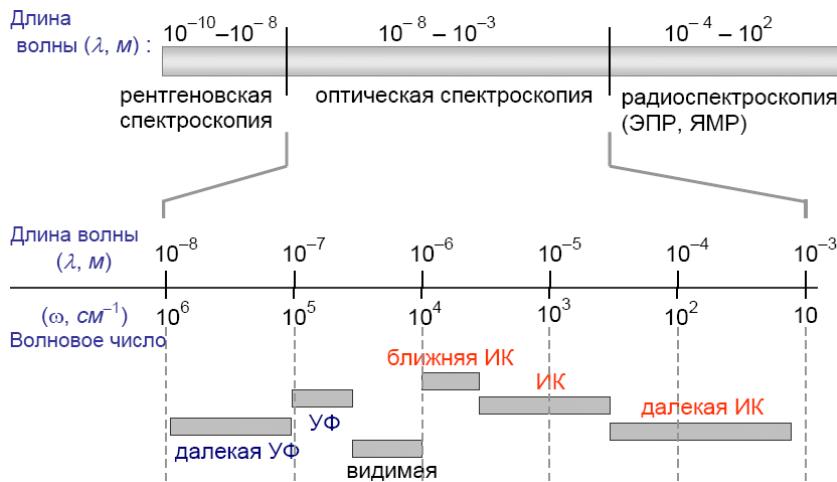


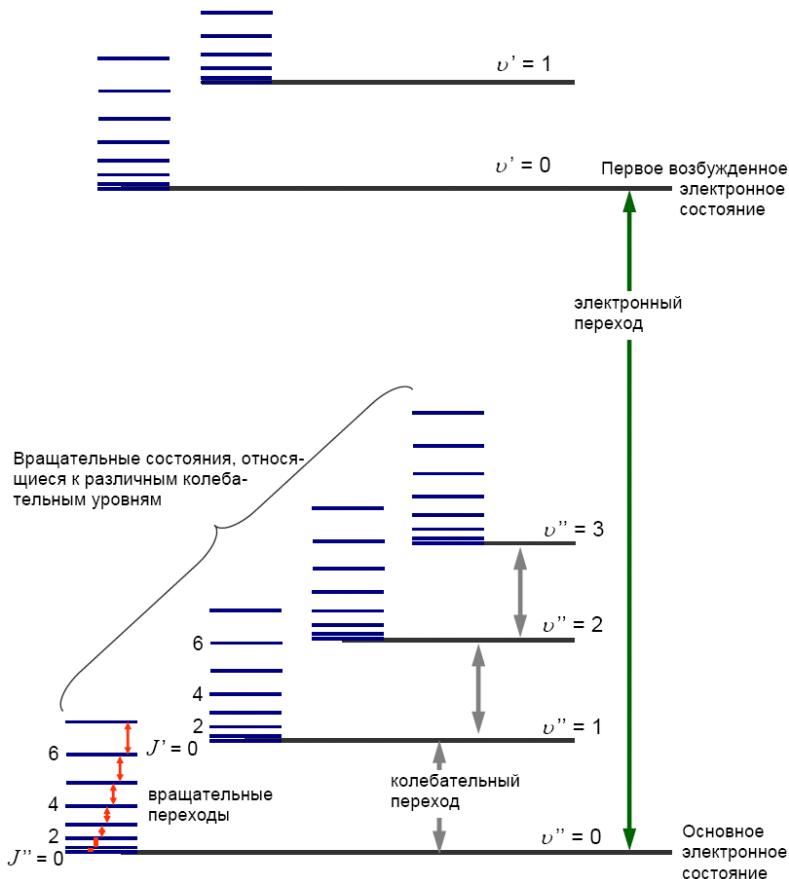
Рис. 8.1. Длины волн излучения, используемого в разных видах спектроскопии

### 8.1.1. Энергетические состояния молекул

Систему электронных, колебательных и вращательных уровней молекулы можно схематично изобразить так, как это показано на рис. 8.2. Положение энергетических уровней можно теоретически определить, решая стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Его точное аналитическое решение, однако, возможно только для простейшей двухатомной молекулы  $\text{H}_2^+$  при фиксированных ядрах.



*Рис. 8.2. Схематичное изображение энергетических уровней молекулы (электронные уровни отстоят друг от друга намного дальше, а вращательные уровни намного ближе, чем это показано на рисунке)*

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

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вр},$$

то полную волновую функцию молекулы можно рассматривать как произведение:

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

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

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

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

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

где  $\nu$  – частота (Гц),  $c$  – скорость света (см/с),  $h$  – постоянная Планка (Дж·с).

В ИК-спектроскопии поглощение электромагнитного излучения обусловлено переходами между колебательными уровнями (см. рис. 8.2), поэтому её иногда называют колебательной спектроскопией. Структуру колебательных и вращательных уровней, которые могут участвовать в образовании ИК-спектра, мы рассмотрим подробнее на примере двухатомной молекулы [1,2].

### 8.1.2. Колебательные уровни двухатомной молекулы

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

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

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

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

$$E_{\text{кол}} = \hbar\nu \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = \hbar c\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (8.1)$$

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

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

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

### 8.1.3. Вращательные уровни двухатомной молекулы

Для определения энергии вращательных уровней используют ряд приближений, самое простое из них – модель жёсткого ротатора. В этом приближении молекула представляется как два шарика, связанных жёстким стержнем и вращающихся вокруг центра масс (рис. 8.3). Для такой системы положение центра масс (точка  $C$ ) определяется соотношением

$$m_1 r_1 = m_2 r_2,$$

а момент инерции относительно центра масс равен

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

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

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

где  $\mu$  – приведённая масса.

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

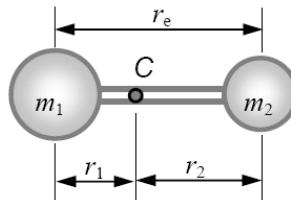


Рис. 8.3. Модель жёсткого ротатора

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

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

$$B_e (\text{м}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I_e} = \frac{2,798 \cdot 10^{-44}}{I_e (\text{кг} \cdot \text{м}^2)}, \quad (8.2)$$

где  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с. Индекс  $e$  означает, что величина  $B_e$  относится к минимуму кривой потенциальной энергии. При точных расчётах необходимо учитывать, что величина  $B$  зависит от  $v$ .

Состоянию с  $J = 0$  отвечает нулевая  $E_{\text{sp}}$ . В этом случае молекула не вращается. Рассчитаем расстояние между соседними вращательными уровнями:

$$\Delta E_{\text{sp}} = E_{J+1} - E_J = \\ = hc B_e (J+1)(J+2) - hc B_e J(J+1) = hc 2B_e (J+1).$$

Как видим, это расстояние зависит от квантового числа  $J$ , с ростом  $J$  оно увеличивается ( $2B$ ,  $4B$ ,  $6B, \dots$ ), т. е. вращательные уровни расходятся (рис. 8.4).

Вращательные уровни молекул, в отличие от колебательных уровней, имеют вырождение, величина которого составляет  $g = (2J + 1)$ .

Вращательные спектры двухатомных молекул, обусловленные чисто вращательными переходами, которые осуществляются при фиксированных колебательном и электронном состояниях молекулы, наблюдаются в микроволновой области  $\omega = 1 - 100 \text{ см}^{-1}$ .

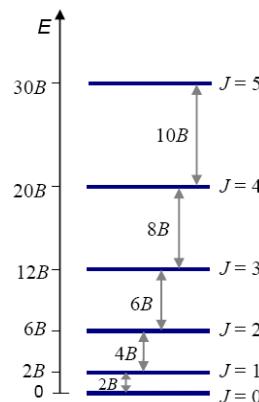


Рис. 8.4. Вращательные уровни двухатомной молекулы

#### 8.1.4. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул

Инфракрасные спектры обычно изображаются в виде зависимости оптической плотности  $D$  (в англоязычной литературе принято обозначение  $A$  – *absorbance*) от волновых чисел  $\omega$ :

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

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера, оптическая плотность пропорциональна концентрации поглощающего вещества:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции ( $\text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ),  $C$  – концентрация ( $\text{моль/л}$ ),  $l$  (см) – толщина поглощающего слоя.

ИК-спектр двухатомной молекулы в области основных тонов содержит одну широкую полосу, состоящую из двух ветвей (P- и R-ветви), обусловленную колебательным переходом с уровня  $\nu = 0$  на уровень  $\nu = 1$  (рис. 8.5). Каждая ветвь состоит из большого числа узких линий, образующих вращательную структуру. Каждая линия в пределах этой полосы соответствует переходу из начального колебательно-вращательного состояния в конечное колебательно-вращательное состояние. При этом в соответствии с правилами отбора вращательное квантовое число  $J$  при переходе изменяется на единицу (увеличивается или уменьшается)  $\Delta J = \pm 1$ .

Последнее кажется удивительным, поскольку закон сохранения момента импульса является столь же строгим, как и законы сохранения энергии и импульса. Между тем при переходе  $\Delta J = \pm 1$  состояние вращения молекулы изменяется. Правда, в начальном состоянии в системе был ещё фотон, а в конечном состоянии его не стало. Остаётся предположить, что избыточный момент импульса «прилетел» с фотоном, т. е. фотон обладает собственным моментом импульса, и это предположение оказывается справедливым. Фотон действительно может находиться в двух спиновых состояниях с проекцией спина на направление движения  $\pm 1$ . (Этому свойству в классической электродинамике соответствует круговая правая и левая поляризация электромагнитной волны.) После поглощения фотона двухатомной молекулой момент количества движения передаётся ей. Поэтому если она поколась, то после поглощения фотона – должна начать вращаться. Таким образом, предстоящий опыт докажет наличие спина у фотона.

Если молекула имеет нечётное число электронов (NO), правила отбора изменяются. В этом случае возможны переходы, для которых  $\Delta J = -1, 0, +1$ . Это согласуется с тем, что спин электрона

равен  $\frac{1}{2}$ . В колебательно-вращательном спектре NO между P- и R-ветвями имеется интенсивная линия, называемая Q-ветвью.

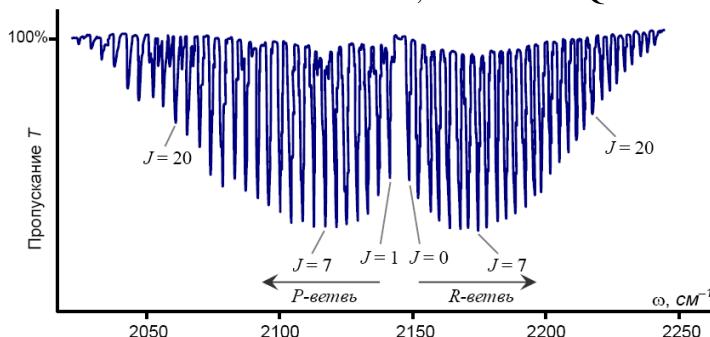


Рис. 8.5. Колебательно-вращательный спектр молекулы СО

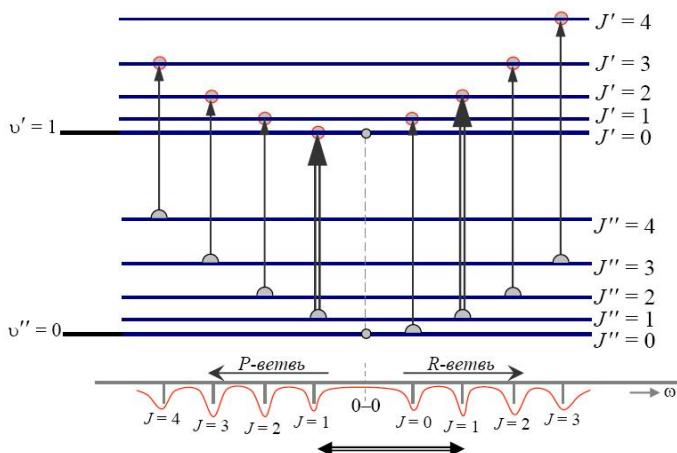


Рис. 8.6. Система уровней и колебательно-вращательные переходы.

Стрелки, выделенные двойными линиями, иллюстрируют  
расчет комбинационных разностей

В соответствии с правилом отбора ( $\Delta J = \pm 1$ ), между вращательными состояниями разных колебательных уровней осуществляются две серии переходов, одну из них обозначают R-ветвью ( $\Delta J = +1$ ), другую – P-ветвью ( $\Delta J = -1$ ). R-ветвь ( $\Delta J = +1$ ) всегда расположена со стороны больших частот, первая наблюдаемая линия соответствует исходному состоянию  $J = 0$ . P-ветвь ( $\Delta J = -1$ ) расположена

со стороны меньших частот, первая наблюдаемая линия соответствует исходному состоянию  $J = 1$ . Классификация идёт по квантовому числу исходного состояния.

Между R- и P-ветвями находится промежуточный (Q-ветвь), который соответствует чисто колебательному переходу  $\Delta J = 0$ , запрещённому правилами отбора для двухатомных молекул, имеющих чётное число электронов. На рис. 8.6 показано, какие колебательно-вращательные переходы приводят к появлению пиков в R- и P-ветвях.

Поскольку нас интересует область, соответствующая переходу с нулевого колебательного уровня ( $v = 0$ ) на первый ( $v = 1$ ), колебательно-вращательную энергию молекулы можно рассчитать как

$$\varepsilon_{v,J} (\text{см}^{-1}) = \frac{E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}}{hc} = [\omega_0(v + 1/2)] + [B_v J(J+1)],$$

где  $\omega_0$  – частота колебательного перехода с уровня  $v = 0$  на уровень  $v = 1$ .

В этом приближении колебательно-вращательная энергия молекулы при разных значениях  $J$  для первого ( $v = 1$ ) и нулевого ( $v = 0$ ) колебательных уровней равна соответственно

$$\begin{aligned}\varepsilon_{v=1,J} (\text{см}^{-1}) &= [\omega_0(1 + 1/2)] + [B_1 J(J+1)], \\ \varepsilon_{v=0,J} (\text{см}^{-1}) &= [\omega_0(1/2)] + [B_0 J(J+1)].\end{aligned}\tag{8.3}$$

Отсюда можно вычислить положение линий в R- и P-ветвях. Учтём, что вращательные квантовые числа, относящиеся к исходному уровню, принято обозначать символом  $J''$ , к конечному –  $J'$ .

Положение линий в R-ветви, для которой  $J' = J'' + 1$ :

$$\begin{aligned}\varepsilon_R (\text{см}^{-1}) &= \omega_0 + B_1 J'(J'+1) - B_0 J''(J''+1) = \\ &= \omega_0 + 2B_1 + (3B_1 - B_0) J'' + (B_1 - B_0) J''^2.\end{aligned}\tag{8.4}$$

Положение линий в P-ветви, для которой  $J' = J'' - 1$ , вычисляется аналогично:

$$\begin{aligned}\varepsilon_P (\text{см}^{-1}) &= \omega_0 + B_1 J'(J'+1) - B_0 J''(J''+1) = \\ &= \omega_0 - (B_1 + B_0) J'' + (B_1 - B_0) J''^2.\end{aligned}\tag{8.5}$$

Вследствие колебательно-вращательного взаимодействия всегда выполняется соотношение  $B_1 < B_0$ , и разность этих величин имеет

отрицательное значение  $(B_1 - B_0) = -\alpha_e$ . Следовательно, с ростом  $J$  линии вращательной структуры в R-ветви постепенно сходятся, а в P-ветви расходятся (см. рис. 8.5). Для первых нескольких значений  $J$  можно пренебречь взаимодействием колебаний с вращением и принять  $B_1 \approx B_0 = B$ , тогда имеем:

$$\begin{aligned}\varepsilon_R &= \omega_0 + 2B + 2BJ'', \\ \varepsilon_P &= \omega_0 - 2BJ''.\end{aligned}$$

В этом приближении расстояние между соседними линиями вращательной структуры равно  $2B$ , как и в чисто вращательных спектрах.

### 8.1.5. Расчёт вращательных постоянных методом комбинационных разностей

Для определения вращательных постоянных  $B_{v=1}$  и  $B_{v=0}$  из колебательно-вращательных спектров пользуются методом *комбинационных разностей*  $\Delta_2F(J)$ , которые рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned}\Delta_2F'(J) &= \varepsilon_R(J) - \varepsilon_P(J), \\ \Delta_2F''(J) &= \varepsilon_R(J-1) - \varepsilon_P(J+1),\end{aligned}$$

где  $\varepsilon_R(J)$  обозначает положение линий ( $\text{в см}^{-1}$ ) с вращательным числом  $J$  в R-ветви, а  $\varepsilon_P(J)$  – положение линий в P-ветви.

Величины  $\Delta_2F'$  и  $\Delta_2F''$  – это расстояния ( $\text{в см}^{-1}$ ) между линиями в P- и R-ветвях, которые относятся к одному и тому же конечному ( $\Delta_2F'$ ) или начальному ( $\Delta_2F''$ ) состоянию.

На рис. 8.6 это расстояние, измеряемое в  $\text{см}^{-1}$ , показано горизонтальной стрелкой. Выделены два перехода, относящихся к P- и R-ветвям, для которых начальным состоянием является  $J = 1$ .

Из формул (8.4) и (8.5) можно получить следующие выражения, связывающие  $\Delta_2F$  и вращательную постоянную:

$$\Delta_2F'(J) = 4B_1\left(J + \frac{1}{2}\right), \quad \Delta_2F''(J) = 4B_0\left(J + \frac{1}{2}\right). \quad (8.6)$$

Таким образом,  $\Delta_2F(J)$  линейно зависит от  $(J + 1/2)$ . Рассчитав из колебательно-вращательного спектра несколько значений  $\Delta_2F'$  или  $\Delta_2F''$ , легко определить вращательную постоянную  $B_{v=1}$  или  $B_{v=0}$ .

При выполнении лабораторной работы ИК-1 различием между  $B_1$  и  $B_0$  можно пренебречь.

Дополнительное уточнение значения  $B$  можно получить, привлекая модель нежёсткого ротатора, учитывающую растяжение связи при вращении молекулы. В этом случае вместо (8.6) имеем

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{(J+1/2)} = 4B - 8D(J+1/2)^2, \quad (8.7)$$

что эквивалентно линейному уравнению  $y = a + bx$ , в котором  $a = 4B$ ,  $b = -8D$ ,  $x = (J+1/2)^2$ . Таким образом, из отсекаемого отрезка  $a$  определяется вращательная постоянная  $B$ , а из наклона аппроксимирующей прямой  $b$  – постоянная центробежного растяжения  $D$ . Соотношение (8.7) следует использовать при обработке спектров HCl и HBr. В случае CO оно не даёт заметной разницы с результатом, полученным по соотношению (8.6). В случае NO обработка данных по уравнению (8.6) даёт правильное значение  $B$ , а уравнение (8.7) неприменимо. В случае CO<sub>2</sub> в формулах (8.6) вместо  $4B$  следует записывать  $8B$ . Причины поясняются в описании лабораторной работы ИК-1.

## 8.2. Методики регистрации ИК-спектров

В настоящее время для регистрации ИК-спектров используются преимущественно спектрометры с Фурье-преобразованием. Тем не менее можно встретить и спектрометры с непрерывной развёрткой.

### 8.2.1. ИК-спектрометры с непрерывной развёрткой

Понятие «непрерывная развёртка» в данном случае означает, что при записи спектра непрерывно сканируется требуемый диапазон длин волн. В исследуемом веществе по очереди возбуждаются различные молекулярные колебания. Связанное с этим поглощение ИК-излучения регистрируется.

«Классические» спектрометры для ИК-, видимой и УФ-областей спектра строятся по сходным схемам. Одной из главных частей спектрометра с непрерывной развёрткой является монохроматор – устройство, способное выделить свет с желаемой длиной волны от источника с широким спектром излучения. Монохроматоры могут быть призменными (рис. 8.7, *а*) или дифракционными (рис. 8.7, *б*) в зависимости от того, используется ли в качестве диспергирующего элемента призма или дифракционная решётка.

Свет от источника излучения проходит через образец, затем фокусируется на входную щель монохроматора. Выходная щель выделяет монохроматический пучок с определённой длиной волны, который далее направляется на детектор. В ходе регистрации спектра призма или дифракционная решётка поворачивается, и происходит сканирование выбранного спектрального диапазона.

Линзы и призмы из стекла непригодны для ИК-спектрометров. Подходящим материалом для оптических элементов служат галогениды щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{CsI}$ ). Их высокая гигроскопичность представляет серьёзную проблему. Необходимо строго следить за влажностью воздуха внутри ИК-спектрометра, в противном случае дорогостоящая оптика может быстро испортиться. По этой причине более удобны монохроматоры на основе дифракционных решёток.

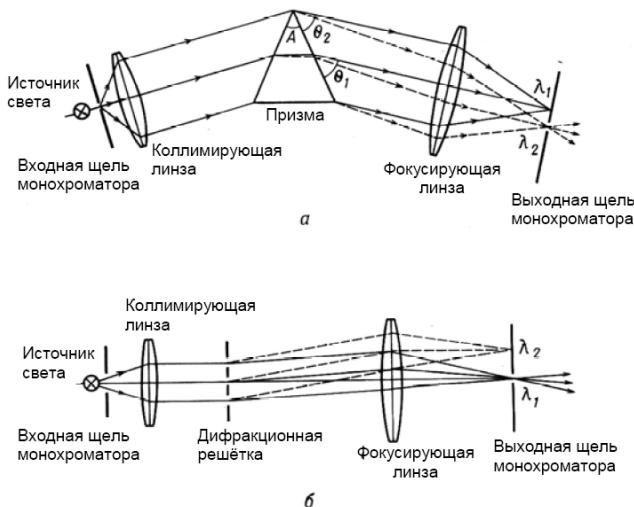


Рис. 8.7. Устройство монохроматора: призменного (а) и дифракционного (б)

Время регистрации одного спектра составляет от нескольких минут до десятков минут и определяется скоростью поворота призмы или дифракционной решётки в монохроматоре, которая не может быть слишком большой, в противном случае невозможно получить достаточно высокое спектральное разрешение.

### **8.2.2. ИК-Фурье-спектрометры**

Одним из главных недостатков классических ИК-спектрометров с непрерывной развёрткой является значительное время, затрачиваемое на регистрацию одного спектра. Малая эффективность такого метода становится ясной, если мы представим себе спектр, состоящий из нескольких узких линий. Чтобы найти эти линии, необходимо последовательно пройти весь диапазон длин волн, причём большую часть времени прибор не записывает ничего, кроме шума. ИК-Фурье-спектрометр способен за доли секунды зарегистрировать всю интересующую информацию в виде некоторого осциллирующего во времени сигнала. Далее при помощи математической процедуры, называемой *Фурье-преобразованием*, вычисляется ИК-спектр [3]. В состав ИК-Фурье-спектрометра не входит монохроматор, но обязательно входит интерферометр.

### **8.2.3. Принцип работы ИК-Фурье-спектрометра**

С физическим явлением, называемым интерференцией, знаком каждый, кто видел радужные пятна на луже, куда попали капли бензина. Пятна возникают из-за сложения двух лучей света: луча,



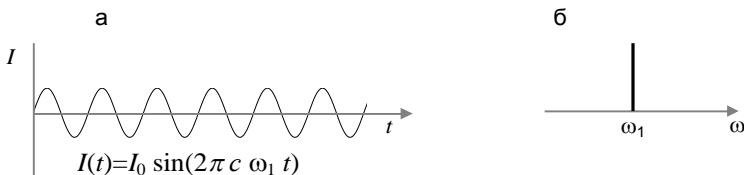
отражённого от поверхности плёнки бензина, и луча, отражённого от границы раздела бензин / вода. Лужа, покрытая тонкой плёнкой бензина, – это простейший интерферометр.

Теперь обратимся к вопросу о том, как же работает Фурье-спектрометр. Оказывается, что интерферометр, который является непременным элементом его конструкции, действительно необходим для создания реально работающего прибора, но теоретически можно было бы обойтись и без него. Схема такого умозрительного спектрометра очень проста и состоит всего из трёх элементов: источника излучения, кюветы с анализируемым веществом и приёмника излучения, а также нескольких линз или зеркал и компьютера.

Рассмотрим простейший случай, когда на детектор падает когерентное монохроматическое излучение. Из опыта известно, что

в такой ситуации детектор будет регистрировать постоянный сигнал. Между тем напряжённость поля в точке, где находится детектор, изменяется во времени по синусоиде. Представим себе гипотетический детектор, который успевает зарегистрировать этот синусоидальный сигнал, оцифровать его и передать на компьютер или запомнить. Поскольку период синусоиды, соответствующий ИК-излучению, лежит в фемтосекундной области (около  $10^{-14}$  с), то реально это вряд ли получится. Но, во-первых, сейчас нам важен принцип. Во-вторых, всё получится, если частота синусоиды не будет так велика. Например, в импульсной ЯМР-Фурье-спектроскопии характерная частота сигнала спада свободной индукции, которую нужно зарегистрировать, не превышает одного мегагерца и быстродействия детекторов хватает для записи.

Если детектор всё-таки сумел записать зависимость интенсивности излучения от времени (синусоиду), то, выполняя преобразование Фурье, мы получим зависимость интенсивности излучения от частоты (рис. 8.8). В данном случае Фурье-образом будет дельта-функция, а для синусоиды конечной длины – узкая линия. Это и есть спектр, который мы хотели зарегистрировать. Заметьте, что монохроматор не понадобился.



*Rис. 8.8. Синусоидальная волна с частотой  $\omega_1$  (а) и соответствующий Фурье-образ (дельта-функция) (б)*

Пусть теперь на детектор падает излучение, содержащее набор частот, например двух или трёх. Зависимость интенсивности от времени легко получить, если сложить в графическом редакторе несколько синусоид с различной частотой. Получившаяся картинка (рис. 8.9, б) – это сигнал, регистрируемый детектором и передаваемый в компьютер для выполнения преобразования Фурье. Результатом последнего будет спектр, показанный на рис. 8.9, в.

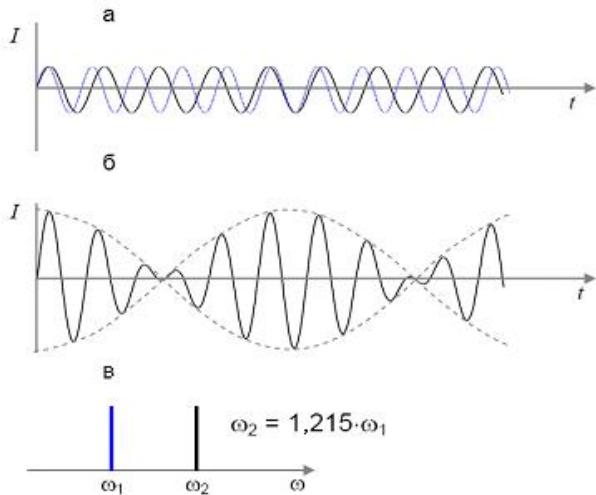


Рис. 8.9. Две синусоидальные волны с разными частотами (а), сигнал на детекторе (сумма этих синусоид) (б) и спектр излучения (Фурье-образ) (в)

Увеличивая набор частот, можно описать с заданной точностью любой ИК-спектр, поэтому в принципе задача построения спектрофотометра без монохроматора может быть решена, только нужно разобраться с проблемой быстродействия детектора.

Блестящая идея, позволившая построить ИК-Фурье-спектрометр, состояла в том, чтобы искусственно создать зависящий от времени сигнал, повторяющий временной ход интенсивности ИК-излучения, но лежащий совершенно в иной области времён: не в фемтосекундной, а в микро- или миллисекундной. Устройством, выполняющим эту операцию, как раз и служит интерферометр Майкельсона. Для того чтобы понять суть дела, достаточно опять рассмотреть два примера: монохроматическое излучение (спектр содержит одну частоту) и излучение, спектр которого содержит две частоты.

Пусть в таком воображаемом спектрометре, в котором по-прежнему нет монохроматора, между источником излучения и кюветой с образцом установлен интерферометр (рис. 8.10). Лужа с пятном бензина подошла бы тоже, но интерферометр Майкельсона гораздо лучше. Исходный монохроматический поток излучения делится пополам на полупрозрачном зеркале 3 на два перпендику-

лярных друг другу луча, которые отражаются от зеркал 1 и 2. Зеркало 1 закреплено жёстко, зеркало 2 может перемещаться. Отражённые лучи снова попадают на полупрозрачное зеркало, затем часть света возвращается назад к источнику, а часть направляется к кюветному отделению 5 и далее к детектору 6. Для наглядности представим себе, что спектрофотометр работает в видимой области, кювета с образцом отсутствует, а детектор – это белый экран, на который мы смотрим.

Если оба зеркала неподвижны, то установка интерферометра ничего не даёт. Единственное отличие будет в том, что только при определённом положении подвижного зеркала весь свет будет проходить через интерферометр к детектору и мы будем видеть на экране светлое пятно. При других положениях подвижного зеркала мы будем видеть на экране серое или тёмное поле. В последнем случае свет не проходит через интерферометр, а полностью возвращается к источнику. Изменение засветки экрана (светлое – серое – тёмное – серое – светлое) происходит при перемещении подвижного зеркала на расстояние половины длины волны монохроматического излучения, когда разность хода между лучами меняется на одну длину волны.

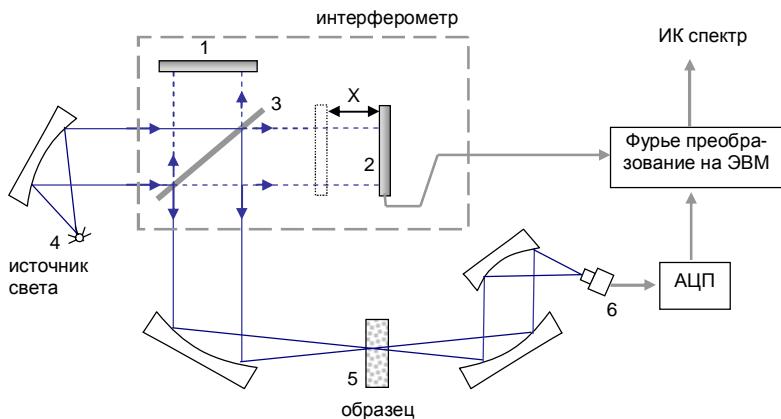


Рис. 8.10. Принципиальная схема ИК-Фурье-спектрометра

При перемещении подвижного зеркала с постоянной скоростью будут наблюдаться две замечательные вещи.

Во-первых, легко вычислить, что частота, с которой меняется засветка экрана, равна отношению скорости движения зеркала к длине волны  $\lambda$  монохроматического излучения. Если скорость движения зеркала равна 0,1 см/с, а  $\lambda = 10^{-5}$  см, то частота изменения освещённости экрана будет всего  $10^4$  Гц. Зарегистрировать и оцифровать такой или даже более быстрый сигнал вполне возможно.

Во-вторых, частота изменения освещённости экрана, а в реальности – детектора, прямо пропорциональна частоте падающего ИК-излучения. Поэтому после Фурье-преобразования получится спектр в виде привычной зависимости «интенсивность – частота». Если излучение на входе в интерферометр содержит две частоты или несколько частот, то на выходе из интерферометра при движении подвижного зеркала с постоянной скоростью возникнет сигнал «интенсивность – время», являющийся суммой двух или нескольких периодических синусоидальных сигналов. После Фурье-преобразования получится спектр, состоящий из двух или нескольких узких линий. Если падающий свет содержит набор большего

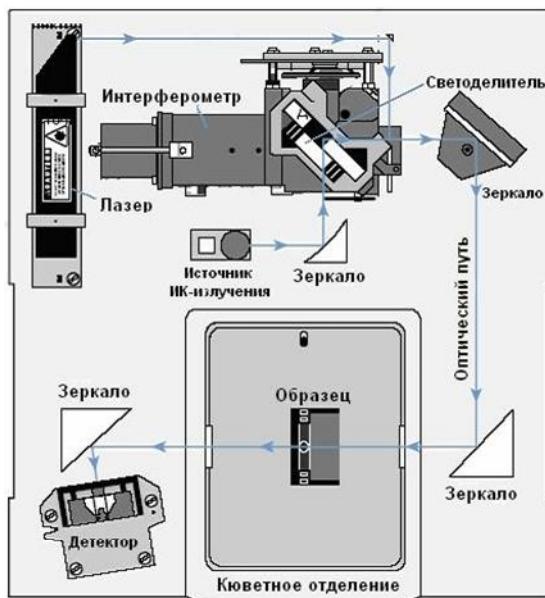


Рис. 8.11. Реальная схема ИК-Фурье-спектрометра

количества частот или если его спектр является непрерывным – принципиально ничего не меняется.

При проведении измерений спектр записывают два раза: сначала записывают базовую линию с пустым кюветным отделением, затем помещают исследуемый образец в кюветное отделение и вновь записывают спектр. Спектр поглощения образца получается вычитанием первой записи из второй.

Принципиальная схема ИК-спектрометра показана на рис. 8.10, а стандартная компоновка основных элементов – на рис. 8.11.

### 8.3. Элементы статистической термодинамики

Статистическая сумма – это одно из важных понятий статистической физики. Она равна общему числу состояний, в которых может находиться система при данной температуре:

$$Q = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{k_b T}\right], \quad (8.8)$$

где  $g_i$  – кратность вырождения  $i$ -го состояния.

Вычисление статсуммы существенно облегчается тем обстоятельством, что суммарную энергию, которой обладают молекулы газообразного вещества, можно разделить на поступательную и внутримолекулярную составляющие. Последняя, в свою очередь, может быть представлена как сумма энергии трёх видов движений – вращательного, колебательного и электронного:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}.$$

Такое разделение энергии молекулы является хотя и приближённым, но достаточно точным. Разбиение полной энергии молекулы на сумму поступательной, вращательной, колебательной и электронной означает, что статсумма молекулы, рассчитываемая по формуле (8.8), может быть представлена произведением статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$q = q_{\text{пост}} \cdot q_{\text{вр}} \cdot q_{\text{кол}} \cdot q_{\text{эл}}.$$

Если система состоит из  $N$  неразличимых невзаимодействующих частиц, полная статистическая сумма  $Q$  определяется соотношением

$$Q = \frac{q^N}{N!},$$

где  $q$  – статсумма одной частицы.

### 8.3.1. Расчёт статсумм

**Поступательная статсумма молекулы.** Для поступательного движения число доступных состояний очень велико, и сумма по состояниям может быть заменена интегралом по фазовому объёму. Для одной молекулы фазовый объём является шестимерным:

$$q_{noscm} = \int \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Gamma = \\ = \frac{1}{h^3} \int_0^x dx \int_0^y dy \int_0^z dz \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mk_B T}\right) dp_y \int_0^\infty \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_z.$$

После интегрирования получаем окончательную формулу для расчёта поступательной статсуммы:

$$q_{noscm} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = \left( \frac{2\pi M}{N_A \cdot h} \cdot \frac{k_B T}{h} \right)^{3/2} \cdot V,$$

где  $V$  – объём, в котором находится молекула ( $\text{м}^3$ );  $m$  – масса молекулы (кг);  $M$  – молекулярная масса (кг/моль);  $N_A$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

*Пример 1.* Поступательная статсумма атома водорода (при расчёте принято, что объём  $V$  равен объёму одного моля идеального газа при соответствующей температуре):

$T, \text{К}$	298,15	500	1000	1500
$q_{noscm} \cdot 10^{-30}$	0,024	0,087	0,494	1,361

**Вращательная статсумма.** Молекула называется жёсткой, если её моменты инерции не зависят от энергетического состояния. Во многих случаях предположение о жёсткости молекул оказывается достаточно хорошим приближением.

Для жёстких линейных молекул при достаточно высоких температурах, когда сумму по состояниям можно заменить интегралом по состояниям, выражение для  $q_{sp}$  имеет вид

$$q_{sp} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma \cdot h^2} = \frac{8\pi^2 I}{\sigma \cdot h} \cdot \frac{k_B T}{h},$$

где  $I$  – момент инерции молекулы ( $\text{кг}\cdot\text{м}^2$ ),  $\sigma$  – число симметрии. Число симметрии равно числу поворотов, которые совмещают

молекулу саму с собой. При этом отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются, поворот на  $360^\circ$  учитывается один раз. Для симметричных линейных молекул число  $\sigma = 2$  (например, для  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ), для линейных несимметричных молекул число  $\sigma = 1$  (например, для  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ).

Используя вращательную постоянную  $B = h / (8\pi^2 c I)$  (см. разд. 8.1.3), формулу для вращательной статсуммы линейной молекулы можно переписать следующим образом:

$$q_{\text{вр}} = \frac{k_B T}{\sigma \cdot c \cdot B \cdot h} = \frac{1}{\sigma \cdot c \cdot B} \cdot \frac{k_B T}{h}.$$

*Пример 2.* Вращательная статсумма молекулы кислорода (принято, что  $r = 0,1207$  нм,  $I = 19,35 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>):

$T, \text{ К}$	298,15	1000	2000
$q_{\text{вращ.}}$	71,6	240,2	480,4

Для нелинейной молекулы, например для молекулы метана, необходимо учесть наличие трёх главных моментов инерции  $I_1, I_2, I_3$ :

$$q_{\text{вр}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3)^{1/2}.$$

**Колебательная статсумма.** В случае квантового гармонического осциллятора колебательная статсумма определяется как

$$q_{\text{кол.}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu n}{k_B T}\right),$$

где  $n = 0, 1, 2 \dots$  – колебательное квантовое число, за начало отсчёта принимается нулевой колебательный уровень.

Видно, что выражение для  $q_{\text{кол.}}$  является убывающей геометрической прогрессией, сумма которой равна

$$1 + X + X^2 + X^3 + \dots = \frac{1}{1 - X}.$$

Поэтому выражение для  $q_{\text{кол.}}$  в приближении гармонического осциллятора имеет вид

$$q_{\text{кол.}} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)},$$

где  $\nu$  – частота колебаний, которая определяется из вращательно-колебательных спектров.

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм с учётом вырождения:

$$q_{\text{кол}} = \prod_i q_{\text{кол},i}^{g_i},$$

где  $g_i$  – вырождение  $i$ -го колебания.

*Пример 3.* Колебательная статсумма молекулы  $\text{N}_2$  ( $\nu = 2358 \text{ см}^{-1}$ ):

$T, \text{ К}$	298,15	1000	2000
$q_{\text{кол}}$	1,0000	1,0348	1,2245

Можно заметить, что все выражения для расчёта статсумм содержат комбинацию  $(k_B T / h)$ . Целесообразно вычислить её заранее.

### 8.3.2. Расчёт термодинамических характеристик

**Термодинамический потенциал Гельмгольца.** Знание полной статсуммы  $Q$  даёт возможность рассчитать термодинамические характеристики системы. Из всех термодинамических потенциалов наиболее просто через статсумму выражается термодинамический потенциал Гельмгольца (свободная энергия Гельмгольца):

$$F = -k_B T \ln Q.$$

В случае  $N$ , невзаимодействующих и одинаковых частиц

$$F = -k_B T \ln \frac{q^N}{N!}.$$

Или, с учётом формулы Стирлинга  $N! \approx N^N \exp[-N]$ ,

$$F = -Nk_B T \ln \frac{q}{N} - Nk_B T.$$

Мультипликативность статистической суммы приводит к аддитивности термодинамического потенциала Гельмгольца, который является суммой вкладов, соответствующих разным видам движения. Член  $Nk_B T$  удобно включить в  $F_{\text{noctm}}$ :

$$F_{\text{noctm}} = -Nk_B T \ln \frac{q_{\text{noctm}}}{N} - Nk_B T,$$

$$F_{\text{ep}} = -Nk_B T \ln q_{\text{ep}},$$

$$F_{\text{кол}} = -Nk_B T \ln q_{\text{кол}}.$$

Для одного моля вещества  $Nk_B = N_A k_B = R$ .

**Энтропия.** Зная потенциал Гельмгольца, можно легко рассчитать энтропию, которая также будет аддитивной величиной:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = RT \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + R \ln[q(T)].$$

Для моля вещества, состоящего из линейных молекул, поступательная и вращательная составляющие энтропии  $S_{nocm}$  и  $S_{\theta p}$  равны

$$\begin{aligned} S_{nocm} &= \frac{\partial}{\partial T} \left( RT \ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + RT \right) = R \left( \ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + \frac{T}{q_{nocm}} \cdot \frac{\partial q_{nocm}}{\partial T} + 1 \right) = \\ &= R \left( \ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + \frac{T}{q_{nocm}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{q_{nocm}}{T} + 1 \right) = R \left( \ln \frac{q_{nocm}}{N_A} + \frac{5}{2} \right), \\ S_{\theta p} &= R \left( \ln q_{\theta p} + \frac{T}{q_{\theta p}} \cdot \frac{\partial q_{\theta p}}{\partial T} \right) = R (\ln q_{\theta p} + 1). \end{aligned}$$

Колебательная составляющая энтропии, соответствующая  $i$ -му колебанию, равна

$$S_{kol,i} = -R \left( \ln [1 - \exp(-\theta_i/T)] - \frac{\theta_i/T}{\exp(\theta_i/T) - 1} \right),$$

где  $\theta_i = \frac{h\nu_i}{k_B}$  – характеристическая колебательная температура.

Полная колебательная энтропия определяется как сумма по всем колебаниям молекулы с учётом вырождения:

$$S_{kol} = \sum_i g_i S_{kol,i},$$

где  $g_i$  – вырождение  $i$ -го колебания.

$$S_{\omega l} = R (\ln q_{\omega l}).$$

**Другие термодинамические функции.** Зная потенциал Гельмгольца и энтропию, можно рассчитать другие термодинамические функции. Например, внутренняя энергия определяется как

$$\begin{aligned} U &= F + TS = -RT \cdot \ln[q(T)] + RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + \\ &+ RT \ln[q(T)] = RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T}. \end{aligned}$$

Эту формулу также можно применять к отдельным видам молекулярного движения:

$$U_{noct} = RT^2 \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} = \frac{3}{2} RT.$$

Аналогичным образом для вращательного движения при  $T >> \theta_{sp}$  получаем:

$$U_{sp} = RT \quad \text{для линейных молекул,}$$

$$U_{sp} = \frac{3}{2} RT \quad \text{для нелинейных молекул.}$$

Выражение для  $U_{kol}$  оставляем в общем виде:

$$U_{kol} = R \sum_i \frac{\theta_i \exp(-\theta_i/T)}{1 - \exp(-\theta_i/T)}.$$

Теплоёмкость при постоянном объёме определяется как

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2RT \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} + RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial \ln[q(T)]}{\partial T} \right].$$

При температурах вблизи комнатной вклады в теплоёмкость линейной молекулы от поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы равны

$$C_{noct} = \frac{3}{2} R, \quad C_{sp} = R, \quad C_{kol} = R \sum_i \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{\exp(-\theta_i/T)}{\left[ 1 - \exp(-\theta_i/T) \right]^2}.$$

Таким образом, методы статистической термодинамики позволяют перейти с молекулярного уровня на макроскопический. Получив из молекулярного спектра ряд постоянных (межатомные расстояния, моменты инерции, частоту колебаний и др.), относящихся к молекуле, можно вычислить термодинамические функции, относящиеся уже к большому количеству молекул, т. е. к веществу. Во всяком случае, это удаётся сделать, если вещество представляет собой газ при небольшом давлении.

## **8.4. Лабораторные работы**

### **8.4.1. Работа ИК-1. Определение энтропии двухатомных молекул по данным ИК-спектроскопии**

*Целью лабораторной работы является расчёт энтропии и теплоёмкости исследуемого газа.*

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- ИК-Фурье-спектрометр Varian 640-IR;
- кюветы с длиной оптического пути 100 мм;
- вакуумная установка;
- исследуемые газы: CO, NO, CO<sub>2</sub>, HCl, HBr, HCCN, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>.

#### *Порядок выполнения лабораторной работы*

1. Ознакомиться с устройством и работой ИК-Фурье-спектрометра Varian 640-IR. Порядок работы с ИК-спектрометром Varian 640-IR описан в отдельном методическом пособии и показан в видеофильме, которые имеются на компьютере в комнате, где выполняется работа.

2. Ознакомиться с устройством вакуумной установки для заполнения газовой кюветы спектрометра исследуемым веществом (см. ниже рис. 8.13).

*Внимание! Работа с вакуумной установкой разрешена только под непосредственным контролем лаборанта или преподавателя!*

3. При участии лаборанта или преподавателя откачать кювету до остаточного давления  $\leq 1$  торр и наполнить её исследуемым газом (CO, NO, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> или другим – по выбору преподавателя). Давление газа подобрать так, чтобы регистрируемая оптическая плотность была в пределах от 0,5 до 1,0 и линии в спектре были разрешены (необходимое давление  $\approx 50$  торр при длине кюветы 100 мм).

4. Для заполнения кюветы можно также использовать готовые смеси исследуемых газов с гелием или аргоном. В этом случае достаточно продуть кювету выбранной смесью, как показано в видеофильме.

5. Записать ИК-спектр поглощения.

6. Выделить из спектра, записанного в широком диапазоне, область, где находится полоса поглощения исследуемого газа. Отметить максимумы линий вращательной структуры (см. видеофильм и инструкцию на рабочем месте).

7. Обработать полученный спектр методом комбинационных разностей (см. разд. 8.1.5). Для этого распечатать полученный спектр, отметить на нём R- и P-ветви, указать, к каким вращательным числам  $J'$  и  $J''$  относятся наблюдаемые пики на R- и P-ветвях. Вычислить комбинационные разности  $\Delta_2 F'$  и  $\Delta_2 F''$ . Определить вращательные постоянные  $B_{v=1}$  и  $B_{v=0}$ , используя уравнения (8.6) и (8.7). Построить соответствующие графики.

8. Определить момент инерции молекул исследуемого газа. Сравнить со справочными данными.

9. Рассчитать энтропию и теплоёмкость исследуемого газа.

### Особенности проведения опытов с различными газами

**Оксид углерода CO.** При регистрации спектров CO и обработке данных по уравнениям (8.6) и (8.7) затруднений не возникает.

**Хлористый и бромистый водород HCl и HBr.** При определении вращательной постоянной рекомендуется использовать уравнение (8.7), которое в этом случае даёт более точный результат. Кроме этого, следует учитывать, что наблюдаемый ИК-спектр HCl является наложением спектров  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ .

**Оксид азота NO.** Колебательно-вращательный спектр NO отличается от спектра CO несколькими особенностями, все они являются следствием наличия у монооксида азота неспаренного электрона:

- в спектре присутствует Q-ветвь;
- линии спектра расщепляются (Л-удвоение);
- расстояние между Q-ветвью и первыми линиями P- и R-ветвей равно не  $2B$ , как можно было ожидать, а  $3B$ .

Появление Q-ветви в спектре NO обсуждено выше. Простое объяснение, почему она перестаёт быть запрещённой, состоит в том, что при 0–0-переходе сохранение суммарного момента импульса становится возможным, если при поглощении фотона одновременно происходит переориентация спина неспаренного электрона.

Кроме этого, при расчёте энтропии молекулы NO следует учитывать, что её основное электронное состояние  $^2\Pi_{1/2}$  расположено близко к первому возбуждённому состоянию  $^2\Pi_{3/2}$ . При комнатной температуре можно считать, что основное состояние  $^2\Pi$  вырождено четырёхкратно, электронная статсумма не равна единице.

Необходимо учсть вклад от  $q_{\text{эл}}$  в стандартную энтропию NO.

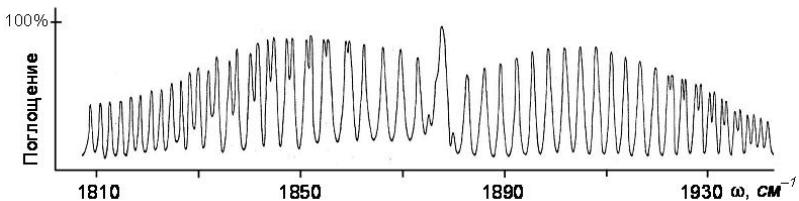


Рис. 8.12. Колебательно-вращательный спектр молекулы NO

Особенности колебательно-вращательного спектра NO, связанные с её электронным строением, более детально рассмотрены в прил. 8.1.

Закись азота  $\text{N}_2\text{O}$  и метан  $\text{CH}_4$ . Используют заранее приготовленные в баллонах газовые смеси с азотом или гелием, которыми нужно продуть кювету в течение 2–3 мин. При записи спектра  $\text{N}_2\text{O}$  следует установить наибольшее возможное разрешение  $0,25 \text{ см}^{-1}$ . Рекомендуется выбрать полосу поглощения (п. п.) вблизи  $2220 \text{ см}^{-1}$ .

$\text{N}_2\text{O}$ $\omega, \text{ см}^{-1}$	2223,76	1284,9	588,78
Тип колебаний	валентные симметричные	валентные асимметричные	деформационные ассимметричные
Степень вырождения	1	1	2

При записи спектра метана (п. п. около  $3000 \text{ см}^{-1}$ ) можно использовать разрешение  $0,5$  или  $1,0 \text{ см}^{-1}$ .

$\text{CH}_4$ $\omega, \text{ см}^{-1}$	1306,2	1533,6	2916,5	3019,5
Тип колебаний	деформационные			валентные
	асимметричные	симметричные	симметричные	асимметричные
Степень вырождения	3	2	1	3

Обработка результатов опытов с  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$  производится так же, как при работе с CO.

Углекислый газ CO<sub>2</sub>. Поскольку углекислый газ содержится в атмосферном воздухе (0,04 %), его спектр будет зарегистрирован при выполнении процедуры background, т. е. при записи спектра излучения глобара, на стадии стандартной подготовки к началу измерений. Линии в спектре (п. п. вблизи 2350 см<sup>-1</sup>) достаточно узкие, поэтому следует выбирать высокое разрешение 0,25 см<sup>-1</sup>. Так как требуется определить только положение максимумов поглощения CO<sub>2</sub>, то полученной информации достаточно.

CO <sub>2</sub> $\omega$ , см <sup>-1</sup>	1388,17	2349,16	667,4
Тип колебаний	валентные симметричные	валентные асимметричные	деформационные ассиметричные
Степень вырождения	1	1	2

Положение максимумов можно определить вручную, перемещая курсор, или можно воспользоваться автоматической процедурой, которая в данном случае отличается от обычной. Подробности описаны в инструкции, находящейся рядом с прибором.

Обработка данных тоже имеет особенности. Для расчёта вращательной постоянной  $B$  можно воспользоваться упрощённой процедурой: выбрать вблизи центра полосы поглощения 6–7 линий, относящимися только к R-ветви и определить расстояние между соседними линиями. Повторить эту же процедуру для 6–7 линий, относящихся только к R-ветви. Затем найти среднее значение.

Нужно учесть, что в силу особенностей колебательно-вращательного спектра CO<sub>2</sub>, расстояние между соседними линиями равно 4B, а не 2B, как в случае спектра CO. Для определения  $B$  можно воспользоваться формулами, аналогичными формулам (8.6):

$$\Delta_2 F'(J) = 8B_1 \left( J + \frac{1}{2} \right), \quad \Delta_2 F''(J) = 8B_0 \left( J + \frac{1}{2} \right).$$

Индексы ('') и ('') относятся к первому возбуждённому и нулевому колебательному уровню соответственно. Различием между  $B_1$  и  $B_0$  можно пренебречь и использовать среднюю величину, обозначаемую просто  $B$ .

*Почему расстояние между линиями в спектре CO<sub>2</sub> равно 4B, а не 2B?*

Для того чтобы выяснить вид колебательно-вращательного спектра CO<sub>2</sub> нужно определить структуру нижнего и верхнего колебательных уровней энергии, между которыми происходит переход.

Полную волновую функцию молекулы CO<sub>2</sub> можно записать в виде

$$\Psi_{\text{полн}} = \Psi_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{кол}} \cdot \Psi_{\text{вращ}} \cdot \Psi_{\text{ядерн.}}$$

Линейная молекула O–C–O имеет центр инверсии и относится к точечной группе D<sub>∞h</sub>. Ядра атомов кислорода <sup>16</sup>O имеют нулевой спин, I(<sup>16</sup>O) = 0, и являются бозонами, т. е. частицами с целочисленным спином. В этом случае полная функция Ψ<sub>полн</sub> должна быть симметричной относительно перестановки ядер кислорода. Определим поведение всех функций, произведение которых даёт Ψ<sub>полн</sub>, по отношению к перестановке ядер кислорода.

Электронный терм молекулы CO<sub>2</sub> есть <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. Это означает, что функция Ψ<sub>эл</sub> симметрична относительно перестановки ядер кислорода. Обозначим симметричность волновой функции символом S.

В основном колебательном состоянии

$$\Psi_{\text{кол}}^{(\nu=0)} = A_0 \exp(-\beta Q^2),$$

где Q – колебательная координата (координата, соответствующая одному из нормальных колебаний молекулы). При перестановке ядер кислорода эта координата меняет свой знак:

$$\hat{P}Q = -Q.$$

Здесь  $\hat{P}$  – оператор перестановки ядер.

Так как функция Ψ<sub>кол</sub><sup>(ν=0)</sup> зависит от величины Q<sup>2</sup>, то она симметрична относительно перестановки ядер кислорода (принадлежит к типу S):

$$\hat{P}\Psi_{\text{кол}}^{(\nu=0)} = +\Psi_{\text{кол}}^{(\nu=0)}.$$

Для возбуждённого колебательного состояния ( $\nu = 1$ ) колебательная функция  $\Psi_{\text{кол}}^{(\nu=1)} = A_1 Q \exp(-\beta Q^2)$  пропорциональна Q, и поэтому она антисимметрична (принадлежит к типу A) относительно перестановки ядер кислорода:

$$\hat{P}\Psi_{\text{кол}}^{(\nu=1)} = -\Psi_{\text{кол}}^{(\nu=1)}.$$

Вращательные волновые функции равны  $\Psi_{\text{вращ}} = Y_{JM}(\theta, \varphi)$ , где  $Y_{JM}(\theta, \varphi)$  – сферические гармоники,  $J$  – вращательное квантовое число ( $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ ), а ( $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ ) – его проекции. Перестановка ядер кислорода при вращении эквивалентна операции инверсии. При этом симметрия волновой функции  $\Psi_{\text{вращ}}$  относительно перестановки ядер (как и для инверсии) определяется чётностью вращательного квантового числа  $J$

$$\hat{P}\Psi_{\text{вращ}} = (-1)^J \Psi_{\text{вращ}}.$$

Спиновая функция для двух ядер кислорода с нулевыми спинами может быть записана в виде  $\Psi_{\text{ядерн}} = |0, 0\rangle |0, 0\rangle$ , где для функции одного ядра  $\Psi_{\text{спин}} = |0, 0\rangle$  на первом месте указывается спин ядра, а на втором – его проекция (в общем виде  $\Psi = |I, M_I\rangle$ ). Очевидно, что для молекулы  $\text{CO}_2$  ядерная волновая функция  $\Psi_{\text{ядерн}} = |0, 0\rangle |0, 0\rangle$  симметрична относительно перестановки ядер кислорода (принадлежит к типу S).

Таким образом, для основного колебательного состояния ( $v = 0$ ) полная волновая функция образована произведением четырёх функций со следующей симметрией:

$$\Psi_{\text{полн}} = \Psi_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{кол}} \cdot \Psi_{\text{вращ}} \cdot \Psi_{\text{ядерн}}.$$

$$S = S \cdot S \cdot (-1)^J \cdot S.$$

Видно, что функция  $\Psi_{\text{полн}}$  симметрична, только если  $J$  есть чётное число. Это означает, что для молекулы  $\text{CO}_2$  в основном колебательном состоянии существуют только вращательные уровни со значениями  $J = 0, 2, 4, 6, \dots$ .

Для возбуждённого колебательного состояния ( $v = 1$ ) для полной функции имеем произведение четырёх функций со следующей симметрией:

$$\Psi_{\text{полн}} = \Psi_{\text{эл}} \cdot \Psi_{\text{кол}} \cdot \Psi_{\text{вращ}} \cdot \Psi_{\text{ядерн}}.$$

$$S = S \cdot A \cdot (-1)^J \cdot S.$$

Для получения симметричной полной функции значения вращательного квантового числа  $J$  должны быть нечётными. Следовательно, для молекулы  $\text{CO}_2$  в возбуждённом колебательном состоя-

ния ( $\nu = 1$ ) существуют только вращательные уровни со значениями  $J = 1, 3, 5, 7, \dots$

Поэтому в колебательно-вращательном спектре  $\text{CO}_2$  в области основных тонов ( $(\nu = 0) \rightarrow (\nu = 1)$ ) будут наблюдаться только переходы с изменением вращательного квантового числа на единицу ( $\Delta J = \pm 1$ ), и будут запрещены переходы при которых  $\Delta J = 0$ , т. е. в спектре будет отсутствовать Q-полоса.

Энергия вращательных уровней определяется формулой

$$E_{\text{вращ}} = hc \cdot [BJ(J+1)],$$

где  $B$  – вращательная постоянная, выраженная в  $\text{см}^{-1}$  или в  $\text{м}^{-1}$ .

Момент инерции молекулы  $\text{CO}_2$  равен

$$I = 2m_O r^2.$$

$m_O$  – масса атома кислорода,  $r$  – расстояние С–О в молекуле  $\text{CO}_2$ . Если известна вращательная постоянная  $B$ , то момент инерции линейной молекулы можно рассчитать по формуле

$$I = \frac{\hbar}{8\pi^2 c \cdot B}.$$

Для R-ветви ( $\Delta J = +1$ ) колебательно-вращательного спектра  $\text{CO}_2$  будут наблюдаться переходы со следующим изменением  $J$ :

$$(0 \rightarrow 1) \text{ с энергией } \varepsilon_{1R}(\text{см}^{-1}) = 2B,$$

$$(2 \rightarrow 3) \text{ с энергией } \varepsilon_{2R}(\text{см}^{-1}) = 6B,$$

$$(4 \rightarrow 5) \text{ с энергией } \varepsilon_{3R}(\text{см}^{-1}) = 10B,$$

$$(6 \rightarrow 7) \text{ с энергией } \varepsilon_{4R}(\text{см}^{-1}) = 14B \text{ и т. д.}$$

Для P-ветви ( $\Delta J = -1$ ) будут существовать переходы

$$(2 \rightarrow 1) \text{ с энергией } \varepsilon_{1P}(\text{см}^{-1}) = 4B,$$

$$(4 \rightarrow 3) \text{ с энергией } \varepsilon_{2P}(\text{см}^{-1}) = 8B,$$

$$(6 \rightarrow 5) \text{ с энергией } \varepsilon_{3P}(\text{см}^{-1}) = 12B,$$

$$(8 \rightarrow 7) \text{ с энергией } \varepsilon_{4P}(\text{см}^{-1}) = 16B \text{ и т. д.}$$

Таким образом, в случае молекулы  $\text{CO}_2$  в каждой серии переходов (в R- и P-ветви) расстояние между соседними линиями будет равно  $4B$ , а не  $2B$ , как это было для молекулы  $\text{CO}$ . Этот результат является следствием того, что для молекулы  $\text{CO}_2$  законы квантовой механики (симметрия относительно перестановки эквивалентных

ядер) приводят к исчезновению части вращательных уровней в каждом колебательном состоянии.

**Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- название вещества, с которым работали;
- значение стандартной энталпии  $S^\circ$  исследуемого газа;
- сравнение полученного значения со справочными данными.

Если имеется расхождение – объяснение причины;

- записанный и распечатанный на бумаге ИК спектр;
- график, по которому определяли вращательную постоянную и её значение;
- расчёты поступательной, вращательной, колебательной и электронной статсумм, представленные в виде, допускающем возможность проверки. Можно привести расчёты в рукописной форме;
- расчёты соответствующих вкладов в энтропию.

**8.4.2. Работа ИК-2. Определение константы равновесия реакции  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$**

При комнатной температуре диоксид азота в газовой фазе существует в виде мономерных молекул  $\text{NO}_2$  только при давлениях не выше нескольких торр. При более высоком давлении становится заметной его димеризация, появляются новые полосы поглощения в ИК-спектре. Константа равновесия димеризации  $K_P$  равна

$$K_P = \frac{P_2 P^\circ}{P_1^2} \quad \text{или} \quad \frac{K_P}{P^\circ} = \frac{D_2 / \varepsilon_2}{D_1 / \varepsilon_1} \cdot \frac{1}{P_1}, \quad (8.9)$$

$$P = P_1 + P_2, \quad (8.10)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – парциальные давления мономера и димера,  $D_i$  и  $\varepsilon_i$  – их оптические плотности,  $P^\circ$  – давление в стандартном состоянии,  $P$  – суммарное давление равновесного состава смеси мономера и димера, измеренное при напуске смеси в кювету. Если давление выражено в бар, то  $P^\circ = 1$ . Выразим давления мономера и димера через  $K_P$  и суммарное давление  $P$ .

Чтобы исключить  $P_1$  из уравнения (8.9), можно использовать условие (8.10), переписанное в виде

$$\frac{1}{P_1} = \frac{1}{P} \left( 1 + \frac{P_2}{P_1} \right).$$

В результате можно получить следующую анаморфозу для нахождения константы равновесия:

$$\frac{P}{d} = \frac{f}{K_p} (1 + fd), \quad (8.11)$$

где  $d = D_2/D_1$ ,  $f = \varepsilon_1/\varepsilon_2$ .

Целью работы является определение константы равновесия реакции  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  по экспериментальным данным и расчёт константы равновесия реакции по справочным данным.

### Экспериментальная часть

#### *Необходимое оборудование и материалы*

- ИК-Фурье-спектрометр;
- инструкция по работе со спектрометром;
- кювета с длиной оптического пути 10 мм;
- вакуумная установка;
- диоксид азота.

#### *Порядок выполнения работы*

Работу выполняют на ИК-Фурье-спектрометре с использованием кюветы толщиной 1 см с солевыми окнами. Перед началом работы необходимо ознакомиться с устройством вакуумной установки и с инструкцией, в которой изложен порядок работы со спектрометром. Начинать работу разрешается только под непосредственным руководством лаборанта или преподавателя. Включение и выключение спектрометра и вакуумной установки производится лаборантом.

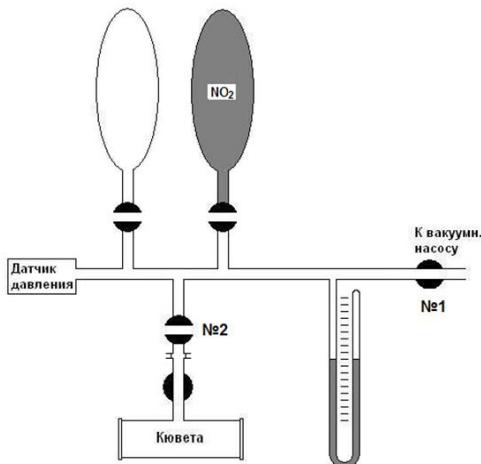
Димеризацию  $\text{NO}_2$  изучают, исследуя зависимость полос поглощения мономера и димера от суммарного давления диоксида азота.

#### *Работа состоит из следующих операций:*

- 1) заполнение кюветы диоксидом азота (6–7 значений давления);
- 2) регистрация ИК-спектров;
- 3) определение зависимости оптической плотности мономера и димера от общего давления диоксида азота на рекомендованных длинах волн;
- 4) построение анаморфозы и определение константы равновесия;
- 5) расчёт константы равновесия по справочным данным, сравнение со значением, полученным в эксперименте;
- 6) оформление отчёта о лабораторной работе.

### *Заполнение кюветы диоксидом азота*

1. Схема установки приведена на рис. 8.13. При выполнении данной операции используется ртутный манометр на вакуумной установке. Исходное положение кранов: № 1 – открыт, № 2 – закрыт.



*Rис. 8.13. Схема вакуумной установки*

2. При помощи переходника подсоединить кювету к вакуумной установке через кран № 2 и откачать до давления  $5 \cdot 10^{-2}$  торр. Закрыть кран № 1 (поворнуть на  $90^\circ$ ). Напустить в кювету диоксид азота до выбранного давления. Начать рекомендуется с записи спектра пустой кюветы, затем напустить диоксид азота до давления 200 торр. Всего снять 6–7 точек в диапазоне 20–200 торр.

3. Закрыть краны на кювете и баллоне с  $\text{NO}_2$  на вакуумной установке,  $\text{NO}_2$  из установки выморозить жидким азотом в отросток баллона, указанного лаборантом. Закрыть кран на баллоне, в который вымораживали  $\text{NO}_2$ , откачать установку, закрыть кран № 2.

4. Отсоединить кювету от вакуумной установки, напустить в кювету воздух до 1 атм., поворачивая кювету вокруг оси, перемешать воздух с  $\text{NO}_2$ . Воздух напускается, чтобы обеспечить постоянство общего давления, которое влияет на ширину линий вращательной структуры и, как следствие, на наблюдаемую экстинкцию полос поглощения. Если есть возможность, желательно использовать для этой цели не воздух, а инертный газ (азот или аргон).

### *Регистрация и первоначальная обработка спектра*

Записать спектр в диапазоне 400–2000 см<sup>-1</sup>. Выделить участок 1530–1780 см<sup>-1</sup>.

Определить значение оптической плотности в полосах поглощения мономера NO<sub>2</sub> (1620 см<sup>-1</sup>) и димера (1732 см<sup>-1</sup>). Повторить это же при другом значении давления. Данные занести в таблицу.

Рассчитать константу равновесия  $K_P$  и отношение коэффициентов экстинкции мономера и димера  $f$ , используя таблицу с экспериментальными данными и уравнение (8.11).

### **Отчёт о работе должен содержать:**

- дату выполнения работы;
- исходные экспериментальные данные;
- расчёт константы равновесия  $K_P$  по справочным;
- графики зависимости  $P_1$  и  $P_2$  от общего давления  $P$ , построенные с использованием рассчитанной константы  $K_P$ ;
- график для определения экспериментального значения  $K_P$  в координатах уравнения (8.11) и её значение.

### **Контрольные вопросы к работам ИК-1 и ИК-2**

1. Почему ИК-спектр двухатомной молекулы содержит много линий, хотя колебательная степень свободы всего одна?
2. Объясните наблюдаемый вид спектра. Выберите одну из линий в спектре и объясните, какому переходу она соответствует. Укажите исходный и конечный уровни энергии.
3. Почему в спектре CO отсутствует Q-ветвь (0–0-переход), а в спектреmonoоксида азота Q-ветвь наблюдается?
4. Газообразные CO и CO<sub>2</sub> имеют поглощение в ИК-области, а O<sub>2</sub> – нет. Почему?
5. Что такое статистическая сумма? Почему поступательная статсумма зависит от объёма?
6. К чему относятся рассчитанные вами статсуммы: к молекуле или к молю?
7. Рассчитанные вами термодинамические функции относятся к молекуле или к молю?
8. Принцип работы ИК-Фурье-спектрометра. Порядок работы.
9. Устройство вакуумной установки.
10. (К работе ИК-2.) При каком общем давлении диоксида азота концентрации мономера и димера становятся равными?

## Библиографический список к работам ИК-1 и ИК-2

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985.
2. Мальцев А. А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1980.
3. Брейсуэлл Р. Н. Преобразование Фурье // В мире науки (Scientific American, издание на русском языке). 1989. № 8. С. 48.

## Приложение 8.1

### Особенности ИК-спектра оксида азота

Молекула NO в основном электронном состоянии имеет отличную от нуля  $\pm \Lambda$  проекцию полного орбитального момента электронов на ось молекулы ( $\Lambda = 1$  для NO), а также обладает отличным от нуля полным электронным спиновым моментом  $S = 1/2$ . Для таких величин  $S$  и  $\Lambda$  общепринятым обозначением для молекулярного электронного терма  $^{2S+1}\Lambda$  является  $^2\Pi$ . Вырождение терма  $^2\Pi$  равно четырём. Это вырождение частично снимается, если учесть, что при  $\Lambda \neq 0$  орбитальное движение электронов создаёт магнитное поле в направлении оси молекулы, которое вызывает прецессию спина  $S$  вокруг оси молекулы с сохранением компоненты спина  $M_S = \Sigma$  вдоль этой оси. В результате спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению  $2(2S+1)$ -кратно вырожденного терма  $^{2S+1}\Lambda$  на двукратно вырожденные по проекции  $\pm(\Lambda + \Sigma)$  полного углового момента электронов подуровни  $^{2S+1}\Lambda_Q$ , являющиеся аналогами атомных мультиплетов  $^{2S+1}L_J$  в приближении  $LS$ -связи. Схема сложения моментов представлена на рис. 8.14.

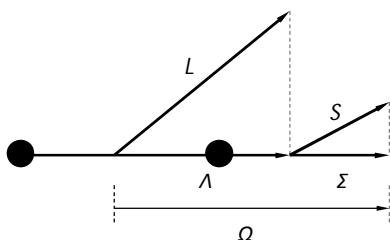


Рис. 8.14. Векторная диаграмма сложения моментов для не вращающейся молекулы

Если спин-орбитальное взаимодействие  $A$  много больше, чем вращательная постоянная молекулы  $B$ , а вращательное число  $J$  невелико, то поправка к энергии мультиплетного терма за счёт спин-орбитального взаимодействия и вращения молекулы может быть представлена в виде

$$\varepsilon_J \left( {}^{2S+1} \Lambda_\Omega \right) \approx A_v \Sigma + B_v [J(J+1) + S(S+1) + 2\Lambda\Sigma + \Lambda^2 - 2\Omega^2]. \quad (8.12)$$

Здесь  $A_v$  задаёт величину спин-орбитального взаимодействия,  $\Lambda > 0$ ,  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ ,  $-S \leq \Sigma \leq S$ , а суммарный (за исключением ядерных спинов) момент вращения молекулы  $J$  может принимать значения  $J = |\Omega|, |\Omega|+1, |\Omega|+2 \dots$  В случае молекулы NO в основном электронном состоянии  $S = 1/2$ , а  $\Lambda = 1$ , поэтому реализуются состояния  ${}^2\Pi_{1/2}$  и  ${}^2\Pi_{3/2}$ . Если теперь учесть диапазон возможных значений  $J$  для этих состояний, то формулы (8.12) достаточно для объяснения величины расстояния  $3B$  между Q-ветвью и первыми линиями P- и R-ветвей в колебательно-вращательном спектре NO, а также (при учёте того, что  $B_1 < B_0$ ) для объяснения асимметричного уширения полосы Q-ветви в области низких частот. Изложенный здесь механизм сложения моментов соответствует так называемому типу связи  $a$  по Гунду. С другими вариантами связи электронных моментов молекулы с вращательным моментом ядер можно ознакомиться, прочитав главу XI (Двухатомная молекула) из третьего тома курса теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Либшица (Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989).

Формула (8.12) не объясняет наблюдающегося с ростом  $J$  расщепления линий P- и R-ветвей в колебательно-вращательном спектре NO. Это расщепление является особенностью  ${}^{2S+1}\Pi_\Omega$  состояний (для других  $\Lambda$ -эффектов менее значителен) и называется  $\Lambda$ -удвоением. Теоретическая интерпретация эффекта  $\Lambda$ -удвоения для  ${}^{2S+1}\Pi$ -термов зависит от величины спина  $S$ . В частности, для применения теории возмущений оказывается удобным использовать положительную  ${}^{2S+1}\Pi_\Omega^{(+)}$  (не меняющуюся при одновременном изменении знака координат электронов и ядер) и отрицательную  ${}^{2S+1}\Pi_\Omega^{(-)}$  комбинации волновых функций двукратно

вырожденного мультиплета  ${}^{2S+1}\Pi_Q$ . Применительно к молекуле NO достаточно сложное теоретическое рассмотрение даёт следующий результат для вращательных поправок к энергии:

$$\varepsilon_J \left( {}^2\Pi_{1/2}^{(\pm)} \right) \approx -\frac{A_v}{2} + B_v \left\{ J(J+1) + \frac{1}{4} \right\} - \gamma_v \mp (-1)^{J-1/2} \frac{1}{2} (p_v + 2q_v) \left( J + \frac{1}{2} \right), \quad (8.13)$$

где  $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ ;

$$\varepsilon_J \left( {}^2\Pi_{3/2}^{(\pm)} \right) \approx +\frac{A_v}{2} + B_v \left\{ J(J+1) - \frac{7}{4} \right\}, \quad (8.14)$$

где  $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$

Для низших колебательных состояний величины  $A_v, B_v, \gamma_v, p_v$  и  $q_v$  можно считать равными соответствующим величинам для нулевого колебательного состояния, которые известны из точных экспериментов ( $A_0 = 123,147 \text{ см}^{-1}$ ,  $B_0 = 1,6961 \text{ см}^{-1}$ ,  $p_0 = 0,01169 \text{ см}^{-1}$ ,  $q_0 = 0,00009 \text{ см}^{-1}$ ). Заметим, что при  $T = 300 \text{ К}$  величина  $k_B T$  равна  $431,6 \text{ см}^{-1}$ , что заметно больше, чем приведённое выше значение для константы  $A_0$ , которая определяет масштаб расщепления между уровнями  ${}^2\Pi_{3/2}$  и  ${}^2\Pi_{1/2}$  в молекуле NO.

Согласно формулам (8.13)–(8.14), наблюдаемое в эксперименте  $\Lambda$ -удвоение связано с различной энергией уровней  ${}^2\Pi_{1/2}^{(+)}$  и  ${}^2\Pi_{1/2}^{(-)}$ . Формула (8.14) не предсказывает расщепления ( $\Lambda$ -удвоения) для уровней  ${}^2\Pi_{3/2}^{(\pm)}$ , однако небольшое расщепление все же существует, оно связано с неучтёнными в формуле (8.14) поправками теории возмущений более высокого порядка. Более того, формулы (8.13), (8.14) применимы только при условии  $J \ll \frac{|A_v|}{B_v}$ . С ростом  $J$  происходит всё более увеличивающееся (за счёт  $B_v, \gamma_v$  и  $q_v$ ) смешивание состояний  ${}^2\Pi_{1/2}^{(+)}$  и  ${}^2\Pi_{3/2}^{(+)}$ , а также состояний  ${}^2\Pi_{1/2}^{(-)}$  и  ${}^2\Pi_{3/2}^{(-)}$ . Кроме того, ко всем этим состояниям начинают примешиваться функции возбуждённых электронных состояний, главным образом  $\Sigma$ -типа. Это соответствует постепенному переходу от связи типа  $a$  к связи типа  $b$  по Гунду.

## **ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ПРАКТИКУМА. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЁТА О РАБОТЕ**

*Порядок прохождения практикума.* Практикум по химической термодинамике и химической кинетике на факультете естественных наук НГУ является частью учебного плана 5 и 6-го семестров. В каждом из семестров студенты выполняют 5 лабораторных работ. После этого студенты в течение 3–4 занятий выполняют курсовую работу и защищают её. Курсовая работа может выполняться на кафедре или в одном из институтов СО РАН. В последнем случае заведующий лабораторией института письменно извещает руководителя практикума или заведующего кафедрой о теме работы и о проведённом инструктаже по технике безопасности при выполнении курсовой работы. Перед защитой курсовой работы по химической термодинамике проводится коллоквиум. Студентам, которые набрали после выполнения пяти лабораторных работ менее 215 баллов, вместо курсовой работы может быть предложено выполнить ещё две лабораторные работы.

*Этапы выполнения лабораторной работы.* В начале занятия студенты демонстрируют преподавателю свою готовность к выполнению работы: рассказывают о цели работы, последовательности действий при её выполнении и порядке обработки экспериментальных данных. Затем получают оценку за этот этап и допускаются к работе. После завершения измерений студенты обязательно предъявляют преподавателю полученные данные в бумажном или электронном виде. После этого студенты, как правило, в тот же день, оформляют отчёт о работе, отправляют его по эл. почте и защищают отчёт, т. е. делают доклад, отвечают на вопросы, получают оценку за работу и задание на следующую неделю.

*Таблица 10.1*  
**Оценка лабораторной работы**

Что оценивается	Баллы
Готовность к работе (допуск к работе)	От 0 до 10
Полученные результаты	От 0 до 10
Оформление отчёта и Заключения	От 0 до 10
Доклад о работе	От 0 до 10
Ответы на вопросы	От 0 до 10

Таблица 10.2

**Оценка курсовой работы по хим. термодинамике**

Объём работы	Полученный результат	Качество презентации и отчёта	Доклад	Ответы на вопросы
20	20	20	20	20

Максимальная сумма баллов за коллоквиум – 50, как за одну лабораторную работу. За семестр можно набрать:  $250 + 100 + 50 = 400$  баллов.

Таблица 10.3

**Оценка курсовой работы по хим. кинетике**

Объём работы	Полученный результат	Качество презентации и отчёта	Доклад	Ответы на вопросы
30	30	30	30	30

Коллоквиум по химической кинетике проводится только со студентами, которые не выполняют курсовую работу. За семестр можно набрать:  $250 + 150 = 400$  баллов.

Вместо курсовой работы студентам может быть предложено выполнить две дополнительных лабораторных работы (см. ниже).

Оценка за семестр ставится следующим образом:

Оценка	Пороговое значение набрано / потеряно баллов	
	набрано	потеряно
Отлично (5)	400–365	0–35
Хорошо (4)	364–320	36–80
Удовл. (3)	319–240	81–160
Неуд.	239–0	> 160

Чтобы выполнять курсовую работу, нужно набрать после выполнения пяти лабораторных работ не менее 215 баллов из 250 (например,  $50 + 45 + 40 + 40 + 40$ ).

Часто задаваемый вопрос: можно ли получить оценку за семестр по итогам выполнения пяти лабораторных работ? Ответ: можно, но максимальная оценка получается не выше, чем «удовлетворительно».  $5*50 = 250$ . Этого как раз хватает на тройку.

Если сумма баллов за семестр меньше 215, студенты выполняют ещё две лабораторные работы.

## ***Требования к оформлению отчёта о лабораторной работе***

Отчёт о работе должен быть кратким, но содержательным. Объём представленных данных должен быть достаточен для проверки полученных результатов. Отчёт состоит из следующих разделов.

1. *Заключение (резюме, аннотация) к работе.* Является первой или первой и второй страницами отчёта. Содержит основные результаты работы, а также сведения, которые обычно выносятся на титульную страницу. Образец оформления «Заключения» приведён в конце раздела и имеется на компьютерах в помещениях, где выполняется практикум.

2. *Краткая теория.* Следует указать цель работы и привести только те сведения, которые потребуются по ходу доклада о работе. Копирование в отчёт больших кусков текста методического пособия не приветствуется.

3. *Экспериментальная часть* (может быть частью предыдущего раздела). Кратко описываются: метод исследования, используемые приборы и оборудование, исследуемый процесс, исследуемые соединения. Должно быть ясно, какое вещество и какой процесс исследовались.

4. *Первичные данные:* спектры, кинетические кривые, кривые титрования, таблицы, концентрации исходных растворов и т. д. Выбирается разумный способ представления данных, чтобы этот раздел не был чересчур громоздким.

5. *Результаты и обсуждение.* В этом разделе приводятся таблицы, графики и другие материалы, показывающие процесс обработки данных, в результате которого достигается цель работы. Оси на графиках должны быть подписаны. В крайнем случае, допускается делать надписи на графиках от руки.

***Отчёт о работе в обязательном порядке должен содержать все первичные экспериментальные данные, которые были получены во всём исследованном диапазоне.*** Выпадающие точки и участки кривых, не ложащиеся на линейную анаморфозу, не должны выбрасываться. Во многих случаях их появление неизбежно и информативно. Программа Origin позволяет при расчёте констант игнорировать часть обрабатываемого массива данных без удаления с графиков сомнительных участков кривых. Обоснованность и целесообразность этого можно обсудить с преподавателем в ходе сдачи работы.

При оформлении графиков следует исходить из принципа, что график должен быть в основном понятен без чтения текста. Поэтому он должен иметь подпись, оси должны быть подписаны, а кривые, если их несколько, обозначены цифрами или буквами. Отчёт должен быть скреплён и подписан исполнителями.

Отчёт о лабораторной работе оформляется на листах формата А4 с использованием компьютера. Для построения графиков рекомендуется пользоваться графическими редакторами Origin-5, Origin-8 и старше или SciDaViz (open Origin).

Электронный вариант отчёта должен быть отправлен по адресу labi-phys-chem@mail.ru до защиты лабораторной работы.

*Отчёт о курсовой работе* начинается с титульного листа и содержит краткий литературный обзор, экспериментальную часть, первичные данные и раздел, где показана обработка полученных данных, правильно оформленные графики, оценку точности полученных результатов, обсуждение и выводы.

*Защита курсовой работы.* Курсовая работа выполняется студентами индивидуально или в паре. На доклад о работе отводится 10 мин. Ещё 10 мин отводится на вопросы и дискуссию.

Для защиты должна быть подготовлена презентация в программе PowerPoint.

Докладчик должен продемонстрировать владение материалом. Допустимо использовать план или тезисы доклада. Чтение доклада полностью по бумажке может повлиять на оценку работы.

*Типичными ошибками, существенным образом влияющими на оценку лабораторной и курсовой работы, являются следующие:*

- не соблюдены требования к оформлению первой части отчёта о лабораторной работе (заключение, резюме, аннотация);
- не указаны существенные условия выполнения работы (например, давление газов, концентрации растворов и т. п.);
- из текста и доклада не ясно, с каким веществом велась работа;
- отсутствуют первичные данные;
- при обработке данных перепутаны единицы измерения, например, кельвины и градусы Цельсия;
- графики построены или оформлены с нарушением общепринятых требований;
- не подписаны оси на графиках или колонки в таблицах;
- отсутствует название таблицы или подпись к рисунку;

- отсутствует оценка точности полученных данных, приведено явно избыточное или недостаточное количество значащих цифр;
- итоговые численные данные приведены без указания их размерности, погрешности или неверно указан знак числа;
- в работе использованы чужие результаты или данные взятые из литературы без ссылки на источник.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

1. Дать определения понятиям:

- термодинамическая система;
- термодинамический параметр;
- функция состояния;
- характеристическая функция;
- термодинамический процесс;
- равновесный процесс;
- неравновесный процесс.

2. Типы термодинамических систем (по их взаимодействию с внешней средой).

3. Перечислить типы процессов (по постоянству внешних параметров).

4. Дать определения понятиям:

- температура
- внутренняя энергия;
- работа, работа расширения, полезная работа;
- теплота;
- энталпия;
- энтропия;
- энергия (потенциал) Гиббса;
- энергия (потенциал) Гельмгольца;
- константа равновесия;
- химический потенциал;
- активность, летучесть, коэффициент активности.

5. Термическое и калорическое уравнения состояния.

6. Первое начало термодинамики.

7. Второе начало термодинамики.

8. Третье начало термодинамики.
9. При каких условиях теплота процесса равна:
  - а) изменению энталпии системы  $\Delta H$ ;
  - б) изменению внутренней энергии системы  $\Delta U$ ;
  - в) стандартной энталпии процесса  $\Delta H^\circ$ ?
10. Дать определения стандартным термодинамическим функциям: стандартная энталпия образования вещества, стандартная энергия Гиббса образования вещества, стандартная энтропия.
11. Почему в справочниках приведены значения стандартных энталпий и энергий Гиббса образования веществ, а аналогичной функции образования для энтропии не вводится, вместо неё даётся стандартное значение энтропии  $S^\circ$ ?
12. Как зависит энталпия вещества от температуры?
13. Как зависит энтропия вещества от температуры?
14. Как зависит энергия Гиббса вещества от температуры?
15. Фундаментальные уравнения для четырёх термодинамических потенциалов ( $U, H, F, G$ ).
16. Чему равны частные производные:  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ ?
17. Выведите одно из соотношений Максвелла.
18. Равновесие в системе может достигаться при:
  - а) минимальном значении  $G$ ;
  - б) минимальном значении  $U$ ;
  - в) минимальном значении  $H$ ;
  - г) максимальном значении  $S$ .
- Когда справедливо каждое из этих утверждений?
19. Как выражается константа равновесия  $K_P$  через энергию Гиббса процесса?
20. Как зависит химический потенциал  $\mu_i$  от  $T; P$ ; активности  $a_i$ ?
21. Уравнение Гиббса – Дюгема.
22. Как константа равновесия зависит от температуры?
23. Какова размерность констант равновесия?
24. При каких условиях константа равновесия  $K_P$  зависит от давления?

25. Какие из приведённых ниже критериев определяют возможность самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса:

- а)  $\Delta G^\circ < 0$ ; б)  $\Delta G < 0$ ; в)  $K \geq 1$ ;
- г)  $K > P$ ; д)  $\Delta S > 0$ ; е) ЭДС > 0?

26. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Как изменится варианность системы, если  $P = \text{const}$ ?

27. Дайте определения понятиям: компонент; независимый компонент; фаза.

28. Могут ли в однокомпонентной системе одновременно сосуществовать в равновесном состоянии пар, жидкость и две твёрдые полиморфные модификации?

29. Сколько тройных точек может присутствовать на фазовой диаграмме однокомпонентной системы?

30. Какие функции смешения равны нулю для идеального раствора: а) энталпия; б) энтропия; в) объём; г) энергия Гиббса?

31. Какие растворы называются идеальными, регулярными, атермальными?

32. Сформулируйте критерий термодинамического соответствия Редлиха – Кистера.

33. Как по известному равновесному давлению пара над жидкостью при двух температурах найти значение давления пара при третьей температуре?

34. Почему температура кипения раствора, содержащего нелетучий компонент, повышается (по сравнению с индивидуальным растворителем), а температура кристаллизации такого раствора понижается?

35. Почему величины криоскопических констант больше, чем эбулиоскопических?

36. Почему наличие примеси всегда понижает температуру плавления?

37. Почему растворимость газов в жидкостях всегда уменьшается с повышением температуры, а растворимость твёрдых веществ чаще (но не всегда) возрастает?

38. Перегонка с водяным паром. Почему перегонка с водяным паром приводит к уменьшению температуры, необходимой для перегонки? В каких случаях необходимо применять перегонку с водяным паром?

39. Отличается ли равновесное давление пара некоторого твёрдого вещества от его равновесного давления над насыщенным раствором этого вещества?

40. Сформулируйте «правило рычага» для расчёта равновесного состава двухкомпонентных систем.

41. Однокомпонентные многофазные системы:

- уравнение Клапейрона – Клаузиуса;
- фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Схематично изобразите фазовые диаграммы воды и серы;
- критическое состояние вещества. Критические параметры.

42. Многокомпонентные, многофазные системы:

- как экспериментально получают данные для построения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем?
- приведите примеры «идеальных» двухкомпонентных систем при фазовых равновесиях «жидкость – пар», «жидкость – твёрдое тело». Какой вид имеют их фазовые диаграммы в координатах «температура – состав»?
- приведите примеры двухкомпонентных систем, образующих реальные жидкые (равновесие «жидкость – пар») или твёрдые (равновесие «жидкость – твёрдое тело») растворы. Какой вид имеют их фазовые  $T$ - $x$ -диаграммы?

40. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Основные допущения, вывод уравнения изотермы.

41. Изотерма адсорбции БЭТ. Основные допущения, вывод уравнения изотермы.

## **СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ**

### **Рекомендуемая литература**

*Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н. Термодинамика для химиков. 2-е изд. М.: Коллесс, 2004.*

*Березин И. В., Клёсов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976.*

*Вииняков А. В., Кизим Н. Ф.* Физическая химия. М.: Химия, 2012.

*Гаммет Л.* Основы физической органической химии: пер. с англ. М.: Мир, 1972.

*Карапетьянц М. Х.* Химическая термодинамика. 3-е изд. М.: Химия, 1975.

*Краткий* справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003.

*Кудряшева Н. С., Бондарева Л. Г.* Физическая химия: учеб. для бакалавров. М.: Юрайт, 2014.

*Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.

*Пармон В. Н.* Лекции по химической термодинамике: учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2004.

*Пармон В. Н.* Термодинамика неравновесных процессов для химиков с приложениями к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии. Долгопрудный: Интеллект, 2015.

*Пархомчук Е. В., Рогов В. А., Садыков В. А., Пармон В. Н.* Химическая термодинамика для геологов: учеб. пособие. Новосибирск: НГУ, 2012.

*Практикум по физической химии. Термодинамика* / под ред. Е. П. Агеева, В. В. Лунина. М.: Академия, 2010. 224 с.

*Практикум по физической химии. Физические методы исследования* / под ред. М. Я. Мельникова, Е. П. Агеева, В. В. Лунина. М.: Академия, 2014. 526 с.

*Практические работы по физической химии* / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. СПб.: Профессия, 2002. 384 с.

*Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013.

*Салем Р. Р.* Физическая химия. Термодинамика. М.: Физматлит, 2004.

*Шаронов В. Е.* Компьютер для химика: учеб.-метод. пособие. Новосибирск: НГУ, 2003.

*Экспериментальные* методы физической химии / под ред. В. Н. Пармона, В. А. Рогова. Долгопрудный: Интеллект, 2017. 408 с.

## **Учебные видеофильмы<sup>3</sup>**

1. Рогов В. А., Дубовицкая В. П. Равновесие жидкость – пар в однокомпонентной системе. (Лабораторная работа Ф-1. 7 мин). Новосибирск: НГУ, 2013.
2. Рогов В. А., Резепова Д. О., Дубовицкая В. П. Равновесие жидкость – пар в бинарных системах. (Лабораторная работа Ф-2. 7 мин). Новосибирск: НГУ, 2013.
3. Рогов В. А., Грекова А. Д., Арзуманов С. С., Усатенко Д. О., Столярова Е. А. Фазовая диаграмма системы  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ . (Лабораторная работа Ф-3. 16 мин). Новосибирск: НГУ, 2013.
4. Рогов В. А. Каталитическая установка с проточным реактором. (Лабораторные работы ГХ-1 и К-21, 20 мин). Новосибирск: НГУ, 2008.
5. Абикеева Т. А., Бондарева М. Д., Рогов В. А., Ганина М. Д., Матвеева А. М., Кириллова Л. Н. Определение константы диссоциации эриохромового чёрного Т. Спектрофотометр Cary-50. (Лабораторная работа С-1. 12 мин). Новосибирск: НГУ, 2018.
6. Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Рогов В. А. Спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1, С-2 и С-3. 5 мин). Новосибирск: НГУ, 2009.
7. Пархомчук Е. В., Рогов В. А. Определение константы диссоциации метилового оранжевого. Спектрофотометр Cary-50. (Лабораторная работа С-2. 22 мин). Новосибирск: НГУ, 2016.
8. Лукина М. В., Епанчинцева А. В., Степанов А. Г., Рогов В. А. Определение константы диссоциации бромтимолового синего. Спектрофотометр Agilent HP 8453. (Лабораторная работа С-3. 12 мин). Новосибирск: НГУ, 2008.
9. Ложкина Н. В., Рогов В. А. Кондуктометрическое титрование. (Лабораторная работа Кн-1. 7 мин). Новосибирск: НГУ, 2012.
10. Коскин И. П. Основы потенциометрии. (К лабораторным работам П-1–П-3. 15 мин). Новосибирск: НГУ, 2014.

---

<sup>3</sup> Видеофильмы размещены на компьютерах в комнатах, где выполняются лабораторные работы, а также доступны на сайте ФЕН, на DSpace и по ссылке <http://lib.nsu.ru:8081/xmlui/handle/nsu/9092>.

11. Ложкина Н. В., Рогов В. А. Определение рК<sub>a</sub> уксусной кислоты кондуктометрическим методом. (Лабораторная работа Кн-2. 9 мин). Новосибирск: НГУ, 2012.
12. Давлетгильдеева А. Т., Зверева Д. П., Рогов В. А. Потенциометрическое определение коэффициентов активности соляной кислоты. (Лабораторная работа П-1. 6 мин). Новосибирск: НГУ, 2014.
13. Шлотгауэр А. А., Соломина С. А., Рогов В. А. Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-2. 8 мин). Новосибирск: НГУ, 2008.
14. Зимонина А. А., Зотова Н. Л., Рогов В. А., Неукина О. В., Дубовицкая В. П. Потенциометрическое титрование двухосновных кислот. (Лабораторная работа П-4. 11 мин). Новосибирск: НГУ, 2018.
15. Грекова А. Д., Ложкина Н. В., Рогов В. А. Выполнение лабораторных работ по теме: Адсорбция. (9 мин). Новосибирск: НГУ, 2013.
16. Грекова А. Д., Рогов В. А., Ложкина Н. В. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте. (Лабораторная работа А-2. 9 мин). Новосибирск: НГУ, 2013.
17. Грекова А. Д., Рогов В. А. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте. (Лабораторная работа А-3. 8 мин). Новосибирск: НГУ, 2013.
18. Когай Н. В., Кочеткова А. С., Рогов В. А. Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом. (Лабораторная работа А-4. 10 мин). Новосибирск: НГУ, 2017.
19. Рогов В. А. Определение площади удельной поверхности пористых материалов методом БЭТ. (Лабораторная работа А-5. 14 мин). Новосибирск: НГУ, 2017.
20. Грибов Е. Н., Рогов В. А. Определение энтропии двухатомных молекул по данным ИК-спектроскопии. (Лабораторная работа ИК-1. 15 мин). Новосибирск: НГУ, 2017.
21. Васиховская В. А., Аладинская В. И. Операция «Химик» или новые приключения Чаплина. (Охрана труда в химической лаборатории. 7 мин). Новосибирск: НГУ, 2016.
22. Талзи Е. П. ЯМР-спектроскопия. (Теория метода. Лабораторная работа Я-1. 33 мин). Новосибирск: НГУ, 2008.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
О создании Практикума и Лаборатории физической химии на факультете естественных наук НГУ.....	6
Используемые обозначения .....	10
ВВЕДЕНИЕ.....	13
<b>1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ .....</b>	<b>20</b>
1.1. Фазовые равновесия в однокомпонентной системе.....	20
1.2. Равновесие «пар – жидкость» в двухкомпонентной системе ..	22
1.3. Равновесие «твёрдое тело – жидкость» в двухкомпонентной системе. Уравнение Шредера .....	27
1.4. Лабораторные работы Ф-1–Ф-3.....	34
Контрольные вопросы .....	48
Библиографический список .....	49
Приложение 1.1 .....	49
<b>2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ.</b> ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ .....	50
2.1. Газовая хроматография .....	50
2.2. Каталитическое дегидрирование спиртов .....	52
2.3. Лабораторная работа ГХ-1.....	54
Контрольные вопросы .....	60
Библиографический список .....	60
<b>3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗА- ЦИИ. ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ .....</b>	<b>61</b>
3.1. Ядерный магнитный момент .....	61
3.2. Спектры ЯМР и их интерпретация. Химический сдвиг .....	63
3.3. Лабораторная работа Я-1 .....	65
Контрольные вопросы .....	67
Запись спектра ЯМР на спектрометре Bruker DPX-250 NMR .....	68
<b>4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ .....</b>	<b>70</b>
4.1. Оптическая спектроскопия .....	70
4.2. Анализ кислотно-основных равновесий в растворах .....	77

4.3. Лабораторные работы С-1–С-4 .....	80
Контрольные вопросы .....	99
Библиографический список .....	99
Приложение 4.1 .....	100
Приложение 4.2 .....	101
<b>5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.</b>	
<b>КОНДУКТОМЕТРИЯ .....</b>	<b>110</b>
5.1. Кондуктометрия .....	110
5.2. Измерение электропроводности растворов электролитов .....	114
5.3. Лабораторные работы Кн-1 и Кн-2 .....	120
Контрольные вопросы .....	130
Приложение 5.1 .....	131
<b>6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.</b>	
<b>ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ .....</b>	<b>132</b>
6.1. Потенциометрия .....	132
6.2. Теория Дебая – Хюккеля .....	151
6.3. Лабораторные работы П-1–П-4 .....	156
Контрольные вопросы .....	175
Библиографический список .....	176
Приложение 6.1 .....	177
Приложение 6.2 .....	180
Приложение 6.3 .....	182
<b>7. АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ .....</b>	<b>183</b>
7.1. Модели и уравнения для описания адсорбции .....	183
7.2. Лабораторные работы А-1–А-5 .....	192
7.3. Контрольные вопросы .....	217
Библиографический список .....	218
<b>8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ .....</b>	<b>219</b>
8.1. ИК-спектры двухатомных молекул в газе .....	221
8.2. Методики регистрации ИК-спектров .....	230
8.3. Элементы статистической термодинамики .....	237
8.4. Лабораторные работы ИК-1 и ИК-2 .....	243
Контрольные вопросы .....	253

Библиографический список .....	254
Приложение 8.1 .....	254
<b>ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ПРАКТИКУМА. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЁТА О РАБОТЕ .....</b>	<b>257</b>
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ .....	261
<b>СПИСОК УЧЕБНЫХ ПОСОБИЙ .....</b>	<b>264</b>

Учебное издание

**Рогов** Владимир Алексеевич, **Антонов** Артем Артемович,  
**Арзуманов** Сергей Суренович, **Грекова** Александра Дмитриевна,  
**Зеленина** Людмила Николаевна, **Мельгунов** Максим Сергеевич,  
**Минюкова** Татьяна Петровна, **Нецкина** Ольга Владимировна,  
**Пармон** Валентин Николаевич, **Пархомчук** Екатерина Васильевна,  
**Рудаков** Елисей Сергеевич, **Степанов** Александр Григорьевич,  
**Трухан** Сергей Николаевич, **Шубин** Александр Аркадьевич

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

**Часть 1  
Химическая термодинамика**

Учебно-методическое пособие

Издание второе, переработанное

Редактор *A. A. Скворцова*  
Оригинал-макет *H. B. Ложкиной*

Подписано в печать 00.00.0000 г.  
Формат 60x84 1/16 Офсетная печать.  
Уч.-изд. л. 17. Усл. печ. л. 15,8. Тираж --- экз.  
Заказ № ----  
Издательско-полиграфический центр НГУ.  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.