

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению практических работ

По дисциплине Б1.О.03.01.04 Физическая химия
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

направленность программы (профиль)
Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки
бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) А.М. Калинин, профессор, д.х.н., Г.С.Скиба, доцент, к.т.н.,
И.Р.Елизарова, доцент, к.т.н., Ю.В. Стулов, доцент, к.х.н.
ФИО, должность, ученая степень, (звание)

Пояснительная записка

1. **Методические указания** составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля).

Целью дисциплины «Физическая химия» является формирование понимания студентами сущности химических и физических процессов на основе изучения основных естественнонаучных законов и практическое использование полученных знаний для решения конкретных научных и технических задач. Цель определяется федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия (уровень бакалавриата).

Задачи дисциплины (модуля):

- ознакомить обучающихся с представлениями о связи между химическими и физическими явлениями, основными законами, управляющими химическими процессами, и зависящими от условий их протекания и свойств участвующих веществ; проблемами, которыми занимается физическая химия;
- сформировать навыки в практическом использовании законов и решении задач;
- сформировать навыки проведения лабораторных исследований физико-химических процессов.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Физическая химия»

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия профиль «Неорганическая химия и химия комплексных соединений»:

ОПК-1 Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений

ОПК-2 Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием

ОПК-6 Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе.

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
1.	ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью	Знать: - начала термодинамики и основные уравнения химической термодинамики; -методы термодинамического описания химических и фазовых равновесий в многокомпонентных системах; -термодинамику растворов

			<p>электролитов и электрохимических систем;</p> <ul style="list-style-type: none"> - уравнения формальной кинетики; - уравнения кинетики элементарных, сложных, цепных, гетерогенных и фотохимических реакций; - основные теории гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа - способы управления скоростями и направлениями химических процессов. <p>Уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - прогнозировать влияние различных факторов на равновесие в химических реакциях; - определять направленность процесса в заданных начальных условиях; - устанавливать границы областей устойчивости фаз в однокомпонентных и двойных системах; - определять составы сосуществующих фаз в бинарных гетерогенных системах; - составлять кинетические уравнения в дифференциальной и интегральной формах для простых реакций; - прогнозировать влияние температуры на скорость процесса; - применять современное оборудование и приборы при решении практических задач. <p>Владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - навыками вычисления тепловых эффектов химических реакций в условиях постоянства давления или объема; - навыками вычисления констант равновесия химических реакций при заданной температуре; - навыками вычисления парциальных давлений и составов равновесных фаз в двухкомпонентных системах; <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ОПК-1.1. Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов в части, связанной с экспериментальными физико-химическими исследованиями.</p> <p>ОПК-1.2. Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии в</p>
--	--	--	---

			<p>части физико-химических исследований.</p> <p>ОПК-1.3. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических физико-химических работ химической направленности <i>в части..</i></p>
2.	<p>ОПК-2. Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<p>Знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - основные методы физико-химических исследований <p>Уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - проводить выбор оптимального метода исследований <p>Владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - проведением методики эксперимента с соблюдением техники безопасности; - изучением фазовых диаграмм с применением термических методов; - способами изучения скоростей реакций в различных условиях. <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ОПК-2.1. Работает с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности при проведении экспериментов</p> <p>ОПК-2.2. Проводит синтез веществ и материалов разной природы с использованием имеющихся методик физико-химического анализа.</p> <p>ОПК-2.3. Проводит стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на основе существующих методов физ.химии.</p> <p>ОПК-2.4. Проводит исследования свойств веществ и материалов (термических свойств, определение удельной поверхности и пористости, размеров частиц и т.д.) с использованием серийного научного оборудования.</p>
3.	<p>ОПК-6. Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<p>Знать:</p> <ul style="list-style-type: none"> - экспериментальные методы, используемые для решения задач физической химии <p>Уметь:</p> <ul style="list-style-type: none"> - обрабатывать и интерпретировать полученные экспериментальные данные. <p>Владеть:</p> <ul style="list-style-type: none"> - методами представления полученных результатов. <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ОПК-6.1. Представляет результаты работы в виде отчета по стандартной форме на русском языке.</p> <p>ОПК-6.2. Представляет информацию химического содержания с учетом требований библиографической культуры с приложением к отчету.</p>

			<p>ОПК-6.3. Представляет результаты работы в виде тезисов доклада на русском и английском языке в соответствии с нормами и правилами, принятыми в химическом сообществе, и требованиями оргкомитета соответствующей конференции, съезда и т.д. .</p> <p>ОПК-6.4. Готовит презентацию по теме работы и представляет ее на русском и английском языке.</p>
--	--	--	--

Таблица 2 - Перечень практических работ

№ п/п	Наименование практических работ	Кол-во часов	№ темы по табл. 4 РП
1	2	3	4
	5 семестр		
1.	Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса.	6	2
2.	Первый закон термодинамики. Закон Гесса и его следствия.	6	2
3.	Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа.	6	2
	Всего в 5 семестре:	18	
	6 семестр		
4.	Способы выражения концентраций и взаимный их пересчет	2	3
5.	Вычисление парциальных молярных величин	2	3
6.	Закон Рауля. Расчет относительного понижения давления пара над раствором.	2	3
7.	Повышение температуры кипения раствора	2	3
8.	Понижение температуры замерзания раствора.	2	3
9.	Осмотическое давление растворов.	4	3
10.	Решение технологических задач с использованием диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем.	4	3
11.	Средняя ионная активность. Ионная моляльность. Первое приближение теории Дебая-Гюккеля.	2	4
12.	Форма записи гальванического элемента. Уравнение Нернста. Стандартный электродный потенциал.	2	4
13.	Удельная электропроводность. Эквивалентная электропроводность. Предельная электропроводность.	2	4
14.	Уравнение Аррениуса. Закон разведения Оствальда.	2	4
15.	Абсолютная подвижность иона. Подвижность иона. Предельная подвижность иона.	2	4
16.	Закон Кольрауша. Закон Стокса. Правило Вальдена-Писаржевского.	2	4
17.	Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС). Стандартная ЭДС. Температурный коэффициент ЭДС.	4	4
18.	Полярография.	2	4
	Всего в 6 семестре:	36	
	7 семестр		
19.	Закон действующих масс. Расчет констант равновесия химических реакций по стандартной энергии Гиббса.	2	5
20.	Зависимость констант равновесия от температуры.	2	5
21.	Расчет выхода продуктов реакции	4	5

22.	Определение скорости реакции	4	6
23.	Кинетические кривые	4	6
24.	Составление кинетических уравнений для известного механизма реакций	4	6
25.	Определение константы скорости реакции	4	6
26.	Зависимость константы скорости реакции от температуры	2	6
27.	Определение времени полураспада для реакций разных порядков.	2	6
28.	Определение порядка реакции	2	6
29.	Механизмы каталитического превращения углеводородов.	4	7
30.	Энергия активации каталитических реакций.	2	7
31.	Температурная зависимость кинетических постоянных	4	7
32.	Определение скорости гетерогенной каталитической реакции.	4	7
33.	Кинетика реакций кислотного катализа.	2	7
34.	Статистические средние значения макроскопических величин. Ансамбли Гиббса.	4	8
35.	Молекулярная сумма по состояниям и сумма по состояниям макроскопической системы.	2	8
36.	Статистические расчеты энтропии. Формула Больцмана. Формула Закура-Тетроде. Поступательная сумма по состояниям.	4	8
37.	Вращательная сумма по состояниям.	2	8
38.	"Замораживание" вращательной степени свободы.	4	8
39.	Колебательная сумма по состояниям. "Замораживание" колебательной степени свободы.	2	8
40.	Расчет констант равновесия химических реакций методом статистической термодинамики.	2	8
41.	Межмолекулярные взаимодействия. Точечные дефекты кристаллических решеток.	4	8
42.	Соотношение взаимности Онзагера. Коэффициент термодиффузии.	2	8
	Всего в 7 семестре:	72	
	Всего:	126	

ОБЩИЕ ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Составитель - профессор кафедры химии и строительного материаловедения
Калинкин Александр Михайлович

Методические указания к выполнению практических работ по дисциплине «Физическая химия» для студентов направления 04.03.01 Химия разработаны в соответствии с государственным образовательным стандартом.

Настоящие методические указания включают рекомендации к выполнению практических работ и список рекомендуемой литературы.

Основной целью курса является изучение базовых разделов физической химии – химической термодинамики, учения о фазовых равновесиях и растворах, электрохимии, химической кинетики и катализа.

В результате освоения дисциплины «Физическая химия» обучающийся должен:

- **знать:** основные теоретические закономерности физико-химических процессов
- **уметь:** использовать теоретические и практические знания по физической химии для решения вопросов, связанных с практической деятельностью в области различных технологий
- **владеть:** постановкой и проведением физико-химического эксперимента, обработкой экспериментальных данных.

Рекомендации к выполнению практических работ

Термодинамика в физической химии

Практическое задание № 1.

Тема: Уравнения состояния. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Обучающиеся должны уметь на основе уравнения Менделеева-Клапейрона и законов Гей-Люссака, Шарля, Бойля-Мариотта, Дальтона рассчитывать термодинамические параметры идеальных газов и их смесей, а также изменения параметров в различных процессах. По мере повышения плотности газа и понижения температуры поведение газов все более отличается от идеального. Для описания свойств таких газов было предложено большое число различных эмпирических уравнений состояния. Наиболее известное из них – уравнение Ван-дер-Ваальса. Обучающиеся должны уметь построить изотермы газов, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, рассчитывать на его основе свойства реальных газов, в том числе критические температуру, давление, молярный объем, и описать их переход в жидкое состояние.

Практическое задание № 2.

Тема: Первый закон термодинамики. Закон Гесса и его следствия.

Когда система участвует в каких-либо процессах, то она может при этом производить работу (или над нею может совершаться работа) и принимать участие в теплообмене с окружающей средой (выделять или поглощать теплоту). Из закона сохранения энергии следует соотношение $Q = \Delta U + W$, где Q — количество сообщенной системе теплоты; ΔU — приращение внутренней энергии; W — суммарная работа, совершенная системой. Указанное уравнение является математическим выражением первого закона термодинамики. Так как о теплоте и работе можно говорить только тогда, когда система состоит из очень большого числа частиц, то

первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии применительно к макроскопическим системам. Обучающиеся должны на основе первого закона термодинамики и уравнения состояния идеального газа уметь рассчитывать количество теплоты, работу, изменение внутренней энергии для изохорных, изобарных, изотермических и адиабатических процессов.

При протекании химических реакций происходит перестройка электронных оболочек реагентов, в результате чего могут рваться старые химические связи и образовываться новые. Так как для разрыва химических связей в исходных веществах потребуется затратить определенную энергию, а при образовании связей в молекулах продуктов реакции она будет выделяться, то протекание химической реакции будет сопровождаться изменением энергии системы, т.е. выделением или поглощением теплоты. Основным законом термохимии - закон Гесса, который является следствием первого закона термодинамики: тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса (промежуточных стадий), а определяется только начальным и конечным состояниями системы (т.е. состоянием исходных веществ и продуктов реакции). Обучающиеся должны на основе закона Гесса и двух его следствий вычислять тепловые эффекты химических реакций при постоянных давлении или объеме, энтальпии образования и сгорания веществ с использованием справочных термодинамических данных.

Практическое задание № 3.

Тема: Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Формула Кирхгофа.

Согласно закону Гесса можно вычислить тепловой эффект реакции при той температуре (обычно это 298,15 К), при которой известны теплоты образования или теплоты сгорания всех реагентов. Для расчета теплового эффекта реакции при различных температурах применяют уравнение Кирхгофа с использованием температурной зависимости теплоемкостей в виде степенных рядов. Последние справедливы в определенном интервале температур; нижним пределом этого интервала обычно выбирается 298 К. При 298 К можно легко рассчитать тепловой эффект реакции по первому или

второму следствиям закона Гесса. В связи с этим уравнение Кирхгофа целесообразно будет проинтегрировать в интервале температур 298—Т. Если температурные зависимости теплоемкостей неизвестны, можно воспользоваться средними теплоемкостями для реагентов.

Практическое задание № 4.

Тема: Энтропия как функция состояния. Методы расчета изменения энтропии в различных процессах.

Энтропия — функция состояния системы. Поэтому ее изменение определяется начальным и конечным состояниями системы и не зависит от того, совершался процесс квазистатически или нестатически. Это положение дает возможность вычислить изменение энтропии при любом реальном процессе, мысленно заменяя его одним или несколькими квазистатическими процессами, в результате которых система переводится из начального в то же конечное состояние, что и при нестатическом процессе.

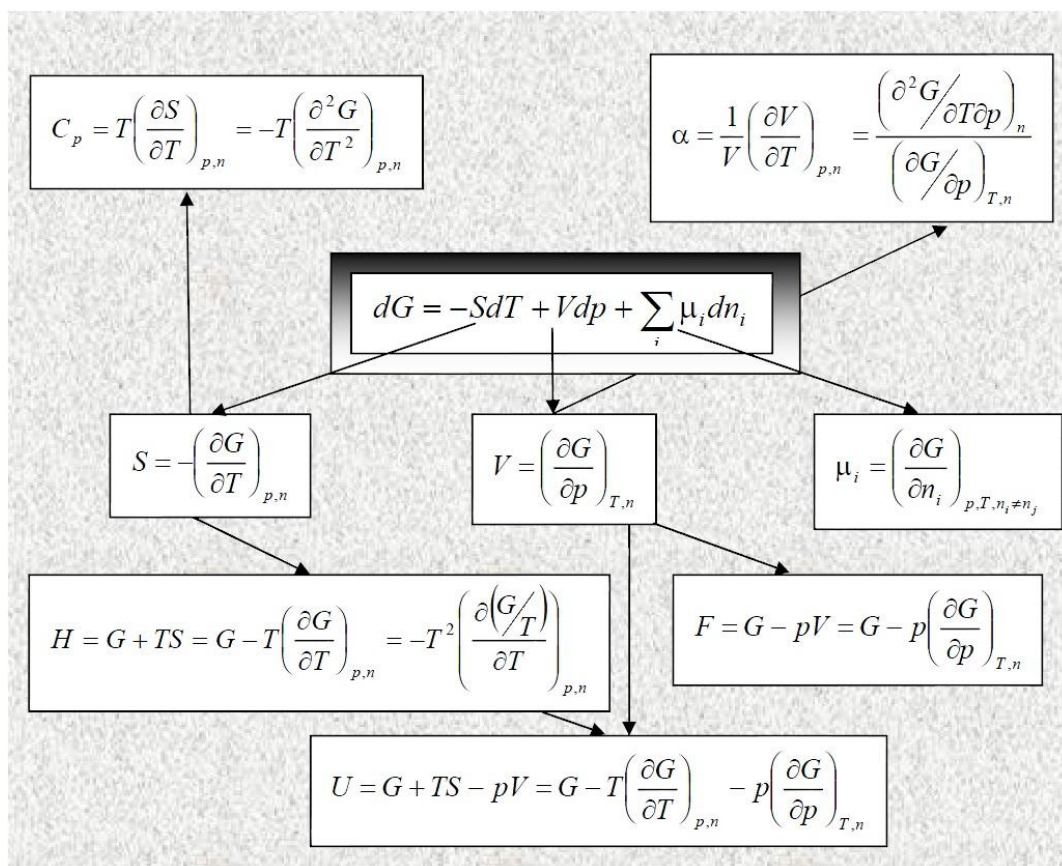
Часто физико-химические процессы осуществляются при нормальном атмосферном давлении. Энтропия при этих условиях обозначается через $S^\circ(T)$ и называется стандартной энтропией. Наличие табличных данных для $S^\circ(298)$ позволяет легко вычислить изменение энтропии в различных процессах при сравнимых условиях. Обучающиеся должны уметь вычислять изменение энтропии при фазовых превращениях, при изотермическом расширении (сжатии) 1 моль газа, при нагревании системы.

Практическое задание № 5.

Тема: Методы расчета характеристических функций.

Функции состояния системы, посредством которых и их производных по соответствующим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы, называются характеристическими функциям. Характеристические функции впервые были введены Массье (1869). Согласно определению характеристических функций к ним необходимо относить внутреннюю энергию U , энтальпию H , энергию Гельмгольца F и энергию Гиббса G . Исходя из рассмотренных свойств характеристических функций, внутреннюю энергию можно назвать изохорно-изоэнтروпийным потенциалом, энтальпию — изобарно-

изоэнтропийным, энергию Гельмгольца — изохорно-изотермическим и энергию Гиббса — изобарно-изотермическим потенциалом. Для расчета U , H , F и G обучающиеся должны воспользоваться уравнениями, приведенные на схеме, поясняющей взаимосвязь между характеристическими функциями и термодинамическими свойствами системы:



Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. — 7-е издание, стереотипное — М.: Высшая школа, 2015. — 527 с: ил
2. Краснов К.С. и др. Физическая химия, Т.1,2. М.: Высшая школа. 2014.
3. Артемов А.В. Физическая химия. Учебник (бакалавриат). М.: Академия. 2013.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. 2008.
5. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М: Высш. школа. 2007.

Дополнительная литература

1. Электрохимия и химическая кинетика. Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов ; Казань : Издательство КНИТУ, 2014. – 371 с.

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=427844&sr=1

2. Химическая кинетика: Теория и практика / Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, А.М. Кочнев,

С.С. Ахтямова ; Казань : Издательство КНИТУ, 2013. – 80 с.

http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=258758&sr=1

3. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия : учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 672 с.

<https://e.lanbook.com/reader/book/58166/#1>

ОБЩИЕ ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Составитель – Скиба Галина Степановна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии и строительного материаловедения.

Основная цель: овладение способами выражения концентраций и их взаимного пересчета, расчетом парциальных молярных величин, решением задач на расчет коллигативных свойств разбавленных растворов, решение технологических задач с использованием диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем, использование закона действующих масс, расчет выхода продуктов реакции, определение кинетических параметров химических реакций.

Задачи курса: научить решать практические задачи по различным темам фазовых равновесий и растворам, химическим равновесиям, химической кинетике.

Должен знать:

- теоретические закономерности физико-химических процессов и основы химических, адсорбционных и фазовых равновесий: законы Рауля для расчета парциального давления и понижения давления пара над раствором, Гиббса-Дюгема для определения экстенсивных свойств и парциальных молярных величин компонентов, уравнения для расчета понижения (повышения) температур замерзания (кипения) растворов, определения осмотического давления, решение технологических задач с использованием диаграмм состояния, химическое равновесие в идеальных и неидеальных системах, уравнение изотермы Вант-Гоффа, уравнения изобары и изохоры, теоретические основы процесса адсорбции, уравнения Генри, Лэнгмюра, ВЭТ.

Должен владеть:

- знанием основных физико-химических констант, их размерностью
- элементами высшей математики – взятием производной функции и интегрированием

Рекомендации к выполнению практических работ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

РАСТВОРЫ.

Тема: Способы выражения концентраций и их взаимный пересчет

Растворами называются такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ. Важнейшей характеристикой раствора является его состав. Состав раствора можно выразить через массовые, объемные, молярные и другие количества компонентов. Массовый процент — это количество граммов растворенного вещества, приходящееся на 100 г раствора.

Массовой долей или массовым соотношением компонента в растворе называется масса компонента, приходящаяся на 1 г раствора. Массовая доля i -го компонента определяется из соотношения

$$C_i = g_i / (g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_l + g_k) \quad (1)$$

Где $g_1, g_2, g_3, \dots, g_l, g_k$ - массовые количества соответствующих компонентов.

Молярная концентрация (или молярность) равна числу молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Моляльная концентрация или моляльность равна числу молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Молярной долей компонента называется число молей компонента на один моль раствора. Молярная доля i -компонента равна отношению числа молей i -компонента к сумме молей всех компонентов в растворе и определяется соотношением

$$x_i = n_i / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)$$

Условные обозначения: g — массовый процент, C — молярность, N — нормальность, m — моляльность, x_1 — молярная доля растворителя, x_2 — молярная доля растворенного вещества, M_1 — молекулярная масса

растворителя, M_2 – молекулярная масса растворенного вещества, \mathcal{E}_2 - грамм-эквивалент растворенного вещества.

Пример. При 15 °С 20%-ный раствор серной кислоты имеет плотность 1.145 г/мл. Пересчитать концентрацию этого раствора на молярную, нормальную, моляльную концентрации и концентрацию в молярных долях.

Решение 1. Расчет молярности

$$C = \frac{1000 \rho g}{M_2 100} = \frac{1000 \cdot 1.145 \cdot 20}{98 \cdot 100} = 2.31 \text{ моль/л}$$

2. Расчет нормальности

$$N = \frac{1000 \cdot \rho \cdot g}{\mathcal{E}_2 \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 1.145 \cdot 20}{49 \cdot 100} = 4,62 \text{ г – экв/л}$$

3. Расчет моляльности

$$m = \frac{1000 g}{M_2 \cdot (100 - g)} = \frac{1000 \cdot 20}{98 \cdot (100 - 20)} = 2.55 \text{ моль/1000 г}$$

4. Расчет концентрации в молярных долях

$$X = \frac{\frac{g}{M_2}}{\left(\frac{g}{M_2}\right) + (100 - g)/M_1} = \frac{20/98}{(20/98) + (100 - 20)/18} = 0,044$$

Тема: Вычисление парциальных молярных величин

В общем виде парциальная молярная величина равна отношению бесконечно малого изменения данного экстенсивного свойства раствора к бесконечно малому изменению числа молей i -го компонента при постоянстве температуры, давления и числе молей всех других компонентов

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

Любое свойство раствора $X_{\text{общ}}$ можно выразить через парциальные молярные величины \bar{g}_1 , \bar{g}_2 и состав раствора n_1 , n_2 (число молей компонентов, образующих раствор) по первому уравнению Гиббса-Дюгема:

$$G_{\text{общ}} = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 \quad (1)$$

Свойство одного моля раствора определяется по уравнению:

$$G_{\text{общ}} = \bar{g}_1 x_1 + \bar{g}_2 x_2, \quad (2)$$

где x_1 и x_2 , молярные доли компонентов

Пример. В системе ртуть(I) – таллий (II) при 298 К для раствора с молярной долей ртути $x_2 = 0,55$ равны $\Delta\bar{G}_1 = -2130$ Дж/моль, $\Delta\bar{G}_2 = -163,3$ Дж/моль, $\Delta\bar{S}_1 = 5,4$ Дж/моль К, $\Delta\bar{S}_2 = 3,48$ Дж/моль К. Определить изменение парциальных молярных энтальпий, а также изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при образовании 2 кг раствора данной концентрации из чистых компонентов.

Решение. 1) Определяем по уравнению (2) изменение энергии Гиббса для одного моля раствора:

$$\Delta G = \Delta\bar{G}_1 x_1 + \Delta\bar{G}_2 x_2 = 0,55(-2130) + 0,45(-163,3) = -1245 \text{ Дж/моль.}$$

Масса одного моля раствора равна

$$0,55 \cdot 200,6 + 0,45 \cdot 204,4 = 202,3.$$

2) рассчитываем изменение энергии Гиббса для 1 кг раствора

$$\Delta G = -1245 \frac{1000}{202,3} = -6150 \text{ Дж/кг.}$$

3) Вычисляем изменение энтропии для одного моля раствора

$$\Delta S = x_1 \Delta\bar{S}_1 + x_2 \Delta\bar{S}_2 = 0,55 \cdot 5,4 + 0,45 \cdot 3,48 = 4,54 \text{ Дж/моль К.}$$

4) Рассчитываем изменение энтропии для 1 кг раствора:

$$\Delta S = 4,54 \frac{1000}{202,3} = 22,4 \text{ Дж/кг К.}$$

5) Определяем изменение энтальпии ΔH для 1 кг раствора:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = -6150 + 298 \cdot 22,4 = 534 \text{ Дж/кг.}$$

6) Находим изменение парциальных молярных энтальпий обоих компонентов:

$$\Delta\bar{H}_1 = \Delta\bar{G}_1 + T \Delta\bar{S}_1 = -2130 + 298 \cdot 5,4 = -521 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta\bar{G}_2 + T \Delta\bar{S}_2 = -163,3 + 298 \cdot 3,48 = 847 \text{ Дж/моль.}$$

Тема. **Закон Рауля.**

Для идеальных и предельно разбавленных растворов давление насыщенного пара растворителя над раствором определяется законом Рауля:

$$P_1 = x_1 P_1^0 \quad (3),$$

где P_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором, P_1^0 – давление пара растворителя над чистым растворителем, x_1 – молярная доля растворителя.

Выразив x_1 через $(1 - x_2)$, из уравнения (3) получаем уравнение:

$$(P_1^0 - P_1) / P_1^0 = x_2 \quad (4),$$

где $(P_1^0 - P_1)$ – понижение давления насыщенного пара растворителя,

$(P_1^0 - P_1) / P_1^0$ – относительное понижение пара растворителя.

Зная относительное понижение давления пара можно рассчитать молекулярную массу растворенного вещества по уравнению:

$$M_2 = (g_2 M_1 P_1^0 / \Delta P g_1) \quad (5),$$

где g_1 , g_2 и M_1 , соответственно, массы растворителя, растворенного вещества и молекулярная масса растворителя.

Пример. При 25°C давление паров воды равно 32,3 гПа. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащим 6 г мочевины в 180 г воды?

Решение: Рассчитываем молярную долю растворителя в растворе

$$X_1 = \frac{g_1 / M_1}{\left(\frac{g_2}{M_2}\right) + g_1 / M_1} = \frac{180 / 18.02}{180 / 18.02 + 6 / 60.05} = 0,99$$

Давление пара растворителя над раствором определяем по формуле (3)

$$P_1^0 = 0,99 * 32,3 = 31,98 \text{ гПа.}$$

Тема. Повышение температуры кипения раствора.

Повышение температуры кипения разбавленных растворов прямо пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E m \quad (6),$$

где E - эбуллиоскопическая постоянная, m - моляльность раствора.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_1 - T_1^0 \quad (7)$$

где T_1^0 – температура кипения чистого растворителя, T_1 – температура кипения раствора.

Эбуллиоскопическая постоянная выражается уравнением

$$E = R(T_1^0)^2 M_1 / 1000 \Delta H_{\text{исп}} \quad (8),$$

где T_1^0 – температура кипения чистого растворителя, M_1 – молекулярная масса растворителя, $\Delta H_{\text{исп}}$ – молярная теплота испарения, R – универсальная газовая постоянная.

Молекулярную массу растворенного вещества можно вычислить по уравнению:

$$M_2 = E g_2 1000 / \Delta T_{\text{кип.}} g_1 \quad (9).$$

Пример. Температура кипения сероуглерода $46,2^\circ\text{C}$. Его эбуллиоскопическая постоянная $2,3$. В 50 г сероуглерода растворено $0,9373$ г бензойной кислоты. Полученный раствор имеет температуру кипения $46,39^\circ\text{C}$. Определить молекулярную массу бензойной кислоты в сероуглероде.

Решение. Рассчитываем моляльность растворенного вещества-бензойной кислоты

$$X_2 = \frac{0,9373/122,12}{\left(\frac{0,9373}{122,12}\right) + \left(\frac{50}{76,13}\right)} = \frac{0,0077}{0,0077+0,664} = 0,011.$$

Определяем молекулярную массу бензойной кислоты в сероуглероде по формуле (9)

$$M_2 = 2,3 * 0,9373 * 1000 / 0,19 * 50 = 226,9.$$

Тема. Понижение температуры замерзания раствора.

Понижение температуры замерзания разбавленных растворов прямо пропорционально концентрации растворенного вещества в растворе:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m \quad (10),$$

где K - криоскопическая постоянная, m - моляльность раствора.

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_1^0 - T_1 \quad (11),$$

где T_1^0 – температура замерзания (плавления) чистого растворителя, T_1 – температура замерзания раствора.

Криоскопическая постоянная выражается уравнением

$$K = R(T_1^0)^2 M_1 / 1000 \Delta H_{\text{зам}} \quad (12),$$

где T_1^0 – температура замерзания чистого растворителя, M_1 – молекулярная масса растворителя, $\Delta H_{пл}$ – молярная теплота плавления.

Молекулярную массу растворенного вещества можно вычислить по уравнению:

$$M_2 = K g_2 1000 / \Delta T_{зам} g_1 \quad (13).$$

Пример. Сколько граммов глицерина необходимо добавить к 1 кг воды, чтобы раствор не замерзал до $-0,5^\circ\text{C}$? Крикопическая постоянная воды равна 1,86.

Решение. Масса глицерина определяется из уравнения (13)

$$g_2 = M_2 \Delta T_{зам} g_1 / K * 1000 = 92,09 * 0,5 * 1000 / 1,86 * 1000 = 24.75 \text{ г.}$$

Тема. Осмотическое давление растворов.

В предельно разбавленных растворах неэлектролитов осмотическое давление π рассчитывают по уравнению

$$\pi = cRT \quad (14),$$

где c – молярная концентрация раствора, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура раствора.

Если вещество в растворе диссоциирует, то в уравнения (3,6,10,11) необходимо вводить коэффициент i , называемый изотоническим или осмотическим. Он связан со степенью диссоциации и определяется уравнением

$$I = 1 + \alpha (v - 1), \quad (15),$$

где α – степень диссоциации, v – число ионов, на которые диссоциирует молекула.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.

Тема. Решение технологических задач с использованием диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем.

Многообразие возможностей графического анализа фазовых диаграмм рассмотрим на примере трехкомпонентной системы $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, изображенной в прямоугольной системе координат (рис.1). Производство аммиачной селитры основано на реакции нейтрализации азотной кислоты аммиаком

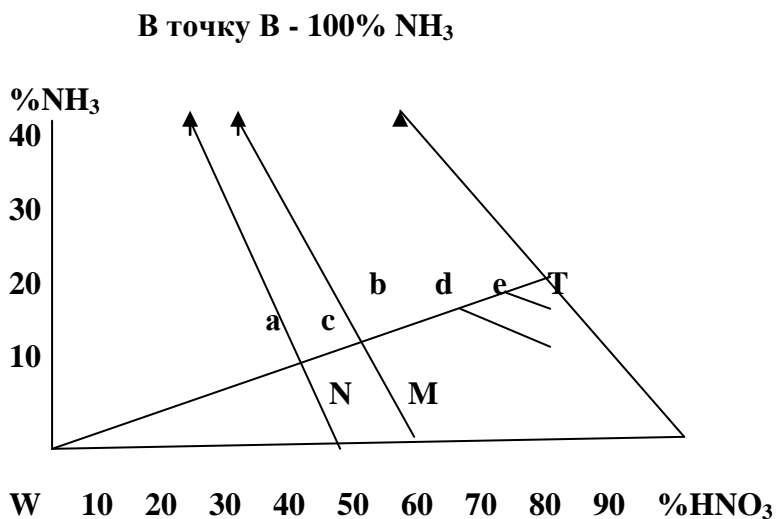


Основными операциями в производстве аммиачной селитры являются получение раствора аммиачной селитры, выпаривание раствора до плава, кристаллизация и гранулирование аммиачной селитры, охлаждение готового продукта. Производство аммиачной селитры проводится на установках средней (до 700 т/сутки) и большой мощности (1360 т/сутки). Рассмотрим процессы на установках средней мощности. На них 45-55% азотную кислоту нейтрализуют при температуре 100-130⁰С газообразным 100%-ным аммиаком (или аммиакосодержащими газами производства карбамида) в нейтрализаторе. В процессе нейтрализации часть воды испаряется за счет теплового эффекта реакции и раствор концентрируется до содержания 60-88% NH₄NO₃. Выпаривание проводят в три, две или одну ступень в зависимости от начальной концентрации раствора нитрата аммония. При двухступенчатом выпаривании плавы после первой ступени содержит 82-84% NH₄NO₃, после второй - 98,2-98,5%. При выпаривании в одну ступень из нейтрализатора выходит 86-88%-ный раствор нитрата аммония, который концентрируют в выпарных аппаратах до 98,2-98,5%.

Вследствие значительного уменьшения растворимости нитрата аммония в воде при снижении температуры концентрированный раствор селитры затвердевает при небольшом охлаждении. Из грануляционной башни гранулы выходят при температуре 80-90⁰С. Перед затариванием их охлаждают в аппаратах кипящего слоя до 30-55⁰С.

Графический анализ процесса получения аммиачной селитры состоит в определении состава нейтрализованных комплексов, поступающих на выпаривание, и определение массы испарившейся воды.

Рис 1. Растворимость в системе NH₃ –HNO₃-H₂O



На рис.1 приведены кривые растворимости NH_4NO_3 при температуре 100 (от точки d) и 130 (от точки e) °C. Точка T на диаграмме характеризует состав 100%-ного нитрата аммония в пересчете на NH_3 и HNO_3 , соответственно, 21,25 и 78,75%. Прямая TW изображает линию растворения NH_4NO_3 в воде. В процессе нейтрализации 49%-ную азотную кислоту нейтрализуют 100%-ным аммиаком. Состав нейтрализованного комплекса изображается точкой a, лежащей на пересечении линии нейтрализации NB с линией растворения WT. По диаграмме определяем состав нейтрализованного комплекса: 12% NH_3 , 43% HNO_3 и 45% H_2O , что соответствует составу комплекса 55% NH_4NO_3 и 45% H_2O . Принимаем, что в процессе нейтрализации раствор упаривается до содержания NH_4NO_3 , равного 65%, или 14% NH_3 , или 51% HNO_3 и 35% H_2O (точка b, находящаяся на линии cd). Таким образом, состав нейтрализованного комплекса находится ближе к фигуративной точке воды W, чем точка d, отображающая состав насыщенного раствора при 100°C, и он является ненасыщенным раствором.

Массу воды, испарившейся в процессе нейтрализации из 100 кг комплекса a с получением комплекса b, рассчитываем с использованием правила рычага по уравнению

$$\frac{x}{100-x} = \frac{45-25}{100-45} = 0,185,$$

где x - масса испарившейся воды, соответствующая по длине отрезку ab, кг; (100-x) – масса нейтрализованного комплекса b, соответствующая длине отрезка aW, кг; 0,185 – отношение длин отрезков (определяем по известному содержанию воды в точках a и b).

Расчеты показывают, что масса испарившейся воды равна 15,61 кг, а нейтрализованного комплекса 84,39 кг.

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ. (7 семестр)

Тема: Закон действующих масс. Расчет констант равновесия по стандартной энергии Гиббса.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимой химической реакции



при котором с течением времени не происходит изменения концентраций реагирующих веществ в реакционной смеси. Состояние химического

равновесия характеризуется константами химического равновесия (K^0 , K_p , K_c , K_x , K_a , K_f). K^0 – термодинамическая константа равновесия - для смеси идеальных газов выражается через относительные парциальные давления участвующих веществ уравнением

$$K^0 = \tilde{P}_C^c \tilde{P}_D^d / \tilde{P}_A^a \tilde{P}_B^b \quad (18).$$

Остальные константы равновесия рассчитываются по уравнениям:

$$K_p = P_C P_D / P_A P_B \quad (19),$$

где P_i – парциальные давления газов,

$$K_c = C_C C_D / C_A C_B \quad (20),$$

где c_i – молярные концентрации участвующих веществ,

$$K_x = x_C x_D / x_A x_B \quad (21),$$

где x_i молярные доли веществ.

Константы K_a , K_f используются при расчетах равновесий в реальных системах, в которых концентрации выражаются через активности и летучести.

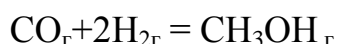
Уравнение изотермы химической реакции связывает изменение стандартной энергии Гиббса с величиной константы равновесия и концентрациями веществ в рассматриваемый момент времени

$$\Delta_r G^0 = RT \ln K^0 - RT \ln \Pi (p_i)^{v_i} \quad (22),$$

где Π - отношение произведений концентраций в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов. Если вещества вступают в реакцию в стандартных состояниях, то из уравнения (22) получаем уравнение химического сродства

$$\Delta_r G^0 = RT \ln K^0 \quad (23).$$

Пример. Рассчитать константу равновесия для реакции



при 500К. $\Delta_f G^0$ для CO_g и CH_3OH_g при 500К равны -155,41 кДж/моль и -134,20 кДж/моль, соответственно.

Решение.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0_{\text{CH}_3\text{OH}} - \Delta_f G^0_{\text{CO}} = -134,20 - (-155,41) = 21,21 \text{ кДж/моль.}$$

$$K^0 = \exp(-21210/8.3145 \cdot 500) = 6.09 \cdot 10^{-3}$$

Тема. Зависимость констант равновесия от температуры

Количественно зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа)

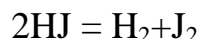
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_P = \Delta_r H / RT^2 \quad (24).$$

Интегрирование (24) в пределах K_1, K_2 и T_1, T_2 в предположении постоянства $\Delta_r H$ от температуры дает:

$$\ln(K_2/K_1) = \Delta_r H (T_2 - T_1) / (T_1 T_2) R \quad (25).$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать $\Delta_r H$, а зная тепловой эффект реакции и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

Пример. Для реакции диссоциации



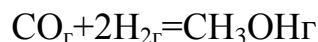
$K_{p1} = 1.25 \cdot 10^{-2}$ при 300°C и $K_{p2} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ при 320°C . Найти теплоту диссоциации между этими температурами, считая ее постоянной.

Решение. Из формулы (25) находим

$$\Delta_r H = RT_1 T_2 \ln(K_2/K_1) / (T_2 - T_1) = 8.3145 \cdot 573.15 \cdot 593.15 \cdot (\ln 1.04) / 20 = 5,543 \text{ кДж/моль}.$$

Тема. Расчет выхода продуктов реакции.

Пример. Константа равновесия реакции



при 500K равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3} \text{ атм}^{-2}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO , 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (N_2) нагрета до 500K и общего давления 100 атм . Рассчитать состав равновесной смеси.

Решение. Пусть прореагировало α моль CO . Тогда

	CO_g	+	2H_2_g	=	CH_3OH_g
Исходное кол-во	1		2		0
Равновесное кол-во	$1 - \alpha$		$2(1 - \alpha)$		α
Всего в равновесной смеси:	$3 - 2\alpha$ (моль компонентов) + 1 моль $\text{N}_2 = 4 - 2\alpha$				
Равн. мол. доля	$(1 - \alpha) / (4 - 2\alpha)$		$2(1 - \alpha) / (4 - 2\alpha)$		$\alpha / (4 - 2\alpha)$

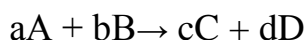
$K_x = \alpha(2 - \alpha) / (1 - \alpha)^3$; $K_p = K_x P^{-2}$; $6,09 \cdot 10^{-3} = \alpha(2 - \alpha) / (1 - \alpha)^3 100^2$; откуда $\alpha = 0,732$.
Соответственно, мольные доли веществ в равновесной смеси равны: $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,288$, $x_{\text{CO}} = 0,106$, $x_{\text{H}_2} = 0,211$, $x_{\text{N}_2} = 0,394$

Химическая кинетика.

Темы: Определение скорости реакции

Химическая кинетика - раздел физической химии, изучающий скорости химических реакций. Основные задачи химической кинетики: определение скоростей реакций и построение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (прямая задача), определение механизмов реакции по кинетическим кривым (обратная задача).

Скорость химической реакции описывает изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Для реакции



скорость реакции определяется следующим образом:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dD}{dt} \quad (26),$$

где A, B, C, D концентрации вещества, t – время протекания реакции.

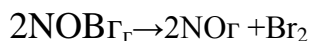
Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

Зависимость скорости от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики – законом действия масс. Скорость в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям, возведенным в некоторые степени:

$$r = k c_A^x c_B^y \quad (27),$$

где k – константа скорости, не зависящая от концентрации, x и y – порядки реакции по веществам A и B, в общем случае, не связанные со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции, и определяемые экспериментально.

Пример. Скорость образования NO в реакции



равна $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с. Чему равна скорость реакции и скорость расходования NOBr?

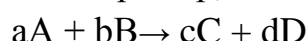
Решение. В соответствии с (26)

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d(\text{NOBr})}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(\text{NO})}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC}{dt} = \frac{1}{2} * 1,6 \cdot 10^{-4} = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л·с}$$

Из этого также следует, что скорость расходования NOBr равна скорости образования NO с обратным знаком и равна $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с

Тема. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакций

Для элементарных реакций, протекающих без образования промежуточных продуктов, кинетические уравнения могут быть написаны при использовании стехиометрического уравнения реакции. Порядки реакции по реагентам равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Например, для элементарной реакции типа:



кинетическое уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями, имеет вид:

$$r = k c_A^a c_B^b,$$

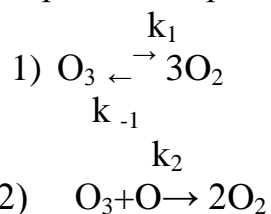
где k – константа скорости реакции, c_A и c_B – концентрации A и B.

Принципы независимости протекания реакций и квазистационарности Боденштейна позволяют вывести кинетические уравнения для некоторых сложных реакций.

Пример. Рассмотрим реакцию разложения озона



Место для формулы. Эта сложная реакция включает две элементарных стадии – первая – двусторонняя, вторая – необратимая:



Изменение концентраций реагентов выразится системой уравнений:

$$\frac{dCO_3}{dt} = r_{-1} - r_1 - r_2 = k_{-1}c_Oc_{O_2} - k_1c_{O_3} - k_2c_Oc_{O_3} \quad (29)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = r_1 - r_{-1} + 2r_2 = k_1c_{O_3} - k_{-1}c_Oc_{O_2} + 2k_2c_Oc_{O_3} \quad (30)$$

$$\frac{dCO}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 = k_1c_{O_3} - k_{-1}c_Oc_{O_2} - k_2c_Oc_{O_3} \quad (31).$$

Таким образом, из приведенного примера следует, что для сложной реакции в закрытой системе понятие скорости в целом теряет смысл, можно лишь говорить о скорости образования или расходования реагентов и о скоростях отдельных стадий. Если концентрация промежуточного продукта

мала или реакция протекает в открытой системе в стационарном режиме, то $\frac{dcO}{dt} = 0$ и тогда из уравнения (31) $r_1 - r_{-1} = r_2$, а скорость процесса в целом равна

$$r = r_2 = k_2 c_O c_{O_3} = k_{-1} c_O c_{O_2} + k_1 c_{O_3} \quad (32)$$

Откуда

$$c_O = k_1 c_{O_3} / (k_{-1} c_{O_2} + k_2 c_{O_3}) \quad (33)$$

Подставив (33) в (32), получим выражение для скорости реакции

$$r = k_1 k_2 c_{O_3}^2 / (k_{-1} c_{O_2} + k_2 c_{O_3}) \quad (34)$$

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. — 7-е издание, стереотипное — М.: Высшая школа, 2015. — 527 с: ил
2. Краснов К.С. и др. Физическая химия, Т.1,2. М.: Высшая школа. 2014.
3. Артемов А.В. Физическая химия. Учебник (бакалавриат). М.: Академия. 2013.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. 2008.
5. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М: Высш. школа. 2007.

Дополнительная литература

1. Электрохимия и химическая кинетика. Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов ; Казань : Издательство КНИТУ, 2014. – 371 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=427844&sr=1
2. Химическая кинетика: Теория и практика / Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, А.М. Кочнев, С.С. Ахтямова ; Казань : Издательство КНИТУ, 2013. – 80 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=258758&sr=1
3. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия : учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 672 с.
<https://e.lanbook.com/reader/book/58166/#1>

ОБЩИЕ ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Составитель – Стулов Юрий Вячеславович, канд. хим. наук, доцент кафедры химии и строительного материаловедения.

Методические указания к выполнению практических работ по дисциплине «Физическая химия» для студентов направления 04.03.01 Химия разработаны в соответствии с государственным образовательным стандартом.

Настоящие методические указания включают рекомендации к выполнению практических работ и список рекомендуемой литературы.

Основная цель: формирование у учащихся навыков практической работы в области физической химии.

Задачи курса: дать представление об экспериментальных методах коллоидной химии, которые позволяют изучать и количественно характеризовать дисперсные системы и научить решать расчетные задачи.

В результате освоения дисциплины «Физическая химия» обучающийся должен:

Знать: основные теоретические закономерности физико-химических процессов.

Уметь: выполнять расчеты с использованием основных законов и формул.

Владеть навыками: практической работы, точности и аккуратности расчетов, осмысления, анализа и защиты полученных результатов.

Знания и навыки, полученные при изучении дисциплины «Физическая химия» дают возможность студентам изучать все последующие дисциплины учебного плана на качественно более высоком уровне.

Рекомендации к выполнению практических работ

Катализ

Тема: «*Энергия активации каталитических реакций*».

Энергия активации (**Э.а.**), разность между значениями средней энергии частиц (молекул, радикалов, ионов и др.), вступающих в элементарный акт химической реакции, и средней энергии всех частиц, находящихся в реагирующей системе. Для различных химических реакций **Э.а.** изменяется в широких пределах — от нескольких до ~ 10 Дж./ моль. Для одной и той же химической реакции значение **Э.а.** зависит от вида функций распределения молекул по энергиям их поступательного движения и внутренним степеням свободы (электронным, колебательным, вращательным). Как статистическую величину **Э.а.** следует отличать от пороговой энергии, или энергетического барьера, — минимальной энергии, которой должна обладать одна пара сталкивающихся частиц для протекания данной элементарной реакции.

В рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций **Э.а.** — разность между значениями средней энергии активированных комплексов и средней энергии исходных молекул.

Представления об **Э.а.** возникли в 70—80-х гг. 19 в. в результате работ Я. Вант-Гоффа и С. Аррениуса, посвященных изучению влияния температуры на скорость химической реакции. Константа скорости реакции k связана с **Э.а.** (E_a) уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура в $^{\circ}\text{K}$, A — постоянная, называемая предэкспоненциальным множителем константы скорости. Это уравнение, основанное на молекулярно-кинетической теории, позже было получено в статистической физике с учетом ряда упрощающих предположений, одно из которых — независимость **Э.а.** от температуры. Для практики и для теоретических расчетов в сравнительно узких температурных интервалах это предположение справедливо.

Э.а. можно найти по экспериментальным данным несколькими способами. Согласно одному из них, исследуют кинетику реакции при нескольких температурах и строят график в координатах $\ln k$ — $1/T$; тангенс угла наклона прямой на этом графике, в соответствии с уравнением Аррениуса, равен E . Для одностадийных обратимых реакций **Э.а.** реакции в одном из направлений (прямом или обратном) можно вычислить, если известна **Э.а.** реакции в другом и температурная зависимость константы равновесия (из термодинамических данных). Для более точных расчетов следует учитывать зависимость **Э.а.** от температуры.

Э.а. сложных реакций представляет собой комбинацию **Э.а.** элементарных стадий. Иногда, помимо истинной **Э.а.**, определяемой по

уравнению Аррениуса, используют понятие "кажушейся" Э. а. Например, если константы скоростей гетерогенно-каталитических реакций определяют по изменению объемных концентраций исходных веществ и продуктов, то кажущаяся Э.а. отличается от истинной на величину тепловых эффектов, сопровождающих процессы адсорбции и десорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора. В неравновесных системах, например плазмохимических, определение Э.а. является очень сложной задачей. В некоторых случаях, однако, возможно формальное применение уравнения Аррениуса.

Э.а. — важнейшее понятие кинетики химической; ее значения включают в специальные справочники и используют в химической технологии для расчета скоростей реакций в различных условиях.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. Вычислите энергию активации реакции, скорость которой увеличилась вдвое при повышении температуры от 30 до 40 °С.
2. При измерении зависимости константы скорости бимолекулярной реакции от температуры были получены следующие результаты:

T, C	200	235	270	320
$k_2, M^{-1} \text{мин}^{-1}$	1,2	1,5	1,9	2,5

Найдите графическим методом энергию активации.

3. Для реакции первого порядка $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ константа скорости при разных температурах имеет следующие значения:

T, K	273	298	308	318	328	338
$(k \cdot 10^5) c^{-1}$	0,0787	3,46	13,5	49,8	150	487

Найдите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

4. Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции на основании следующих данных:

T, °C	356	427	508
k, c^{-1}	0,0295	1,15	39,6

начальной концентрацией реагента $1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Порядок реакции по исходному веществу равен 2.

5. Определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции димеризации циклопентадиена, если известно, что константа скорости этой реакции изменяется с температурой следующим образом:

T, K	350	370	390	410	430
$k, M^{-1} \cdot c^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

6. При изучении распада перекисных радикалов в облученном политетрафторэтилене получены следующие значения константы скорости реакции при разных температурах:

T, °C	105	125	145	175	205	225
k, c ⁻¹	3,7 · 10 ⁻⁴	1,4 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻²	2,2 · 10 ⁻²	4 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻¹

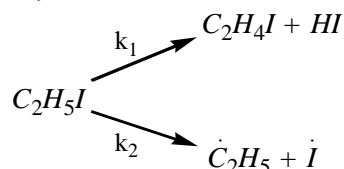
Определите из этих данных энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

7. В газовой фазе идёт мономолекулярная обратимая реакция $A \rightleftharpoons B$. Тепловой эффект реакции $\Delta H = +11,3$ ккал/моль. Измерения давления вещества A при различных температурах в зависимости от времени дали следующие результаты:

	T = 350 °C				T = 450 °C	
t, мин	0	10	200	300	0	10
P _A , мм рт.ст.	100	83,4	35	35	100	37,4

Определите энергии активации прямой и обратной реакции.

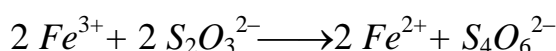
8. При достаточно низких давлениях пиролиз йодистого этила может идти двумя параллельными путями:



Проведите расчёт энергии активации для суммарного процесса при 750 К, учитывая, что при этой температуре $k_1/k_2 = 2,5$, а энергии активации реакций равны: $E_1 = 52,8$ ккал/моль, $E_2 = 50,0$ ккал/моль.

9. Изучая зависимости скоростей реакций в водных растворах от температуры, Вант-Гофф предложил эмпирическое правило: с ростом температуры на 10 °C скорость реакции возрастает в 2–4 раза. Какому диапазону значений энергий активации соответствует правило температурного коэффициента Вант-Гоффа?

10. Реакция восстановления трехвалентного железа тиосульфатом



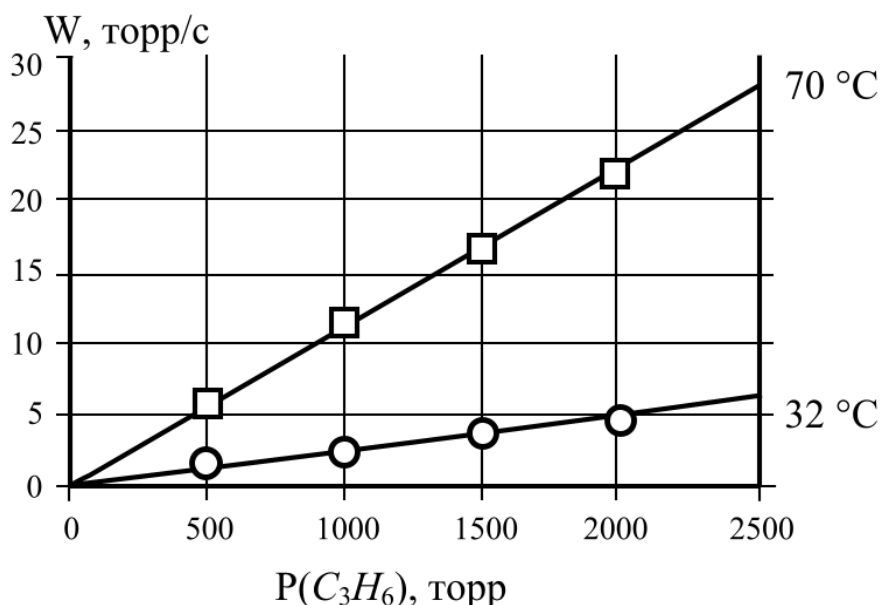
при исследованных концентрациях реагентов имеет порядок 1,5 по Fe^{3+} и 0,5 – по тиосульфату. Зависимость времени полупревращения от температуры приведена в таблице. Начальные концентрации Fe(III) и тиосульфата одинаковы и равны $7 \cdot 10^{-4}$ М. Определите энергию активации и наблюдаемый предэкспоненциальный множитель.

T, K	$\tau_{1/2}$, c
293	285
303	95

11. В трубу подаётся струя газа со скоростью потока 10 см/с, содержащая 10^{16} см⁻³ свободных радикалов R которые гибнут с константой скорости $2,4 \text{ c}^{-1}$, не зависящей от температуры. В конце трубы концентрация свободных радикалов очень мала (труба достаточно длинная). В начале трубы в струю

подмешивается вещество Y , способное реагировать со свободными радикалами по реакции $R+Y \xrightarrow{k} Z$. Давление вещества Y в начале трубы 2 мм рт. ст. Продукт Z улавливается в ловушке. За один час при 400 К в ловушке накопилось 0,5 ммоль вещества Z , при $T = 500$ К накопилось 1,45 ммоль. Найдите k_0 и E этой реакции.

12. При исследовании полимеризации пропилена была получена следующая зависимость скорости полимеризации от давления мономера. Определите порядок реакции и энергию активации реакции.



Примеры решения задач:

Пример 1. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры -1.1°C к температуре $+2.2^\circ\text{C}$. Оцените энергию активации этой реакции.

Решение. Увеличение скорости гидролиза в 2 раза обусловлено увеличением константы скорости: $k_2 = 2k_1$. Энергию активации по отношению констант скорости при двух температурах можно определить из уравнения (4.3) с $T_1 = t_1 + 273.15 = 272.05$ К, $T_2 = t_2 + 273.15 = 275.35$ К:

$$E_A = \frac{8.314 \cdot 272.05 \cdot 275.35}{3.3} \cdot \ln 2 = 130800 \text{ Дж/моль} = 130.8 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 2. Вблизи температуры 1000 К зависимость константы скорости некоторой реакции от температуры выражается уравнением ($[k] = \text{мин}^{-1}$)

$$\ln k = -\frac{58960}{T} + 2.4 \ln T + 36$$

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель для зависимости константы скорости этой реакции от температуры.

Решение. Для решения задачи воспользуемся уравнением:

$$k = AT^m e^{-E_a/RT}$$

Тогда

$$\ln k = \ln A + m \ln T - (E_a/RT)$$

Сравнивая полученное выражение с зависимостью логарифма константы скорости от температуры, приведенной в условии задачи, очевидно получим:

$$\ln A = 36; m = 2,4; E_a/RT = 58960$$

Отсюда

$$A = 4.31 \cdot 10^{15} \text{ мин}^{-1}; E_a = 490.0 \text{ кДж/моль.}$$

Практическое задание

Тема: «Температурная зависимость кинетических постоянных».

Скорость реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения - правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:

$$\frac{w(T_2)}{w(T_1)} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (2.1)$$

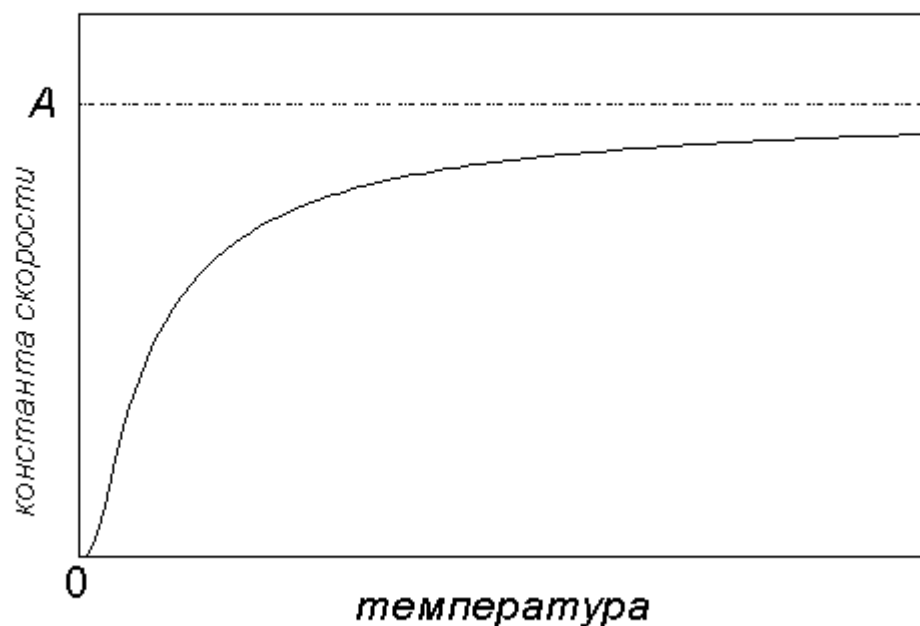
где γ - температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2-4$). Правило Вант-Гоффа является весьма грубым и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса*, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right], \quad (2.2)$$

где R - универсальная газовая постоянная; A - предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A - *энергия активации*, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию: грубо говоря, если энергия сталкивающихся частиц меньше E_A , то при столкновении реакция не произойдет, если энергия превышает E_A , реакция произойдет. Энергия активации не зависит от температуры.

Графически зависимость $k(T)$ выглядит следующим образом:



При низких температурах химические реакции почти не протекают: $k(T) \rightarrow 0$. При очень высоких температурах константа скорости стремится к предельному значению: $k(T) \rightarrow A$. Это соответствует тому, что все молекулы являются химически активными и каждое столкновение приводит к реакции. Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Из уравнения (4.2) следует:

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (2.3)$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах. Для этого уравнение Аррениуса (4.2) записывают в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

и записывают экспериментальные данные в координатах $\ln k - 1/T$. Тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_A / R$.

Для некоторых реакций предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. В этом случае определяют так называемую *опытную энергию активации*:

$$E_{оп} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (2.4)$$

Если предэкспоненциальный множитель - постоянный, то опытная энергия активации равна аррениусовской энергии активации: $E_{оп} = E_A$.

Обучающимся предлагается решить следующие задачи:

1. При помощи правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится через 15 мин, если при 20 °С на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости равен 3.
2. Время полураспада вещества при 323 К равно 100 мин, а при 353 К - 15 мин. Определите температурный коэффициент скорости.
3. Реакция первого порядка имеет энергию активации 25 ккал/моль и предэкспоненциальный множитель $5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$. При какой температуре время полураспада для данной реакции составит: а) 1 мин; б) 30 дней?
4. В каком из двух случаев константа скорости реакции увеличивается в большее число раз: при нагревании от 0 °С до 10 °С или при нагревании от 10 °С до 20 °С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.
5. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличивалась в 3 раза при возрастании температуры на 10 °С а) при 300 К; б) при 1000 К?
6. Энергия активации некоторой реакции в 1.5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?
7. Константа скорости сложной реакции выражается через константы скорости элементарных стадий следующим образом:

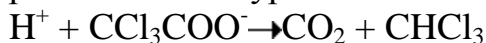
$$k = \frac{k_1 k_2}{k_3}$$

Выразите энергию активации и предэкспоненциальный множитель сложной реакции через соответствующие величины, относящиеся к элементарным стадиям.

8. В необратимой реакции 1-го порядка за 20 мин при 125 °С степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145 °С такая же степень превращения была достигнута за 5.5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.
9. Реакция 1-го порядка при температуре 25 °С завершается на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж/моль?
10. Реакция 1-го порядка при температуре 25 °С завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж/моль?
11. Константа скорости реакции первого порядка равна $4.02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 393 К и $1.98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.
12. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 683 К равна 0,0659 л/(моль.мин), а при температуре 716 К - 0,375 л/(моль. мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.
13. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/(моль.мин), а при температуре 1165 К - 977,0 л/(моль. мин).

Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

14. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+ , разлагается по уравнению



Стадией, определяющей скорость реакции, является мономолекулярный разрыв связи С–С в трихлорацетат-ионе. Реакция протекает по первому порядку, и константы скорости имеют следующие значения: $k = 3.11 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 90 °С, $k = 7.62 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 80 °С. Рассчитайте а) энергию активации, б) константу скорости при 60 °С.

15. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости при температуре 282,6 К равна 2,307 л/(моль·мин), а при температуре 318,1 К - 21,65 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

16. Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна 0,765 л/(моль·мин), а при температуре 328,2 К - 35,5 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.

17. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10 °С $k_1/k_2 = 10$, а при 40 °С $k_1/k_2 = 0.1$?

18. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет $E_2 - E_1 = 40$ кДж/моль. При температуре 293 К отношение констант скорости равно $k_1/k_2 = 2$. При какой температуре константы скорости сравняются?

Примеры решения задач:

Пример 1. Пользуясь уравнением Аррениуса, оцените, при каких температурах и энергиях активации справедливо правило Вант-Гоффа.

Решение. Представим правило Вант-Гоффа (2.1) как степенную зависимость константы скорости:

$$k(T) = B \cdot \gamma^{(T/10)},$$

где B - постоянная величина. Сравним это выражение с уравнением Аррениуса (2.2), приняв для температурного коэффициента скорости значение $\sim e = 2.718$:

$$B \exp\left(\frac{T}{10}\right) \approx A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right].$$

Возьмем натуральный логарифм обеих частей этого приближенного равенства:

$$\ln B + \frac{T}{10} \approx \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Продифференцировав полученное соотношение по температуре, найдем искомую связь между энергией активации и температурой:

$$E_A \approx \frac{RT^2}{10}.$$

Если энергия активации и температура примерно удовлетворяют этому соотношению, то правилом Вант-Гоффа для оценки влияния температуры на скорость реакции пользоваться можно.

Пример 2. Реакция первого порядка при температуре 70 °С завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж/моль?

Решение. Для реакции первого порядка константа скорости выражается через степень превращения следующим образом:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{1}{t} \ln(1-\alpha)$$

где $a = x/a$ - степень превращения. Запишем это уравнение при двух температурах с учетом уравнения Аррениуса:

$$A \exp\left[-\frac{E_A}{RT_1}\right] = -\frac{1}{t_1} \ln(1-\alpha_1); \quad A \exp\left[-\frac{E_A}{RT_2}\right] = -\frac{1}{t_2} \ln(1-\alpha_2)$$

где $E_A = 60$ кДж/моль, $T_1 = 343$ К, $t_1 = 60$ мин, $\alpha_1 = 0.4$, $t_2 = 120$ мин, $\alpha_2 = 0.8$. Поделим одно уравнение на другое и прологарифмируем:

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left[\frac{t_2 \ln(1-\alpha_1)}{t_1 \ln(1-\alpha_2)} \right]$$

Подставляя в это выражение приведенные выше величины, находим $T_2 = 333$ К = 60°С.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / Под ред. А.Г. Стромберга. — 7-е издание, стереотипное — М.: Высшая школа, 2015. — 527 с: ил
2. Краснов К.С. и др. Физическая химия, Т.1,2. М.: Высшая школа. 2014.
3. Артемов А.В. Физическая химия. Учебник (бакалавриат). М.: Академия. 2013.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. 2008.
5. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М: Высш. школа. 2007.

Дополнительная литература

1. Электрохимия и химическая кинетика. Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов ; Казань : Издательство КНИТУ, 2014. – 371 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=427844&sr=1
2. Химическая кинетика: Теория и практика / Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, А.М. Кочнев, С.С. Ахтямова ; Казань : Издательство КНИТУ, 2013. – 80 с.
http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=258758&sr=1
3. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия : учебное пособие / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 672 с.
<https://e.lanbook.com/reader/book/58166/#1>