

В. Д. Мухачева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Часть I

Белгород
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. Д. Мухачева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть I

Лабораторный практикум

*Утверждено ученым советом университета в качестве учебного пособия
для студентов очной и заочной форм обучения направлений подготовки
18.03.01 – Химическая технология, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии,
специальности 18.05.02 – Химическая технология материалов современной
энергетики*

Белгород
2021

УДК 544(076.5)
ББК 24.5
М92

Р е ц е н з е н т ы :

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова *С.В. Сверхугова*

Кандидат химических наук, доцент Белгородского государственного национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ») *Н.А. Глухарева*

Мухачева, В. Д.

М92 Физическая химия: в 2 ч.: лабораторный практикум.: учеб. пособие / В. Д. Мухачева – Белгород: Изд-во БГТУ, 2021. – Ч. I. – 136 с.

ISBN 978-5-361-00895-7(1 ч.).

ISBN 978-5-361-00894-0

В первой части лабораторного практикума изложены основные понятия, законы и уравнения химической термодинамики. Приведено описание закономерностей протекающих процессов, рассмотрены методы физико-химических измерений и расчетов. Даны схемы лабораторных установок, методики обработки результатов эксперимента.

Лабораторный практикум предназначен для студентов очной и заочной форм обучения направлений подготовки 18.03.01 – Химическая технология, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии и специальности 18.05.02 – Химическая технология материалов современной энергетики.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 544(076.5)
ББК 24.5

ISBN 978-5-361-00895-7(1 ч.) © Белгородский государственный технологический университет (БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это наука, которая изучает взаимосвязь между химическими и физическими явлениями, позволяет предсказать ход химического процесса для обеспечения наиболее быстрого и полного проведения реакции.

К главным задачам физической химии можно отнести изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность процессов, скорость их протекания, влияния на них среды, примесей, излучения и т.д., условия получения максимального выхода необходимых продуктов. Основными направлениями физической химии является изучение строения вещества и его свойств в различных агрегатных состояниях, химическая термодинамика, включая термохимию и учение о равновесиях, растворы, электрохимия, кинетика химических реакций.

С помощью экспериментальных исследований физическая химия обогащается новыми фактами, на базе которых делаются обобщения, разрабатываются теории. В свою очередь, выводы из теоретических положений требуют своего подтверждения на опыте.

Знание основ физической химии необходимо не только для изучения последующих химических и технологических дисциплин, но и для будущей деятельности инженера-технолога. В то же время изучение физической химии сопряжено со значительными трудностями, связанными с теоретическим характером дисциплины, с необходимостью знания основ физики, общей химии и математики.

Работая в физико-химической лаборатории, студент знакомится с методами и приемами, соблюдение которых позволяет правильно поставить опыт и получить реальные сведения о веществе или о закономерностях физико-химического процесса.

Описаниям конкретных лабораторных работ предшествуют краткие теоретические сведения, которые позволяют понять смысл работы и ее назначение. Выполняя экспериментальные исследования в лаборатории, студент знакомится с устройством и принципом работы различных приборов, получает практические навыки проведения расчетов по обработке экспериментальных данных, учится приемам безопасной работы с веществами и оборудованием в физико-химической лаборатории.

Неотъемлемой частью современного лабораторного оборудования становится использование компьютера и соответствующего

программного обеспечения, что позволяет совершенствовать технику эксперимента, ускорить получение экспериментальных данных и повысить степень их точности и надежности.

Лабораторный практикум содержит материалы к лабораторным работам по всем основным разделам химической термодинамики: термохимии, химическому и фазовому равновесию, растворам. Работы снабжены необходимыми справочными данными, вопросами для самоподготовки, задачами для самостоятельного решения.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Требования безопасности перед началом работы

1. Перед выполнением лабораторной работы необходимо ознакомиться с физико-техническими свойствами применяемых и образующихся в процессе химической реакции веществ, а также с инструкциями и правилами по обращению с ними.

2. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке. На рабочем столе могут находиться только необходимые приборы и рабочая тетрадь.

Требования безопасности во время работы

1. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда отчетливо уяснены его цель и задачи, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта.

2. Работы с ядовитыми, летучими и едкими веществами производить только в вытяжном шкафу.

3. При всех работах соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность и невнимательность могут повлечь несчастный случай.

4. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием от себя, так как может произойти выброс жидкости. Прогреть содержимое по всей пробирке, а не только снизу.

5. После пользования реактивом его необходимо сразу ставить на место, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать реактивы при расстановке их в конце занятий.

6. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду (а не наоборот) небольшими порциями при перемешивании.

7. Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных электроприборов и горящих спиртовок или горелок.

8. Нюхать вещество следует, направляя пары к себе движением руки, а не вдыхая их полной грудью.

9. Нельзя употреблять для опытов вещество из банок, упаковок и капельниц без этикеток или с неразборчивыми надписями.

10. При попадании на кожу кислоты или щелочи необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, а затем – при ожогах кислотой – 3 %-м раствором соды, а при ожогах щелочами –

1 %- м раствором борной кислоты.

11. При попадании реактива в глаза следует промыть их струей воды, а при отравлении газами – обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.

12. Во избежание отравлений категорически запрещается хранить и принимать пищу, курить в рабочих комнатах химических лабораторий.

13. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

14. После окончания работы нужно вымыть руки. *Обо всех нарушениях правил техники безопасности и непредвиденных ситуациях немедленно сообщать преподавателю.*

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СМЕШЕНИЯ

Цель работы: определить методом смешения теплоемкость исследуемых веществ (мела, гипса, извести, цемента).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Первое начало термодинамики. Термохимия

В основе изучения термохимических процессов лежит первое начало термодинамики (первый закон термодинамики). Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим процессам. Одна из его формулировок: *теплота, сообщенная системе при переходе из начального состояния в конечное, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил, в частности против внешнего давления.*

$$\delta Q = dU + \delta W.$$

Внутренняя энергия U представляет собой сумму потенциальной и кинетической (поступательной, вращательной, колебательной) энергии молекул, атомов, электронов и ядер. Потенциальная энергия связана с взаимодействием частиц системы и зависит от химического состава и реакционного объема или внешнего давления. Поэтому изменение внутренней энергии ΔU зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от условий проведения процесса. Внутренняя энергия – функция состояния системы.

Теплота Q является положительной, если она поглощается системой, и отрицательной, если энергия отводится из системы. Работа W считается положительной, если она совершается системой, и отрицательной, если совершается над системой.

Для системы, подчиняющейся законам идеального газа, при постоянной температуре $dU = 0$; при изменении температуры изменение внутренней энергии рассчитывается по уравнению

$$dU = nC_v dT,$$

где C_v – теплоемкость системы при постоянном объеме; n – количество вещества; T – температура.

Для многих систем единственный вид работы (W) – это работа расширения, часто расширения газа

$$\delta W = pdV.$$

Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, первого начала термодинамики записывается следующим образом:

$$\delta Q = dU + pdV.$$

Если процесс идет при постоянном объеме ($V = \text{const}$, изохорный процесс), то

$$\delta Q_v = dU.$$

Если процесс происходит при постоянном давлении ($p = \text{const}$, изобарный процесс), то

$$\delta Q_p = dH, \text{ где } dH = dU + pdV.$$

Величину H называют *энтальпией* системы.

Энтальпия – функция состояния, характеризует состояние системы при постоянном давлении. Изменение энтальпии можно рассчитать по уравнению

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

Из уравнений $\delta Q_v = dU$ и $\delta Q_p = dH$ видно, что в изохорных и изобарных условиях теплота приобретает свойства функции состояния.

Раздел химической термодинамики, где рассматривается применение первого начала термодинамики для вычисления тепловых эффектов различных физико-химических процессов, называется *термохимией*.

Тепловым эффектом химического процесса называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании этого процесса, при постоянном объеме или постоянном давлении, когда единственной работой является работа расширения. При этом считают, что продукты, образовавшиеся в результате реакции, имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

Тепловыми эффектами сопровождаются различные процессы: испарение, конденсация, сублимация, плавление, кристаллизация, растворение, химические превращения.

Если в результате процесса выделяется теплота, такой процесс называют *экзотермическим*. Однако в расчетах такой тепловой эффект считают отрицательным. Если теплота поглощается, процесс называют *эндотермическим*. В расчетах тепловой эффект считают положительным.

Учитывая, что $Q_p = \Delta H$, а $Q_v = \Delta U$, тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии, а тепловой эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии системы. Для этих условий справедлив закон Гесса (1841).

Теплота химической реакции, протекающей при постоянном объеме или постоянном давлении (тепловой эффект), зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа промежуточных стадий реакции.

Тепловой эффект относят к $T = \text{const}$.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий. Одно из них: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ.*

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_T^\circ(\text{прод}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^\circ(\text{исх}),$$

где ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Второе следствие из закона Гесса можно выразить так:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^\circ(\text{исх}) - \sum_j \nu_j \Delta_c H_T^\circ(\text{прод}).$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и суммой стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры. Для термодинамических расчетов все тепловые эффекты берут при одной и той же температуре. Для определения теплового эффекта при температурах отличных от 298 К применяют уравнение Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах, описывающее зависимость теплового эффекта от температуры

$$\left(\frac{d\Delta_r H}{dT}\right)_P = \Delta_r C_P$$

Интегрируя предыдущее уравнение в пределах от $T = 298$ К до T , получим:

$$\Delta_r H_T - \Delta_r H_{298} = \int_{298}^T \Delta_r C_P dT.$$

Для большинства физико-химических и технологических расчетов необходимо знать *теплоемкости веществ*, участвующих в процессе, тепловые эффекты процессов растворения, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно определить экспериментально. При температурах, близких к комнатной температуре (20-50°C), широко применяется *калориметрический метод*.

Описание калориметрической системы

Термодинамические исследования, связанные с тепловыми эффектами процессов, ведут в калориметре. Назначение его состоит в том, чтобы уловить по возможности все тепло, выделяемое системой в изучаемом процессе (если процесс экзотермический), или снабдить систему своим теплом (если процесс эндотермический). В обоих случаях изменяется температура калориметра.

В лабораторной практике наиболее часто используется калориметр с изотермической оболочкой, схематически изображенный на рис.1.1.

Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрической системы и изотермической оболочки.

Калориметрической системой называется совокупность тех частей калориметра, между которыми должно распределяться все тепло, подлежащее измерению. В приведенной на схеме конструкции

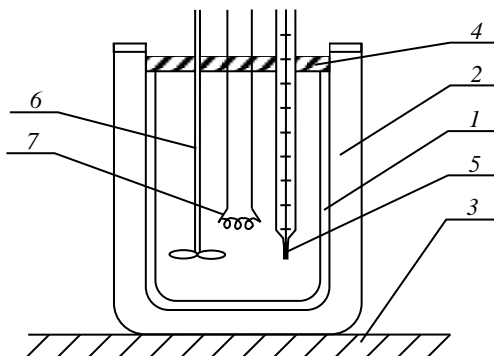


Рис. 1. 1. Калориметр:

1 – стакан; 2 – изотермическая оболочка;
3 – подставка; 4 – крышка; 5 – термометр
Бекмана; 6 – мешалка; 7 – нагреватель

калориметрическая система включает:

- калориметрическую жидкость;
- калориметрический стакан, мешалку и термометр, погруженные в калориметрическую жидкость.

В калориметре установлен калориметрический стакан 1. Калориметр закрыт крышкой, в которой сделаны отверстия для мешалки 6, термометра 5. Изменение температуры в ходе эксперимента определяют с помощью метастатического термометра Бекмана (описание термометра, правила и порядок обращения с ним даны ниже). В процессе эксперимента некоторые величины, такие как масса и теплоемкость стакана, мешалки и термометра можно считать постоянными величинами и объединить их в *тепловую постоянную калориметра* K , которая представляет собой сумму произведений теплоемкостей тех частей прибора и раствора, которые участвуют в теплообмене, на их массу

$$K = \sum m_i c_i,$$

где m_i – массы отдельных частей прибора и жидкости; c_i – удельные теплоемкости отдельных частей прибора и жидкости.

Таким образом, величина K соответствует количеству теплоты, необходимому для нагревания калориметрической системы на один градус.

Термометр Бекмана

Изменение температуры измеряют с помощью метастатического термометра Бекмана (рис. 1.2). Термометр Бекмана отличается наличием двух резервуаров с ртутью, связанных тонким измерительным капилляром. Нижний, основной резервуар 1 термометра имеет относительно большой объем, поэтому даже незначительное изменение температуры вызывает заметное перемещение мениска ртути по тонкому капилляру 2.

Длина капилляра (шкала термометра) рассчитана на измерение разности температур не более 5°C . Цена деления шкалы термометра составляет $0,01^{\circ}\text{C}$.

Чем выше температура калориметрического опыта, тем больше ртути переводят из основного резервуара в верхний, запасной резервуар 3 при настройке термометра. Верхний резервуар имеет шкалу 4, служащую для ориентировочного определения температуры, на которую настроен термометр.

Для настройки термометра, например, для измерения понижения температуры, его помещают в воду, имеющую температуру опыта.

Если по истечении 10 мин выяснится, что мениск находится значительно ниже делений 1–2 градуса, термометр переворачивают верхней частью вниз. Легким постукиванием по термометру добиваются, чтобы ртуть перетекала по капилляру из большого резервуара в запасной и соединилась с ртутью из запасного резервуара.

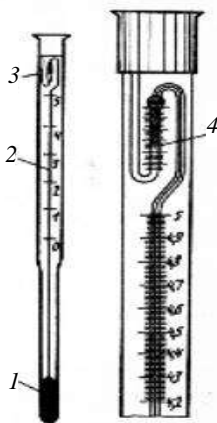


Рис. 1.2. Термометр Бекмана: 1 – нижний резервуар для ртути; 2 – капилляр и измерительная шкала; 3 – верхний резервуар для ртути; 4 – шкала верхнего резервуара для настройки термометра

Осторожно, чтобы ртуть в резервуаре не разорвалась, переворачивают термометр в правильное положение и снова погружают его в воду, имеющую температуру предстоящего опыта. Ртуть должна перетекать из верхнего резервуара в нижний по принципу сообщающихся сосудов.

Шкала верхнего резервуара приблизительно показывает, на какую температуру настроен термометр. После того как мениск ртути в верхнем резервуаре перестанет перемещаться, что обычно наступает через 5–10 мин, легким ударом термометра о руку разрывают столбик ртути в месте соединения капилляра с верхним резервуаром. Если мениск ртути остановился на шкале термометра в нужном месте, настройка

термометра окончена. При необходимости операции настройки термометра повторяют.

С термометром Бекмана следует обращаться очень осторожно (стараться не разбить его!). Нельзя оставлять термометр в ходе работы без присмотра. Настроенный термометр не должен находиться в горизонтальном положении. В нерабочие промежутки времени термометр помещают в массивный устойчивый сосуд с водой, имеющей температуру опыта. В процессе работы следят за тем, чтобы не нарушалась его настройка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: калориметр; выпрямитель электрического тока со стабилизированным напряжением; высокоомный вольтметр; амперметр; термометр Бекмана; электронагреватель; пробирка с кожухом; химический термометр; термостат; мерный цилиндр; дистиллированная вода; исследуемый строительный материал в виде порошка.

Порядок выполнения работы

1. Определение тепловой константы калориметра

Тепловую константу калориметра определяют в предварительном опыте, например по количеству теплоты, подведенной к калориметру, выделяемой электрическим нагревателем.

В калориметр (рис.1.1) наливают 100 – 150 мл воды, закрывают крышкой, в отверстие крышки вставляют термометр Бекмана, мешалку и нагреватель с известным сопротивлением R . Нагреватель присоединяют к стабилизированному источнику питания напряжением $\sim 10\text{--}30\text{ В}$.

Опыт делится на три периода, неразрывно следующих друг за другом. В первом периоде при непрерывном перемешивании воды записывают 10 показаний термометра через каждые 30 с.

Второй период заключается в том, что после десятого измерения температуры включают источник питания и подают ток на нагреватель. При перемешивании воды продолжают измерения температуры через каждые 30 с в течение 5 мин (т.е. еще 10 измерений).

Третий, заключительный период состоит в том, что после десятого измерения во втором периоде выключают нагреватель и при перемешивании также делают еще 10 измерений температуры.

В результате непрерывных измерений получают 30 значений температуры. По этим данным строят график $t = f(\tau)$ (рис. 1.3).

Температура калориметрической системы во время опыта изменяется как за счет теплоты процесса, так и вследствие теплообмена со средой (оболочкой) и нагревания при перемешивании. Таким образом, измеренное изменение температуры $\Delta t_{\text{изм}}$ отличается от истинного изменения Δt , отвечающего теплоте изучаемого процесса.

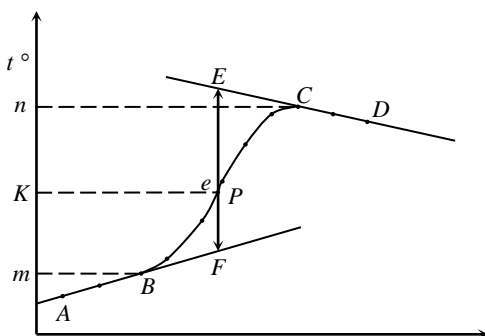


Рис. 1.3. График зависимости температуры от времени: *AB* – начальный период; *BC* – главный период; *CD* – заключительный период; *EF* – значение истинного изменения температуры

Чтобы определить действительное изменение температуры Δt , продолжают линии *AB* и *CD* до пересечения с вертикальной прямой *FE*, лежащей между *B* и *C*.

Для этого точки *m* и *n*, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода, наносят на ось ординат. Через середину отрезка *mn* проводят линию *KP*.

Через точку *e*, найденную пересечением кривой *BC* и *KP*, проводят вертикальную прямую. Величина отрезка *EF* будет соответствовать действительному изменению температуры системы, т.е. такому изменению, которое сопровождало бы исследуемый процесс в условиях, исключающих потери тепла в окружающую среду. Рассчитывают тепловую константу калориметра по уравнению

$$K = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{\Delta t} = \frac{U^2 \cdot \tau}{R \cdot \Delta t},$$

где *I* – сила тока, *A*; *U* – напряжение, *B*; τ – время прохождения тока через нагреватель, с.

2. Определение тепловой константы пробирки

Для определения тепловой константы пробирки *k*, в которой будет находиться исследуемый объект, в нее помещают дистиллированную воду с точно отмеренным объемом (7–10 мл) и закрывают пробкой. Пробирку с водой погружают в термостат, нагретый до 50°C, и выдерживают в нем не менее 40 мин. В калориметре устанавливают начальную температуру предыдущего опыта.

После того, как все подготовлено, включают секундомер и производят измерение температуры калориметра через каждые 30 с. После десятого отсчета быстро вынимают из термостата пробирку с

водой и погружают ее в калориметр, не прерывая запись показаний термометра Бекмана, делают еще 15–20 отсчетов температуры.

При смешивании соприкасаются два тела с разными массами, разными теплоемкостями и разными температурами. При этом происходит выравнивание температур этих тел.

Если теплоемкость одного из них известна, то, определив изменения температур в процессе их выравнивания, можно рассчитать неизвестную теплоемкость по уравнению теплового баланса (количество теплоты, отданное исследуемым веществом, равно количеству теплоты, принятой другим телом)

$$K \cdot \Delta t_1 = (m \cdot C + k) \Delta t_2; \quad k = \frac{K \cdot \Delta t_1}{\Delta t_2} - m \cdot C$$

В этих уравнениях: m – масса воды в пробирке, г; C – теплоемкость воды, Дж/г·К; Δt_2 – изменение температуры пробирки от 50°C до конечной температуры калориметра, °C; Δt_1 – изменение температуры калориметра при внесении пробирки, °C.

Изменение температуры калориметра Δt_1 определяют графически.

3. Определение теплоемкости исследуемого материала

Определение средней теплоемкости твердого вещества проводят так же, как и определение тепловой константы пробирки k , только вместо воды в пробирку помещают исследуемое вещество (в таком же объеме, как в предыдущем опыте воду). Предварительно взвесив пустую пробирку, взвешивают ее с исследуемым веществом. Нагревают пробирку с веществом в термостате до 50°C, затем переносят в калориметр, где фиксируют изменение температуры, как и в предыдущем опыте. Рассчитывают теплоемкость по уравнению

$$K \cdot \Delta t_1 = (m \cdot C_x + k) \Delta t_3 \quad C_x = \left(\frac{K \cdot \Delta t_1}{\Delta t_3} - k \right) / m,$$

где Δt_1 – изменение температуры калориметра при внесении пробирки с веществом, °C; Δt_3 – изменение температуры пробирки от 50°C до конечной температуры калориметра, °C.

Изменение температуры калориметра Δt_1 определяют графически.

Требования к отчету. Отчет должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, графики зависимости $t = f(\tau)$

калориметра для трех опытов, рассчитанное значение теплоемкости порошка строительного материала.

Вопросы для самоподготовки

1. Приведите формулировки первого начала термодинамики.
2. Что такое теплоемкость системы? Как теплоемкость зависит от температуры? Приведите уравнение Майера. Объясните, почему для любой термодинамической системы $C_p > C_v$.
3. В каком соотношении находятся $\Delta_r U$ и $\Delta_r H$ химической реакции? В каком случае можно пренебречь разницей между этими величинами?
4. Объясните устройство и принцип действия термометра Бекмана. В чем отличие термометра Бекмана от обычных термометров?
5. Сформулируйте Закон Гесса и приведите основные следствия из закона Гесса.
6. Приведите дифференциальную и интегральную формы уравнения Кирхгофа.
7. Взаимосвязь теплоты, работы и изменения внутренней энергии в изохорном, изобарном, изотермическом процессах.
8. Изменение теплоемкости системы в ходе реакции меньше нуля. Как изменится тепловой эффект этой реакции при повышении температуры?
9. В чём состоит различие функций состояния и функций процесса? Приведите примеры функций каждой группы.
10. Каковы формы передачи энергии от одной системы к другой, чем они отличаются?

Задачи для самостоятельного решения

При самостоятельной работе над задачами рекомендуем пользоваться «Кратким справочником физико-химических величин» под ред. А.А. Равделя, А.Н. Пономаревой, приведенным в списке литературы в конце пособия.

Задача 1. Вычислите стандартные изменения энтальпии $\Delta_r H_{298}^\circ$ и внутренней энергии $\Delta_r U_{298}^\circ$ для реакции А (табл.1.1), воспользовавшись таблицами стандартных величин. Все реакции проводятся между чистыми твердыми, жидкими и газообразными веществами (не в растворе).

Таблица 1.1

Варианты заданий

Вариант	Реакция А
1	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$
2	$4\text{HCl}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$
3	$2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г})$
4	$4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г})$
5	$2\text{NO}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$
6	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{т}) = \text{MgO}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
7	$\text{CaCO}_3(\text{т}) = \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$
8	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
9	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$
10	$4\text{CO}(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) = \text{S}_2(\text{г}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$

Задача 2. Напишите уравнение химической реакции, изменение энтальпии в которой соответствует стандартной энтальпии сгорания органического соединения (табл. 1.2) при температуре 298 К. Вычислите значение этой величины по данным об энтальпиях образования веществ.

Таблица 1.2

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вещество	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	$\text{CH}_4\text{O}(\text{г})$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{ж})$	$\text{o-C}_8\text{H}_{10}(\text{г})$	$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{кр})$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{г})$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(\text{ж})$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2(\text{ж})$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{кр})$	$\text{CH}_2\text{O}(\text{г})$

Задача 3. Рассчитайте тепловой эффект реакции разложения глюкозы массой m до этилового спирта и диоксида углерода при температуре T . Для решения воспользуйтесь данными табл. 1.3. Значения теплоемкости найдите в справочнике [4].

Таблица 1.3

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, \text{К}$	340	350	360	350	340	330	360	350	340	330
$m, \text{г}$	200	250	300	350	400	450	200	250	300	350

Задача 4. Известна теплота сгорания органического вещества при

298 К и стандартном давлении $\Delta_c H^\circ$. Конечные продукты сгорания: CO_2 (г), H_2O (ж), SO_2 (г), N_2 (г) (табл. 1.4). Вычислите стандартный тепловой эффект образования вещества $\Delta_f H^\circ_{298}$.

Таблица 1.4

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вещество	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ж)	C_4H_{10} (г)	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (ж)	CH_2O (г)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (ж)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (кр)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (кр)	CS_2 (ж)	CH_3ON_2 (кр)	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж)
$\Delta_c H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	-874,58	-2868,76	-2246,39	-561,07	-2671,90	-251,88	-3227,54	-1075,0	-634,3	-3396,2

Задача 5. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для повышения температуры n моль газа А от T_1 до T_2 К при постоянном давлении. Для решения воспользуйтесь данными табл.1.5 (газ А считать идеальным газом).

Таблица 1. 5

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Газ А	CO_2	H_2	O_2	He	Ne	Cl_2	N_2	Br_2	CO	Ar
n , моль	3	5	2	0,5	2	7	1,5	2	4	5
T_1 , К	300	350	400	500	350	300	450	298	420	330
T_2 , К	700	850	900	950	800	550	600	750	800	650

Лабораторная работа № 2

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ
НЕИЗВЕСТНОЙ СОЛИ**

Для большинства физико-химических и технологических расчетов необходимо знать тепловые эффекты процессов растворения, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно определить экспериментально.

Цель работы: определить тепловую константу калориметра при данной температуре и интегральную удельную энтальпию растворения неизвестной соли при той же температуре.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Теплота растворения

Процесс растворения твердого соединения (соли) с ионной кристаллической решеткой в воде или каком-либо другом растворителе можно разбить на две стадии:

- 1) разрушение кристаллической решетки и удаление ионов этой соли на бесконечное расстояние друг от друга, или на расстояние, определяемое объемом раствора;
- 2) взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя.

Изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки и удалении ионов носит название *энергия решетки* $\Delta_{\text{реш}}H$ и является эндотермической величиной $\Delta_{\text{реш}}H > 0$.

Изменение энтальпии при взаимодействии положительных и отрицательных ионов с молекулами растворителя называется *теплотой сольватации* и является экзотермической величиной $\Delta_s H$.

Интегральная энтальпия растворения веществ с ионной кристаллической решеткой является алгебраической суммой энергии решетки и теплоты сольватации, что объясняется следующей схемой:

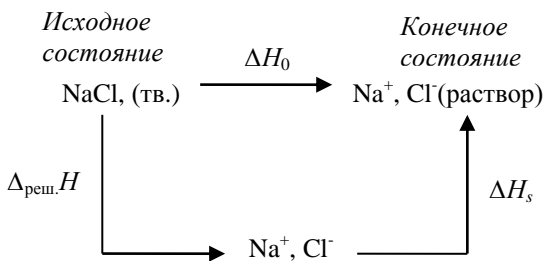


Рис. 1.4. Схема процесса растворения

Учитывая, что изменение энтальпии не зависит от пути процесса, получаем:

$$\Delta H_0 = \Delta_{\text{реш}}H + \Delta_s H,$$

где ΔH_0 – первая интегральная теплота растворения.

Знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине.

Интегральная теплота (энтальпия) растворения – это тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения (при $T = \text{const}$) одного моля (молярная) или одного грамма (удельная) вещества в данном количестве растворителя с образованием раствора моляльной концентрации m .

Зависимость интегральной теплоты растворения ΔH_m от моляльности m раствора приведена на рис. 1.5. Значение ΔH_0 равно *первой интегральной теплоте растворения*; она равна тепловому эффекту при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Первая интегральная теплота растворения ΔH_0 определяется графической экстраполяцией ΔH_m к концентрации $m=0$. Отрезок $\Delta_s H$ соответствует *последней* или *полной интегральной теплоте растворения*, которая равна теплоте растворения моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

Для получения ΔH_0 достаточно взять 400 моль растворителя на 1 моль растворяемой соли.

Прибавление воды к раствору также сопровождается тепловым эффектом – *теплотой разведения*. Чем больше разбавлен раствор, тем меньше теплота разведения. Пользуясь интегральными энтальпиями растворения, можно вычислить энтальпии разведения.

Различают *две теплоты разведения*: интегральную и промежуточную.

Интегральной теплотой разведения называют тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, до бесконечного разведения, т.е. до $m = 0$, тогда

$$\Delta H_{m1}^0 = \Delta H_0 - \Delta H_{m1}$$

Промежуточной теплотой разведения называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1 .

Она равна разности соответствующих интегральных энтальпий растворения:

$$\Delta H_{m2}^{m1} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2}$$

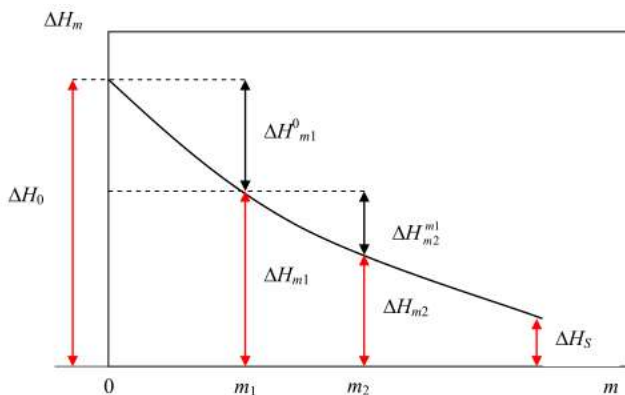


Рис.1.5. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора

Так как, помимо природы растворяемого вещества и растворителя, энтальпия растворения зависит от температуры и от концентрации образующегося раствора, то различают *интегральную* и *дифференциальную* энтальпии растворения.

Энтальпию растворения одного моля вещества в очень большом количестве раствора некоторой постоянной концентрации называют *дифференциальной*, или *парциальной энтальпией растворения* $\Delta\bar{H}_2$:

$$\Delta\bar{H}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_{j \neq n_i}},$$

где n_2 – число молей растворенного вещества.

Для твердых веществ с атомной или молекулярной решеткой эти энтальпии близки к теплоте плавления.

При больших концентрациях теплота растворения $\Delta_{\text{раст}}H$ является функцией концентрации раствора. Для очень разбавленных растворов она приближается к предельной величине $\Delta_{\text{раст}}H_\infty$ при концентрации $c \rightarrow 0$.

Интегральная энтальпия разведения $\Delta_{\text{разв}}H$ связана с $\Delta_{\text{раст}}H_\infty$ уравнением:

$$\Delta_{\text{раст}}H_\infty = \Delta_{\text{раст}}H + \Delta_{\text{разв}}H.$$

Интегральная энтальпия растворения равна:

$$\Delta_{\text{раст}} H_m = \Delta_{\text{раст}} H_{\infty} - \Delta_{\text{разв}} H.$$

Удельную интегральную энтальпию растворения соли в воде можно определить по формуле

$$\Delta_{\text{раст}} H_{\text{уд}} = K \frac{\Delta t'_{\text{ист}}}{m},$$

где K – постоянная калориметра, Дж/К; $\Delta t'_{\text{ист}}$ – истинное изменение температуры, найденное графическим методом (см.рис.1.3); m – масса соли, г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: калориметр; термометр Бекмана; проволочная медная мешалка; секундомер; мерный цилиндр вместимостью 200 мл; пробирка–ампула для исследуемой соли; дистиллированная вода; соли KCl, NaCl, KNO₃ и другие (по указанию преподавателя).

Порядок выполнения работы

1. Определение тепловой постоянной калориметра

Тепловой эффект процесса растворения соли в калориметрической системе определяется по изменению температуры в калориметре Δt :

$$Q = (g_1 C_{p1} + g_2 C_{p2} + g_3 C_{p3} + g_4 C_{p4}) \cdot \Delta t,$$

где g_1 – масса воды, г; C_{p1} – удельная теплоемкость воды, (4,18 Дж/(г·К)); g_2 – масса стакана, г; C_{p2} – теплоемкость стакана, Дж/(г·К); g_3 – масса термометра, г; C_{p3} – теплоемкость термометра, Дж/(г·К); g_4 – масса мешалки, г; C_{p4} – теплоемкость мешалки, Дж/(г·К).

Параметры уравнения, такие как масса и теплоемкость стакана, мешалки и термометра можно считать постоянными величинами в ходе эксперимента и объединить сумму их произведений в постоянную калориметра:

$$K = g_2 C_{p2} + g_3 C_{p3} + g_4 C_{p4}$$

Тогда уравнение для расчета теплового эффекта растворения может быть записано в виде

$$Q = (K + g_1 C_{p1}) \cdot \Delta t,$$

где Δt – изменение температуры в процессе растворения, протекающего в условиях отсутствия теплообмена калориметра с окружающей средой.

Тепловую постоянную калориметра можно определить по энтальпии растворения соли KCl. Для этого измеряют понижение температуры при растворении KCl в воде и, зная энтальпию растворения KCl (см. табл.1.7) рассчитывают константу K по уравнению теплового баланса:

$$\Delta_{\text{раст}} H_m = -[(G + m)c + K] \frac{\Delta t \cdot M}{m},$$

где $\Delta_{\text{раст}} H_m$ – молярная интегральная энтальпия растворения KCl (количество теплоты, которое поглощается при растворении определенного количества KCl; G – масса воды, г; m – навеска KCl (или исследуемого вещества); c – теплоемкость раствора, $c \approx 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{K}}$; M – молярная масса растворяемого вещества г/моль; Δt – истинное изменение температуры, найденное графическим методом (см. рис.1.6) из данных проведенного опыта.

В калориметр помещают 150,00 г (G) воды. На аналитических весах взвешивают не более 5 г (m) KCl с точностью до 0,001 г и помещают в сухую пробирку. Вставляют пробирку в специальное отверстие в крышке калориметра, помещают в другое отверстие термометр так, чтобы ртутный резервуар термометра был закрыт водой. Собрав таким образом прибор, оставляют его на 10 мин для выравнивания температур всех частей калориметра и жидкости. Затем начинают запись температуры через каждые 30 с.

После десятого отсчета пробирку с солью вынимают из калориметра и через отверстие в крышке (можно использовать бумажную воронку для того, чтобы соль не попала на края отверстия) соль из пробирки быстро высыпает в воду, не прекращая записи температуры и времени. С этого момента начинается главный период опыта.

В процессе растворения KCl (главный период) температура воды в калориметрическом сосуде падает, а затем начинает равномерно расти, повышаясь к температуре окружающей среды. Отсчетом температуры, с которой начинается ее равномерное повышение,

заканчивается главный период опыта и начинается конечный. Для конечного периода делают еще 10 измерений температуры.

Наносят на график полученные данные (рис.1.6) и, определив графически значение Δt , рассчитывают величину K калориметрического сосуда из уравнения теплового баланса, как указано выше. Значение интегральной энтальпии растворения KCl при соответствующей молярной концентрации раствора берут из табл.1.7.

2. Определение энтальпии растворения исследуемой соли

Определение энтальпии растворения исследуемой соли проводят аналогично предыдущему опыту.

Расчет ведут по уравнению

$$\Delta_{\text{раст}} H_{\text{мх}} = -[(G + m)c + K] \frac{\Delta t' \cdot M}{m},$$

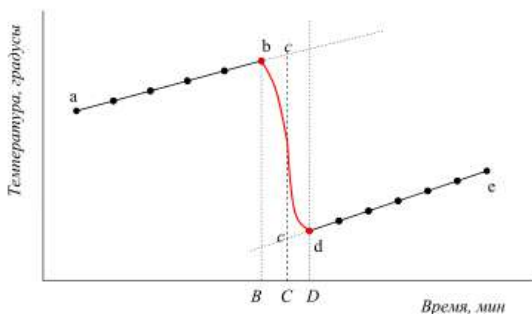


Рис.1.6. Графическое определение изменения температуры Δt

где $\Delta_{\text{раст}} H_{\text{мх}}$ — интегральная молярная энтальпия растворения исследуемого вещества, $\Delta t'$ — истинное изменение температуры при растворении соли, найденное графически.

Данные измерений и расчетов сводят в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Экспериментальные данные

Опыт с известной солью		Опыт с неизвестной солью	
Соль KCl	Масса соли = Масса воды =	Соль _____	Масса соли = Масса воды =
Время, с	Показания термометра, °C	Время, с	Показания термометра, °C
30		30	
60		60	

3. Пример расчета теплоты растворения неизвестной соли

Для определения константы калориметра в 500 см^3 воды растворили $5 \text{ г NH}_4\text{Cl}$, истинное изменение температуры, определенное графическим путем, составило $-0,6^\circ\text{C}$. При растворении 5 г неизвестной соли, $\Delta t_{\text{ист}} = -0,68^\circ\text{C}$. Температура воды 25°C .

Определим моляльную концентрацию раствора, образующегося при растворении $5 \text{ г NH}_4\text{Cl}$. Молярная масса NH_4Cl равна $53,5 \text{ г/моль}$, число молей $n = 5/53,5 = 0,0935 \text{ моль}$.

В 500 см^3 воды растворили $0,0935 \text{ моль}$, а в $1000 \text{ г H}_2\text{O}$ будет растворено $0,0935 \cdot 2 = 0,187 \text{ моль}$. Следовательно, моляльность $m = 0,187 \text{ моль/кг}$.

В справочнике для NH_4Cl даны интегральные энтальпии растворения:

$$\begin{aligned} \text{при } m = 0,1 \text{ моль/кг,} \quad \Delta_{\text{раст.}}H_m &= 15,1 \text{ кДж/моль;} \\ m = 0,2 \text{ моль/кг,} \quad \Delta_{\text{раст.}}H_m &= 15,19 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Методом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения при $m = 0,187 \text{ моль/кг}$.

Увеличение $\Delta_{\text{раст.}}H_m$ при увеличении моляльности на $0,1$ составляет:

$$\begin{aligned} 0,2 - 0,1 &= 0,1 \text{ моль/кг} \\ 15,19 - 15,1 &= 0,09 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Для увеличения моляльной на $0,187 - 0,1 = 0,087 \text{ моль/кг}$ увеличение $\Delta_{\text{раст.}}H_m$ составит $\frac{0,09 \cdot 0,087}{0,1} = 0,0783 \text{ кДж/моль}$. Отсюда

$\Delta_{\text{раст.}}H_m(\text{NH}_4\text{Cl})$ при образовании раствора с моляльностью $m = 0,187 \text{ моль/кг}$ равно $15,1 + 0,0783 = 15,1873 \text{ кДж/моль}$. Удельная теплота растворения $q = \frac{15,1873 \cdot 10^3}{53,5} = 284 \text{ Дж/г}$.

При растворении $5 \text{ г NH}_4\text{Cl}$ поглотилось $284 \cdot 5 = 1,42 \text{ кДж}$ теплоты.

Теплоемкость раствора $\approx 4,18 \text{ Дж/г} \cdot \text{K}$.

$$K = -\frac{Q}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c = -\frac{1420}{-0,6} - (500 + 5)4,18 = 255,76.$$

Определяем теплоту растворения неизвестной соли по уравнению

$$Q = -[(m_1 + m_2)c + K]\Delta T = -[(500 + 5) \cdot 4,18 + 255,76] \cdot (-0,68) = 1609,32 \text{ Дж.}$$

Удельная теплота растворения

$$q = Q/5 = 1609,32/5 = 321,86 \text{ Дж/г.}$$

В табл. 1.7 (или справочнике) приведены интегральные энтальпии растворения различных солей в кДж/моль. Так как молярная масса соли неизвестна, то пересчитываем молярные интегральные теплоты растворения на удельные.

Таблица 1.7

Интегральные энтальпии растворения солей в воде при 25°C

m , моль/1000г H ₂ O	$\Delta_{\text{раств}} H_m$, кДж/моль				m , моль/1000г H ₂ O(18°C)	ΔH_m , кДж/моль NaNO ₃
	LiCl	NaCl	KCl	NH ₄ Cl		
1/∞	-37,13	3,89	17,23	14,73	0,00	21,26
0,01	-36,97	4,06	17,39	14,85	0,0087	21,28
0,02	-36,86	4,10	17,44	14,94	0,0174	21,27
0,05	-36,71	4,18	17,51	15,02	0,035	21,21
0,1	-36,48	4,25	17,55	15,10	0,07	21,08
0,2	-36,34	4,27	17,57	15,19	0,14	-
0,3	-36,19	4,25	17,55	15,23	0,28	20,11
0,4	-36,07	4,16	17,50	15,27	0,56	18,96
0,5	-35,98	4,10	17,43	15,27	1,11	17,12
1,0	-35,65	3,79	17,28	15,31	2,22	16,39
2,0	-35,15	3,18	16,72	15,27	2,78	13,94
3,0	-34,52	2,66	16,17	15,23	5,56	11,26
4,0	-33,89	2,26	15,75	15,19	11,11	
5,0	-33,18	1,99		15,15		
6,0	-32,43	1,88		15,10		
Насыщ. раствор $m_{\text{нас.}}$	-19,35 19,9	1,95 6,15	16,72 4,82	15,02 7,35		

Так для KI $q = 125,5$ кДж/г

NaCl $q = 73,0$ кДж/г

NH₄NO₃ $q = 321,87$ кДж/г.

Сравнивая значения q , можно предположить, что неизвестная соль – NH₄NO₃.

Выполнение работы на УЛК «Химия»

При выполнении работы на УЛК «Химия» потребуется следующее оборудование:

1. Центральный контроллер.
2. Модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (объемом 120-150 мл), термодатчиком и устройством для размещения навески в термостате.
3. Навеска неизвестной соли массой 2 г.
4. Мерный цилиндр на 50 или 100 мл.
5. Дистиллированная вода.

Выполнение работы осуществляется с использованием модуля «Термостат». Штекер модуля подключается к контроллеру к соответствующему разьему. Термостат используется в пассивном режиме как калориметр. В ходе выполнения работы также необходимо использовать магнитную мешалку.

Измерение температуры раствора можно контролировать подключением датчика температуры к любому свободному измерительному каналу на термостате (1, 2 или 3).

Определение постоянной калориметра

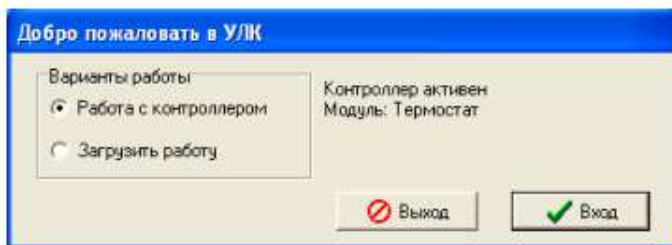
1. Универсальный контроллер (рис. 1.7) подключается к персональному компьютеру через COM-порт с помощью специального шнура.



Рис. 1.7. Универсальный контроллер: 1 – сетевой кабель (на задней панели), 2 – тумблер «Сеть», 3 – разъемы подключения модулей и внешнего компьютера (на задней панели), 4 – алфавитно-цифровой дисплей и клавиатура.

2. При включенном контроллере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» - elsms 2.exe.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК» необходимо выбрать вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером» и войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».



4. Взвешивают на аналитических весах 2 г соли KCl.

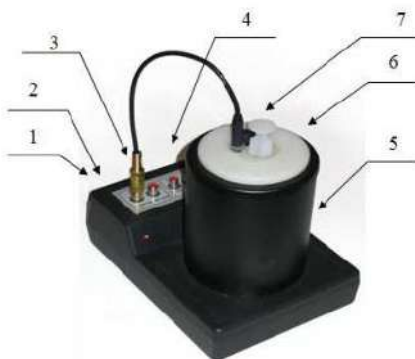
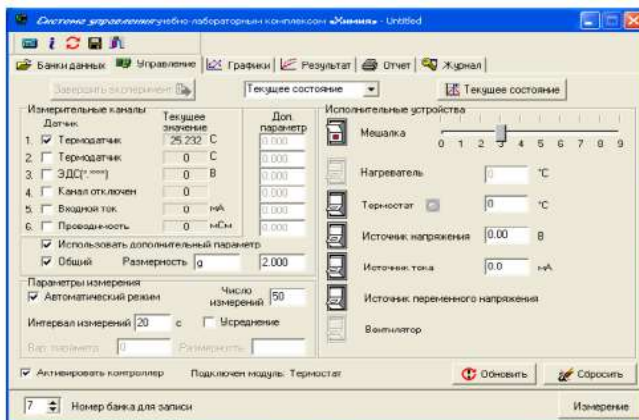


Рис.1.8. Модуль «Термостат»: 1 – кабель для подключения к контроллеру (на задней панели модуля), 2 – сетевой кабель, 3 – гнезда подключения датчиков температуры, 4 – гнезда подключения электродов, 5 – колба термостата, 6 – крышка термостата с отверстиями для установки электродов и датчиков, 7 – устройство выгрузки соли

5. Промывают калориметрический стакан с мешалкой дистиллированной водой. Наливают в стакан 100 мл дистиллированной воды, помещают стакан в термоизоляционный кожух, устанавливают в колбу термостата и накрывают крышкой. Датчик температуры подключают к разъему «температура» 1 (или 2) модуля «Термостат» (рис.1.8) и помещают его в калориметрический стакан, укрепив в специальном отверстии крышки термостата. В окне управления программой включают термодатчик (1 или 2 канал) и активируют контроллер (поставить «мышкой» «галочки»).

6. При проведении эксперимента через определенные промежутки времени измеряется температура, поэтому нужно установить в соответствующем окне интервал измерений и число

измерений.



7. При проведении нескольких опытов для каждого эксперимента необходимо указывать массу навески. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо выбрать пункт «Общий» и в поле «Значение» указать массу навески. Размерность указывается в поле «Размерность».

8. Так как измерение производится при перемешивании, необходимо установить интенсивность перемешивания (например – 3) и включить мешалку кнопкой «Мешалка».


9. Измерение начинают включением кнопки «Измерение». При этом появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Одновременно программа перейдет к окну первичных графиков, где будут отражаться результаты текущих измерений. Во время измерений на график и в таблицу передаются текущие значения температуры.

10. По окончании *предварительного периода* (рис.1.6), в течение которого выравнивается температура всех частей калориметра (около 5 мин), через воронку, вставленную в отверстие крышки, осторожно высыпает навеску соли KCl. Отверстие закрывают специальной пробкой. процесс растворения соли сопровождается резким снижением температуры (*главный период*). После растворения соли устанавливается равномерный ход изменения температуры (*заключительный период*).

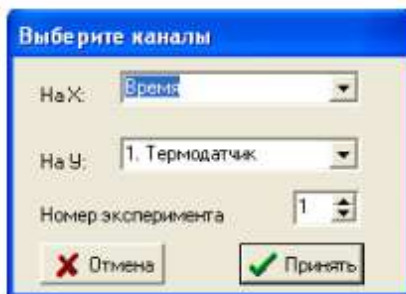


11. Когда изменение температуры будет незначительным и равномерным, нажмите кнопку «Стоп». Измерение может закончиться автоматически по истечении заданного времени опыта. Если обработка экспериментальных данных будет выполняться после проведения всех экспериментов, то для проведения следующих измерений нажмите кнопку «Текущее состояние».


Обработка результатов


1. Для передачи на график и в таблицу полученных значений температур перейдите в окно «Графики». Построение графиков осуществляется после нажатия кнопки «добавить график»  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси абсцисс (x) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал «1. Термодатчик». Появится график с точками.

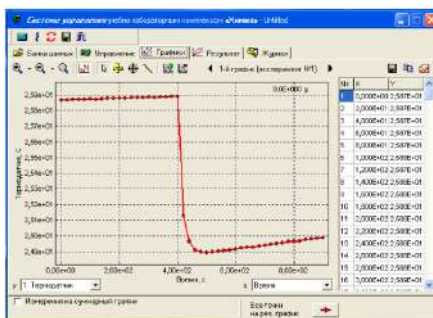
Остальные графики строятся аналогичным образом. В дальнейшем переключение между графиками осуществляется кнопками «◀» и «▶» в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер эксперимента. В правом верхнем углу графика указывается масса навески растворяемой соли.






Необходимые для определения изменения температуры ΔT линии проводятся следующим образом. Нажимаем кнопку «прямая линия»

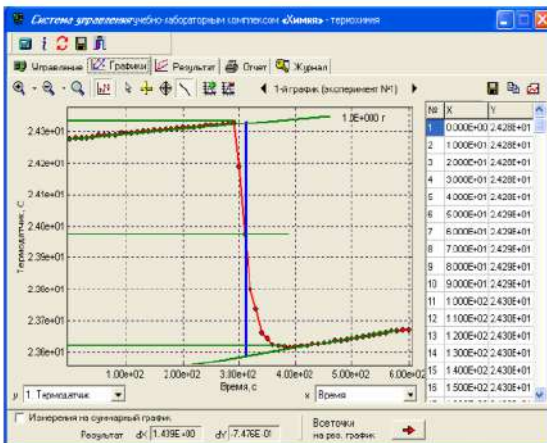
, подводим курсор к соответствующей точке графика и, нажав левую клавишу «мышки», устанавливаем начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отменить – правой кнопкой «мышки»).

Для измерения ΔT , вначале убираем «галочку» в поле «измерения на суммарный график», а затем проводим вертикальные линии до пересечения с полученными линиями. Для этого нажимаем кнопку «линейка» , устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную линию. В секторе «Результат» «dY» появится значение ΔT , которое запишите в тетрадь.

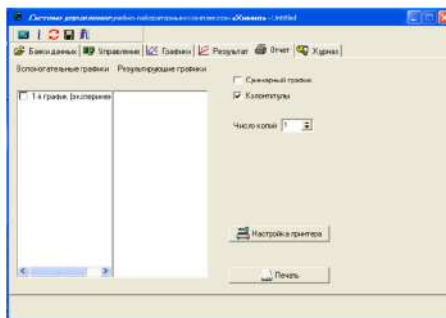


2. Изменить масштаб графика можно с помощью кнопок, расположенных в левом верхнем углу. Проведенные линии можно убрать, используя соответствующие режимы. В режиме «прямая линия» подвести курсор к линии и нажать правую кнопку «мышки»; в режиме «линейка» убирается результат измерения.

3. График можно скопировать в буфер обмена, нажав кнопку  в правом верхнем углу в окне «Графики». Таблицу данных можно сохранить как отдельный файл с расширением.txt, нажав кнопку «Сохранение»  над таблицей, или скопировать таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей и вставить нужный файл в формате Word или Excel.



4. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого перейдите в окно «Отчет» и выберите требуемые для печати графики, предварительно отключив мышкой окно «Суммарный график» и включив окно «Колонтитулы».



5. Для продолжения работы вернитесь в окно «Управление» и отключите перемешивание.

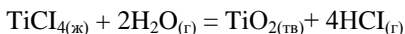
2. Определение энтальпии растворения исследуемой соли

Взвесьте на аналитических весах 2 г исследуемой соли. Промойте стакан с мешалкой дистиллированной водой. Налейте в стакан 100 мл дистиллированной воды. Повторите предыдущий опыт с исследуемой солью согласно пунктам 6-11. Полученное значение ΔT запишите.

Требования к отчету. Отчет должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, графики зависимости $t = f(\tau)$ калориметра для двух опытов, рассчитанное значение энтальпии растворения неизвестной соли.

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Приведите определения молярных интегральной и дифференциальной энтальпий растворения. В чем их различие?
2. Из каких стадий состоит процесс растворения соли? С какими тепловыми эффектами протекают эти стадии?
3. Какие соли растворяются с понижением температуры, а какие – с повышением температуры? От чего это зависит?
4. Сформулируйте закон Гесса и приведите следствия из него.
5. Напишите формулу для расчета теплового эффекта химической реакции по стандартным энтальпиям образования исходных веществ и продуктов реакции. Дайте определение стандартной энтальпии образования.
6. Из каких элементов состоит калориметрическая система?
7. Напишите формулу для расчета теплового эффекта многоступенчатых процессов с учетом фазовых переходов.
8. Стандартная энтальпия образования сульфата алюминия равна -3434 кДж/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится данный тепловой эффект.
9. Напишите уравнение химической реакции, изменение энтальпии в которой соответствует стандартной энтальпии сгорания уксусной кислоты.
10. Напишите выражение, связывающее величины тепловых эффектов реакции



при постоянном давлении и при постоянном объеме.

Задача 1. Вычислите выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении a кг водного b %-ого раствора вещества А в c кг воды при 298 К (табл.1.8). Для расчета воспользуйтесь справочными данными об интегральных энтальпиях растворения [4].

Таблица 1.8

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Вещество	HCl	LiCl	NH ₃	KOH	NaBr	NaCl	H ₂ SO ₄	KI
a	2	5	4	1	2	4	5	3
b	38	30	30	35	40	26	80	50
c	3	3	10	2	6	10	2	6

Задача 2. Вычислите изменение температуры калориметра и раствора соли при растворении 2 г NaNO₃ в 100 мл воды, если тепловая константа калориметра равна 52,4 Дж/ К. При расчете ΔT используйте данные об интегральных энтальпиях растворения соли NaNO₃ (см. табл.1.7).

Задача 3. Вычислите интегральную теплоту растворения одного моля KCl в воде при образовании насыщенного раствора при температуре 25°C, если теплота разбавления 10 мл насыщенного раствора в 100 мл воды $Q_1 = -88,2$ Дж. Теплоту растворения при образовании конечного раствора взять из табл.1.7.

Задача 4. Рассчитайте величину Δt при разбавлении насыщенного раствора LiCl 200 мл воды при 25°C, если суммарная теплоемкость системы равна 1251,6 Дж/К.

Задача 5. Определите теплоту, которая выделится при добавлении к 0,3 кг воды 0,1 кг 50%-ной серной кислоты. Данные об энтальпиях растворения возьмите из справочника [4].

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОДНОГО МОЛЯ БИНАРНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Цель работы: определить энтальпию образования одного моля твердого раствора KCl·KBr калориметрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Растворы – гомогенные системы, состоящие из двух или более химически чистых веществ (компонентов).

Твердые растворы – фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решетке.

К твердым растворам можно отнести практически все природные кристаллические минералы, промышленные сплавы. По существу, все кристаллические вещества известные как «чистые» являются на самом деле твердыми растворами с малым содержанием примесей.

В зависимости от того, как располагаются в решетке основного компонента атомы растворяемого вещества, различают три типа твердых растворов:

- замещения,
- внедрения,
- вычитания.

В *твердом растворе замещения* атомы растворяемого компонента занимают некоторые узлы в кристаллической структуре растворителя.

Твердый раствор внедрения образуется внедрением атомов растворенного компонента в междоузлия решетки растворителя.

Твердый раствор вычитания может образоваться только на основе химического соединения. При добавлении к химическому соединению одного из входящих в формулу элементов, его атомы занимают нормальные положения в решетке соединения, а места атомов другого элемента остаются пустыми, возникают вакансии. Такие решетки называют дефектными или дефицитными.

Твердый раствор KCl и KBr друг в друге можно приготовить прокаливанием смеси KCl и KBr в муфельной печи, или еще двумя способами, но эти способы требуют большего времени.

1. Тщательно растереть смесь солей в фарфоровой ступке и оставить на 5–6 дней в закрытом бюксе. По истечении этого срока смесь твердых кристаллов превратится в твердый раствор.

2. Приготовить водный раствор солей (например, 5 г KCl и KBr в 50 мл H₂O) и упарить его досуха на водяной бане. Сухой остаток будет представлять собой твердый раствор.

Определить энтальпию образования твердого раствора из твердых компонентов непосредственным измерением весьма трудно, так как процесс этот при комнатной температуре протекает очень медленно. Поэтому задачу решают косвенным путем, определяя энтальпию растворения расплава $\Delta_{\text{раст}}H_{AB}$, и энтальпии растворения компонентов $\Delta_{\text{раст}}H_A$ и $\Delta_{\text{раст}}H_B$ в одном и том же растворителе.

В калориметрических опытах определяют величину интегральной энтальпии растворения. Значения дифференциальных энтальпий находят расчетным путем.

Энтальпия образования одного моля твердого раствора вычисляется согласно закону Гесса по уравнению

$$-\Delta_f H = \Delta_{\text{раст}} H_{AB} - \Delta_{\text{раст}} H_A - \Delta_{\text{раст}} H_B.$$

Знак и величина энтальпии образования твердого раствора служит показателем того, как сильно изменяются свойства компонентов в растворе в результате их взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: калориметр; выпрямитель электрического тока со стабилизированным напряжением; высокоомный вольтметр; амперметр; муфельная печь, тигель, термометр Бекмана; химический термометр, нагреватель с известным сопротивлением, мерный цилиндр, пробирки – 3 шт., дистиллированная вода, KCl, KBr, твердый раствор KCl·KBr.

Порядок выполнения работы

1. Определение тепловой постоянной калориметра

Суммарную теплоемкость калориметрической системы определяют в соответствии с методикой, представленной в работе 1.

2. Определение энтальпий растворения солей KCl и KBr в воде

В калориметр помещают 100 мл дистиллированной воды, закрывают крышкой, в отверстия которой вставляют термометр и мешалку. В предварительно взвешенную сухую пробирку помещают 3–5 г соли KBr, снова взвешивают и по разности находят точную навеску KBr. Пробирку с KBr закрепляют в крышке калориметра так, чтобы уровень воды был выше уровня соли в пробирке. Затем делают выдержку в течение 10–15 мин, чтобы соль приняла температуру калориметра, и начинают запись температур (начальный период состоит из 10 измерений). Главный период заключается в 10–11 измерениях температуры после высыпания соли в воду, после чего измеряют еще 10 раз температуру раствора в калориметре, постоянно помешивая его мешалкой.

Данные измерений сводят в табл. 1.9.

Строят график $t = f(\tau)$ и графически определяют истинное изменение температуры Δt_1 .

Удельную интегральную энтальпию растворения KBr рассчитывают по уравнению

$$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{уд}1} = K \frac{\Delta t_1}{m_1},$$

где K – тепловая константа калориметрической системы, Дж/К; m_1 – навеска исследуемого вещества KBr, г.

Аналогично проводят опыт с солью KCl, полученные экспериментальные данные записывают в табл.1.9, и определяют интегральную энтальпию растворения KCl:

$$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{уд}2} = K \frac{\Delta t_2}{m_2},$$

где m_2 – навеска KCl, г; Δt_2 – истинное изменение температуры при растворении соли KCl.

3. Определение энтальпии растворения твердого раствора в воде

Готовят твердый раствор KCl и KBr друг в друге. Для этого тщательно измельчают 5 г KCl и 5 г KBr в ступке и загружают в тигель. Тигель с навеской помещают в сушильный шкаф и выдерживают 10 – 15 мин при температуре 100...150 °С, затем тигель щипцами переносят в печь, нагретую до 600 °С. Доводят температуру до 750 °С и оставляют при этой температуре на 15 мин. Выключают печь, через 10 мин вынимают тигель и охлаждают расплав на воздухе.

Определение удельной интегральной энтальпии растворения $\Delta_{\text{раст}}H_{\text{уд}3}$, твердого раствора KCl·KBr в воде проводят так же, как определяли для исходных солей, результаты сводят в табл. 1.9:

$$\Delta_{\text{раст}}H_{\text{уд}3} = K \frac{\Delta t_3}{m_3},$$

где m_3 – навеска твердого раствора KCl·KBr, г; Δt_3 – истинное изменение температуры при растворении твердого раствора KCl·KBr.

Таблица 1.9

Экспериментальные данные

Время, с	Соль KCl	Масса соли, г	Соль KBr	Масса соли, г	Твердый раствор KCl·KBr	Масса тв.раст., г
Показания термометра, °C						
30						
60						
...						

По уравнению

$$-\Delta_f H = \Delta_{\text{раст}} H_{\text{уд}3} - \Delta_{\text{раст}} H_{\text{уд}1} - \Delta_{\text{раст}} H_{\text{уд}2}$$

вычисляют удельную энтальпию образования данного твердого раствора.

По экспериментально определенной удельной энтальпии образования твердого раствора вычисляют энтальпию образования одного моля раствора (см. работу 2).

Требования к отчету. Отчет должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, графики зависимости $t = f(\tau)$ калориметра для трех опытов, расчет удельной энтальпии образования данного твердого раствора.

Вопросы для самоподготовки

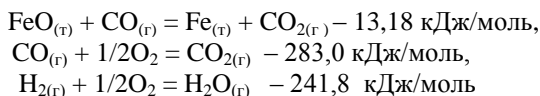
1. В чем суть закона Гесса, и для каких условий он справедлив?
2. Что такое стандартная энтальпия образования вещества, энтальпия сгорания вещества?
3. Как изменится тепловой эффект химической реакции с ростом температуры?
4. Какими способами можно приготовить твердые растворы?
5. Изменение теплоемкости системы в ходе реакции меньше нуля. Как изменится тепловой эффект реакции при повышении температуры?
6. Изобразите графически величину работы в координатах $p-V$. Для какого процесса работа будет минимальна?
7. Выведите и проанализируйте уравнение Кирхгофа, покажите применимость уравнения для расчета химических процессов производства строительных материалов.
8. При изохорном нагревании 10 моль идеального одноатомного газа температура повысилась от T_1 до T_2 . В другом

случае при изохорном нагревании 6 моль идеального двухатомного газа температура повысилась от T_1 до T_2 . Укажите, в каком из этих процессов изменение энтропии больше. Теплоемкость считайте постоянной.

9. Сформулируйте критерии самопроизвольности процессов в изолированных системах и в закрытых системах.
10. Расскажите о функциях состояния и функциях процесса.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, пользуясь следующими данными:

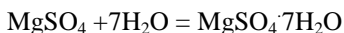


Задача 2. Вычислите энтальпию образования одного моля твердого раствора KBr и KCl при растворении 1 моль твердого KBr в 8 моль твердого KCl при температуре 25°C. Известно, что энтальпия растворения 2 г исследуемого образца сплава в 100 мл воды равна 460,9 Дж, а свежеприготовленной смеси составляет – 471,4 Дж.

Задача 3. Используя приведенные ниже данные об интегральных энтальпиях растворения m молей нитрата кадмия в 1000 г воды, постройте график зависимости ΔH° от молярности m и определите дифференциальную энтальпию растворения нитрата кадмия в 4-моляльном растворе:

m (моль/1000 г)	1,063	1,799	2,821	4,251	6,372	9,949
ΔH° , кДж	–34,2	–56,7	–88,3	–126,0	–174,4	–228,5

Задача 4. Для 0,14 моляльного раствора MgSO_4 интегральная энтальпия растворения равна –85,06 кДж/моль. Энтальпия гидратообразования соли по уравнению



составляет –101,2 кДж/моль. Определите энтальпию растворения кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Задача 5. Рассчитайте тепловой эффект процесса смешения 0,5 кг 20%-ой серной кислоты и 1 кг 60%-ой серной кислоты. Для расчета воспользуйтесь данными справочника [4].

Лабораторная работа № 4

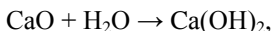
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ГАШЕНИЯ ИЗВЕСТИ

Цель работы: освоить калориметрический метод определения тепловых эффектов химических реакций; определить тепловой эффект гашения извести и ее сорт.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Технический продукт, полученный из карбонатных пород путем их обжига до возможно более полного удаления углекислого газа и состоящий преимущественно из оксида кальция, называется воздушной строительной известью. В зависимости от процентного содержания оксида кальция известь делят на три сорта. В негашеной кальциевой извести 1 сорта активных оксидов должно быть не менее 90 %, 2-го сорта – не менее 80 % и 3-го сорта – не менее 70 %.

Гашение извести, представляющее собой процесс взаимодействия ее с водой, протекает по реакции



и сопровождается выделением значительного количества теплоты ($\Delta H = -65$ кДж/моль).

По скорости гашения известь подразделяется:

- а) на быстрогасящуюся – со скоростью гашения до 10 минут;
- б) среднегасящуюся – со скоростью гашения от 10 до 30 минут;
- в) медленногасящуюся – со скоростью гашения свыше 30 минут.

В зависимости от температуры гашения различают:

- а) низко экзотермическую – с температурой гашения ниже 70°C;
- б) высоко экзотермическую – с температурой гашения выше 70°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации: компьютер; универсальный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (объемом 120-150 мл), термодатчиком, магнитной мешалкой и



устройством для размещения навески в термостате (термостат используется в пассивном режиме в качестве калориметра).

Порядок выполнения работы

1. Определение постоянной калориметра

Подготовить модуль «Термостат» к работе и определить постоянную калориметра (см. работу 2).

2. Определение теплоты гашения извести

1. Активируйте окно «Управление» (работа 2, п. 5).
2. Отмерьте цилиндром 80 мл дистиллированной воды. Измерьте температуру воды, опустив термодатчик непосредственно в цилиндр. Кнопку «Измерение» в окне «Управление» не нажимайте. Запишите в тетрадь показание термодатчика (T_1), затем осушите термодатчик фильтровальной бумагой.
3. Поместите **сухой** калориметрический стакан в термоизоляционный кожух. На технических весах взвесьте 20 г исследуемой извести и пересыпьте ее в сухой стакан с мешалкой.
4. Установите стакан с известью в калориметр. Быстро прилейте воду к извести. Энергично перемешайте. Накройте стакан крышкой, термодатчик поместите в стакан. Включите «Мешалку».
5. В окне «Управление» нажмите кнопку «Измерение». При этом появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Наблюдайте за изменением температуры. Процесс гашения извести экзотермический, поэтому температура будет плавно повышаться. Когда температура перестанет расти, нажмите кнопку «Стоп». Измерение может закончиться автоматически, когда будет проведено заданное число измерений (100).
6. Для передачи на график и в таблицу полученных значений температуры перейдите в окно «Графики» и постройте график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне. Выберите для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) – «1.Термодатчик». С помощью инструмента «прицел»  зафиксируйте максимальное значение температуры T_2 .
7. Рассчитайте максимальное повышение температуры в процессе гашения:

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

8. По полученным экспериментальным данным рассчитайте удельную энтальпию гашения извести $\Delta H_{\text{эксп}}$ (кДж/г):

$$\Delta H_{\text{эксп}} = -K \frac{\Delta T}{m},$$

где K – постоянная калориметра, кДж/К; ΔT – изменение температуры в процессе гашения, К; m – масса извести, г.

9. Вычислите процентное содержание активных оксидов в исследуемой негашеной извести ω , пользуясь уравнением

$$\omega = \frac{\Delta H_{\text{эксп}}}{\Delta H_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Теоретическое значение удельной энтальпии гашения извести $\Delta H_{\text{теор}} = -1,16$ кДж/г.

10. Сделайте вывод о количестве активного оксида кальция и укажите сорт извести.

11. Классифицируйте исследуемую известь по скорости и температуре гашения.

Требования к отчету. Отчет должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, графики зависимости $t = f(\tau)$ калориметра для проведенных опытов, расчет теплоты гашения извести, вывод о количестве активного оксида кальция и сорте извести.

Вопросы для самоподготовки

1. Из каких элементов состоит калориметрическая система?
2. Опишите устройство термометра Бекмана и принцип его работы. Как настраивается термометр Бекмана?
3. Дайте определение понятия «изолированная система». Как изменяется энтропия изолированной системы при самопроизвольном изменении ее состояния? Приведите математическое выражение, описывающее это изменение.
4. В чем заключается эквивалентность теплоты и работы?
5. Запишите уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме. Изобразите схематически график температурной зависимости теплового эффекта химической реакции, для которой изменение теплоемкости в интервале температур 298 – 500 К положительно и линейно убывает с увеличением температуры.

6. Выведите объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики.
7. Будет ли увеличиваться тепловой эффект реакции с увеличением температуры, если $\Delta C_p > 0$?
8. Сформулируйте и объясните следствия из закона Гесса, покажите, где возможно применение закона Гесса и следствий из него в производстве строительных материалов.
9. Приведите математическое выражение первого начала термодинамики.
10. Почему изменение температуры в процессе растворения определяется с помощью графика?

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Теплоемкость кислорода при постоянном объеме выражается уравнением

$$C_V = 0,6527 + 2,5 \cdot 10^{-4} T \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}.$$

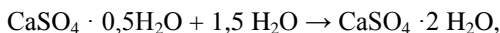
Вычислите изменение внутренней энергии при охлаждении 1 кг кислорода от 473 до 273 К.

Задача 2. 10 л азота, взятого при температуре 273 К и давлении $5,0662 \cdot 10^5$ Па, расширяется изотермически до давления $1,01325 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте работу, совершенную системой, и поглощенную в ходе процесса теплоту.

Задача 3. Работа, затраченная на адиабатное сжатие 3 кг воздуха, равна -471 кДж. Начальная температура 288 К. Определите изменение внутренней энергии системы и конечную температуру процесса. Средняя теплоемкость воздуха при сжатии равна $0,732$ кДж/кг·К.

Задача 4. 2 л азота (считать N_2 идеальным газом), взятого при 273 К и давлении 5067,25 кПа, расширяются изотермически до давления 1013,25 кПа. Вычислите работу и теплоту, затраченную на прохождение процесса.

Задача 5. Вычислите энтальпию гидратации строительного гипса в стандартных условиях, протекающей по уравнению



если $\Delta_f H^\circ (CaSO_4 \cdot 0,5H_2O) = -1575,2$ кДж/моль,

$\Delta_f H^\circ (H_2O (ж)) = -285$ кДж/моль,

$\Delta_f H^\circ (CaSO_4 \cdot 2 H_2O) = -2021,1$ кДж/моль.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ГИДРАТАЦИИ ВЯЖУЩЕГО

Цель работы: определить удельную энтальпию гидратации вяжущего в зависимости от минерального состава и условий гидратации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Смешение цемента с водой сопровождается сложными химическими и физическими явлениями, в основе которых лежат коллоидно-химические и кристаллизационные процессы. Основными стадиями процесса взаимодействия портландцемента с водой и последующего твердения являются: растворение клинкерных минералов в воде с образованием пересыщенных водных растворов, кристаллизация из таких растворов кристаллогидратов, перекристаллизация новообразований во времени в более устойчивые для данных температурно-влажностных условий соединения и формирование структуры цементного камня.

Как и множество химических реакций, реакция гидратации клинкерных минералов имеет экзотермический характер, при этом цемент выделяет до 120 кал/г. Так как теплопроводность бетона сравнительно низка, то внутри массивных бетонных конструкций гидратация приводит к значительному подъему температуры. В то же время наружная часть бетонного массива теряет некоторое количество тепла, так что устанавливается резкий градиент температуры, что при последующем охлаждении внутренней части может привести к образованию трещин.

С другой стороны, тепловыделение при гидратации цемента может препятствовать замерзанию воды в капиллярах свежееуложенного бетона в холодную погоду, поэтому высокое тепловыделение в данном случае является положительным фактором. Ясно, что желательно знать величину тепловыделения различных цементов, чтобы выбрать наиболее подходящий вид цемента для каждого конкретного случая.

Ввиду многообразия и сложности процессов гидратации и растворения клинкерных материалов непосредственно определить энтальпию гидратации сложно. Однако, используя закон Гесса, можно косвенно определить энтальпию гидратации вяжущего, например, растворяя в кислоте гидратированный (цементный камень) и не

гидратированный цементы. Разница между тепловыми эффектами этих процессов дает энтальпию гидратации.

Метод растворения основан на том, что количество теплоты, выделяющейся или поглощаемой при химических процессах, зависит только от начального и конечного состояния исходных веществ и конечных продуктов. Для испытаний готовят цементное тесто нормальной густоты, из него формуют образцы-кубики с ребром 1,4 см или образцы балочки 1×1×3 см, которые в течение суток выдерживают в форме, а затем извлекают из нее и переносят в эксикатор с влажной средой. Для поглощения углекислого газа воздуха в эксикатор помещают гидроксид калия. Для поддержания постоянной температуры твердения эксикатор переносят в термокамеру. В заданные сроки, обычно через 7 и 28 сут. твердения, образцы извлекают из термокамеры и измельчают до полного прохождения через сито № 02. Пробу следует подготавливать в условиях, предупреждающих возможность поглощения гидратированным цементом углекислого газа воздуха. Измельченную пробу из гидратированного, а также исходного (негидратированного) цемента растворяют в соляной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: калориметр (сосуд Дьюара), термометр с ценой деления 0,1...0,05 °С), весы, мерный цилиндр, негидратированный цемент, цементный камень, раствор HCl с концентрацией 6 моль/л.

Порядок выполнения работы

1. Определение постоянной калориметра

Теплоемкость калориметра K определяют по удельной энтальпии растворения оксида цинка (ZnO) в соляной кислоте:



В калориметр наливают 100 мл раствора HCl концентрацией 6 моль/л, закрывают крышкой с отверстиями, в которые вставлены термометр и мешалка. Берут навеску оксида цинка около 1 г. Определяют температуру t_1 соляной кислоты, засыпают оксид цинка в кислоту и снова закрывают калориметр крышкой.

При помешивании раствора наблюдают за температурой. Отмечают максимальную температуру в калориметре t_2 , результаты измерений записывают в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Результаты измерений

Масса ZnO =		Негидратированный цемент масса = , г		Гидратированный цемент масса = , г	
Показания термометра, °C		Показания термометра, °C		Показания термометра, °C	
t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6

Расчет величины K проводят по формуле

$$K = \frac{1106,0 \cdot m_1}{(t_2 - t_1)},$$

где m_1 – масса навески ZnO, г; 1106,0 – удельная энтальпия растворения ZnO, Дж/г.

2. Определение энтальпии растворения негидратированного цемента

В калориметр наливают 100 мл раствора HCl и измеряют температуру t_3 . Навеску 1 г цемента помещают в сосуд Дьюара. Перемешивая раствор, записывают значение температуры через каждые 1–2 мин до установившегося значения t_4 .

Удельную энтальпию растворения негидратированного цемента рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{раст}} H_1 = \frac{(t_4 - t_3)K}{m_2},$$

где m_2 – масса навески негидратированного цемента, г; K – теплоемкость калориметра, Дж/К.

3. Определение энтальпии растворения гидратированного цемента

Удельную энтальпию растворения цементного камня (или гидратированного цемента) $\Delta_{\text{раст}} H_2$ определяют таким же способом, как и величину $\Delta_{\text{раст}} H_1$.

Для приготовления цементного камня 100 г цемента известной марки смешивают с дистиллированной водой в отношении вода/цемент 0,3–0,5. Полученное цементное тесто помещают в пробирки и оставляют на требуемый срок твердения 7, 14, 28 сут. Пробирки закрывают пробками, чтобы предотвратить карбонизацию гидратирующегося цемента, так как поглощение 1%-го углекислого газа цементным раствором изменяет величину теплоты гидратации на 24 Дж/г.

Студент получает в лаборатории готовый цементный камень. Цементный камень нужно растереть в порошок в фарфоровой ступке, взять навеску около 1 г и определить его энтальпию растворения $\Delta_{\text{раст}}H_2$ в растворе HCl, аналогично тому, как делали для негидратированного цемента. Расчет величины $\Delta_{\text{раст}}H_2$ ведут по уравнению

$$\Delta_{\text{раст}}H_2 = \frac{(t_6 - t_5)K}{m_3},$$

где t_5 – температура раствора 6 М HCl до помещения в него навески цементного камня, °C; t_6 – температура раствора после растворения в соляной кислоте цементного камня, °C; m_3 – масса навески гидратированного цемента, г.

Удельную энтальпию гидратации $\Delta_{\text{гидр}}H_{\text{уд}}$ определяют по формуле

$$\Delta_{\text{гидр}}H_{\text{уд}} = \Delta_{\text{раст}}H_2 - \Delta_{\text{раст}}H_1.$$

Получение значения $\Delta_{\text{гидр}}H_{\text{уд}}$ сравнивают с табличным значением (табл. 1.11).

Таблица 1.11

Справочные данные для оценки результата опыта

Минерал	Энтальпия растворения, $\Delta_{\text{раст}}H$, Дж/г	Энтальпия гидратации $-\Delta_{\text{гидр}}H_{\text{уд}}$, Дж/г
3CaO·SiO ₂	2642–2671	502
β – 2CaO·SiO ₂	2453–2391	259
γ – 2CaO·SiO ₂	2327	-
3CaO·Al ₂ O ₃	3274–3340	865,3
4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	2452–2774	397,1
CaO	3490–3544	1166

Требования к отчету. Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, выводы о величине энтальпии гидратации и составе исследуемого соединения.

Вопросы для самоподготовки

1. Что понимают под энтальпией гидратации?
2. Как зависит тепловой эффект химического процесса от температуры?
3. Запишите выражение объединённого уравнения первого и второго начал термодинамики применительно к простым системам и объясните его вид.
4. Что такое химический потенциал, как меняется его значение в самопроизвольных процессах?
5. Приведите и проанализируйте основные уравнения для расчета потенциалов Гиббса и Гельмгольца.
6. Дайте определение характеристическим функциям. Покажите их использование в термодинамических расчетах.
7. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующие уравнения Максвелла.
8. Запишите уравнения в дифференциальной форме, выражающие зависимость энергии Гиббса индивидуального вещества от температуры и давления. Изобразите схематически графики, иллюстрирующие эту зависимость.
9. Для каких систем изменение энтропии является критерием направленности самопроизвольных процессов, как меняется энтропия в этих процессах?
10. Получите выражение температурной зависимости стандартного изменения энтальпии в химической реакции с использованием стандартных энтальпий образования и температурной зависимости теплоемкости реагентов и продуктов.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании вещества массой m (табл. 1.12) от 298 до 540 К. Значение теплоемкости возьмите из справочника.

Таблица 1.12

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вещество	NaCl	KCl	KBr	SiO ₂	KCl	KBr	H ₂ O	He	CO ₂	H ₂
m , г	20	30	40	50	10	15	20	25	30	35

Задача 2. Считая азот идеальным газом, найдите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца процесса обратимого изотермического сжатия при 300 К газа массой m от давления $P_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па до давления P_2 (табл. 1.13).

Таблица 1.13

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m , г	10	20	30	40	40	30	20	10	40	30
P_2 , кПа	120	200	220	250	300	150	200	210	230	350

Задача 3. Определите изменение энтропии воды массой m при изменении температуры от 273 до T К при давлении $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па. (табл. 1.14). Молярная теплота парообразования $\Delta_{\text{исп}}H = 40590$ Дж·моль⁻¹, молярные теплоемкости при постоянном давлении пара и жидкой воды равны соответственно

$$C_p^\circ = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1};$$

$$C_p^\circ = 75,30 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Таблица 1.14

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m , г	2,3	8,5	5,5	6,0	15,0	20,0	4,0	18,0	24,0	10,5
T , К	303	350	323	373	333	300	330	320	340	293

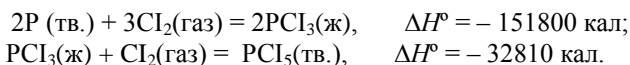
Задача 4. Вычислите изменение H , U , A , G , S при одновременном охлаждении от 1000 К до температуры T и расширении от 0,5 м³ до объема V , м³ (табл. 1.15) 0,5 молей гелия ($C_v = 3/2 R$). Энтропия газа в исходном состоянии равна 152,26 Дж·К⁻¹·моль⁻¹, газ можно считать идеальным.

Таблица 1.15

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T , К	450	400	270	300	273	350	320	353	500
V , м ³	0,6	0,8	1,05	1,20	1,30	1,35	1,65	1,40	1,50

Задача 5. Рассчитайте энтальпию образования $\text{PCl}_{5(\text{тв})}$, если даны теплоты следующих реакций при 25°C:



Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Цель работы: определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием калориметрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моль любой сильной кислоты сильным основанием в достаточно разбавленном растворе практически одинаков и соответствует процессу образования 1 моль жидкой воды из гидратированных ионов H^+_{aq} , H_3O^+ и OH^-_{aq} по уравнению



При нейтрализации сильного основания слабой кислотой или наоборот протекает одновременно два процесса:

- 1) процесс диссоциации слабого электролита с тепловым эффектом $\Delta H_{\text{дис}}$;
- 2) процесс нейтрализации.

В этом случае $\Delta H_{\text{нейтр}}$ может быть больше или меньше величины 55,9 кДж.

$\Delta H_{\text{нейтр}}$ для слабых электролитов можно вычислить по следующей формуле:

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{нейтр сл осн}} - 55,9 \text{ кДж/моль-экв.}$$

В процессе смешивания растворов основания и кислоты помимо нейтрализации идет разбавление основания и кислоты. Тепловой эффект ΔH , измеренный в калориметре, является суммарной величиной:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб осн}} + \Delta H_{\text{разб к-ты}}$$

Если для нейтрализации брать небольшой избыток основания, чтобы полностью нейтрализовать кислоту, а исходная концентрация кислоты во много раз больше концентрации основания, то величиной $\Delta H_{\text{разб осн}}$ можно пренебречь и тогда

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб к-ты}}$$

отсюда

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H - \Delta H_{\text{разб к-ты}}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: термометр Бекмана; сосуд Дьюара с изотермической оболочкой; медная проволоочная мешалка; крышка с отверстиями; пробирка-ампула с палочкой для исследуемых веществ; 4 N раствор HCl или H₂SO₄ (по указанию преподавателя); 0,2 N раствор KOH; дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Определение постоянной калориметра

Суммарную теплоемкость калориметрической системы K определяют электрическим методом (см. работу 1).

2. Определение энтальпии разбавления кислоты

Измеряют в калориметре теплоту разбавления 4 N раствора кислоты. Для этого в заранее взвешенную пробирку помещают 15 мл исследуемой кислоты. В сосуд Дьюара наливают 200 мл дистиллированной воды, собирают калориметр (см. рис. 1.2), помещают пробирку с кислотой в соответствующее отверстие крышки и выдерживают в течение 5-10 мин, чтобы пробирка с кислотой приняла температуру воды в калориметре. Записывают изменение температуры по термометру через каждые 30 с не менее 10 раз. После десятого измерения температуры воды в калориметре кислоту из пробирки выливают в воду, пробирку снова вставляют в отверстие крышки и продолжают записывать при непрерывном помешивании изменение температуры в калориметре через каждые 30 с не менее 15 раз. Далее строят график зависимости температуры t от времени τ и определяют истинное изменение температуры $\Delta t_{\text{ист}}$ (см. рис.1. 3).

Теплоту разбавления 1 моль-экв кислоты определяют по формуле

$$\Delta H_{\text{разб}} = \frac{K \cdot \Delta t_{\text{ист}}}{V \cdot N},$$

где K – рассчитанная тепловая постоянная калориметра, Дж/К; V – объем кислоты, л; N – нормальность кислоты, моль-экв/л; $\Delta t_{\text{ист}}$ – истинное изменение температуры, °С.

3. Определение суммарного теплового эффекта реакции

Разбирают калориметр, промывают все его части дистиллированной водой. Наливают в сосуд Дьюара 200 мл 0,2 N раствора основания. Берут такое же количество кислоты, как и при определении теплоты разбавления кислоты и проводят опыт аналогично предыдущему. Определяют суммарный тепловой эффект по уравнению

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t'_{\text{ист}}}{V \cdot N},$$

где $\Delta t'_{\text{ист}}$ – найденное графически изменение температуры в калориметре при нейтрализации кислоты щелочью, °C (см. рис. 1.3).

По разности энтальпий ΔH и $\Delta H_{\text{разб}}$ вычисляют значение $\Delta H_{\text{нейтр}}$.

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \Delta H - \Delta H_{\text{разб.}}$$

Требования к отчету. Отчет должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, графики зависимости $t = f(\tau)$ калориметра для трех опытов, рассчитанное значение теплоты нейтрализации кислоты основанием.

Вопросы для самоподготовки

1. Каковы основные формулировки первого начала термодинамики?
2. В чем заключается эквивалентность теплоты и работы?
3. Будет ли увеличиваться тепловой эффект реакции с увеличением температуры, если $\Delta C_p > 0$?
4. Каковы основные формулировки второго начала термодинамики?
5. Для каких систем изменение энтропии является критерием направленности самопроизвольных процессов, как меняется энтропия в этих процессах?
6. Приведите математическое выражение первого начала термодинамики.
7. Сформулируйте и объясните следствия из закона Гесса, покажите, где возможно применение закона Гесса и следствий из него в производстве строительных материалов.
8. Выведите объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики.
9. Запишите уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме.

Изобразите схематически график температурной зависимости теплового эффекта химической реакции, для которой изменение теплоемкости в интервале температур 298 – 500 К положительно и линейно убывает с увеличением температуры.

10. Определите смысл понятия «изолированная система». Как изменяется энтропия изолированной системы при самопроизвольном изменении ее состояния? Приведите математическое выражение, описывающее это изменение.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Рассчитайте теплоту и энтропию изотермического расширения гелия массой m до объема V (табл. 1.16) при температуре 273 К и давлении 101300 Па.

Таблица 1.16

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m , г	40	50	60	50	40	30	20	10	40	30
V , л	200	250	300	350	400	250	200	250	300	350

Задача 2. Считая азот идеальным газом, найдите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца процесса изотермного сжатия при 300 К газа массой m от давления $P_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па до давления P_2 (табл. 1.17).

Таблица 1.17

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m , г	10	20	30	40	40	30	20	10	40	30
P_2 , кПа	120	200	220	250	300	150	200	210	230	350

Задача 3. Смешали аргон массой m и гелий объемом V при температуре 300 К. Затем газовую смесь нагрели при постоянном объеме до температуры T (табл. 1.18). Считая аргон и гелий идеальным газом, найдите общее изменение энтропии процесса.

Таблица 1.18

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m , г	10	15	20	25	5	7	20	10	15	25
V , л	2	3	4	5	3	1	2	4	3	5
T , К	400	450	500	550	600	400	600	550	500	450

Задача 4. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при переходе жидкого бензола массой m при температуре кипения $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ в газообразный при давлении P (табл. 1.19).

Таблица 1.19

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m , г	100	120	130	140	150	180	200	210	240	230
P , кПа	80	60	70	50	30	35	40	60	30	50

Задача 5. Вычислите изменение H , U , G , F , S при одновременном охлаждении n молей азота от 2000 К до T и расширении от $0,5\text{ м}^3$ до объема V . Энтропия газа в исходном состоянии $213,4\text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, газ можно считать идеальным (табл. 1.20).

Таблица 1.20

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n , моль	2,0	1,2	1,5	1,8	3,5	4,8	0,9	2,1	2,4	0,7
T , К	380	360	350	320	310	300	280	250	220	200
V , м ³	0,8	0,6	0,7	0,9	1,3	1,1	1,4	1,6	1,2	1,4

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ

Парообразование (кипение) жидкого вещества является одним из процессов фазовых переходов и характеризуется теплотой парообразования (испарения).

Изучение фазовых переходов позволяет выявить взаимосвязь между энтальпией фазового перехода, давлением и температурой, а также получить зависимость давления насыщенного пара от температуры. Эти знания необходимы для выполнения термодинамических и технологических расчетов различных физико-химических процессов.

Цель работы: изучить зависимость давления насыщенного пара от температуры для чистого вещества; вычислить молярную энтальпию испарения чистого вещества на основании опытных данных

графическим и аналитическим способом; рассчитать изменение энтропии в процессе испарения исследуемой жидкости.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Второе начало термодинамики для фазовых превращений

Второе начало термодинамики позволяет определить, в каком направлении будет в действительности протекать процесс, когда и при каких условиях установится равновесие между паром и жидкостью, и как температура и давление влияют на состояние равновесия.

Одним из важнейших свойств жидкого вещества является давление его насыщенного пара, характеризующее способность жидкого вещества к испарению. Вследствие теплового движения молекулы могут отрываться от поверхности жидкости и переходить в газовую фазу. Такой отрыв может происходить, если кинетическая энергия молекулы будет больше энергии взаимной связи с молекулами жидкости. На поверхности жидкости всегда происходит одновременно два процесса: испарение и конденсация.

Если процессы испарения и конденсации происходят в замкнутом пространстве, то скорости этих процессов с течением времени становятся равными. Тогда между жидкой и газообразной фазами наступает состояние динамического равновесия.

Второе начало термодинамики позволяет определить, в каком направлении будет протекать процесс, когда и при каких условиях установится состояние равновесия между паром и жидкостью, и как температура и давление влияют на это состояние равновесия.

Математическое выражение второго начала термодинамики имеет вид:

- для обратимых процессов
$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- для необратимых процессов
$$dS > \frac{\delta Q}{T}.$$

где S – некоторая функция состояния, введенная Клаузиусом, и названная *энтропией*.

В изолированных системах ($\delta Q = 0$) при обратимых процессах $dS = 0$, при необратимых процессах $dS > 0$. Другими словами, в изолированных системах в равновесных процессах энтропия остается неизменной, в неравновесных процессах возрастает.

Если идет нагревание или охлаждение системы при постоянном объеме или постоянном давлении, то изменение энтропии определяют в соответствии с уравнениями:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V dT}{T}; \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P dT}{T}.$$

Изменение энтропии изотермического расширения или сжатия рассчитывают по уравнению

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

Приведенные расчетные уравнения относятся к единице количества вещества, т.е. к одному молю. Естественно, в расчетах нужно учитывать и количество вещества.

При постоянном давлении $Q_P = \Delta_{\text{ф.п.}}H$, тогда изменение энтропии фазового перехода определяется по уравнению

$$\Delta_{\text{ф.п.}}S = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}H}{T_{\text{ф.п.}}},$$

где $\Delta_{\text{ф.п.}}H$ – теплота фазового перехода, $T_{\text{ф.п.}}$ – абсолютная температура фазового перехода.

Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

Основной закон фазового равновесия (правило фаз Гиббса) является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение твердого вещества между двумя растворителями и др.) и химические реакции.

Математическое выражение правила фаз Гиббса таково:

$$C = K - \Phi + n,$$

где C – число степеней свободы равновесной термодинамической системы; K – число независимых компонентов; Φ – число фаз; n – число внешних факторов, влияющих на равновесие в данной системе. Внешними факторами являются: температура, давление, электрические и магнитные поля и т.п.

Если на равновесие в системе влияют только температура и давление, число внешних факторов n равно двум.

Число степеней свободы (вариантность системы) – это число независимых параметров, которые можно произвольно менять в определенных пределах, чтобы при этом природа и число фаз не изменились.

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества (компонента) в разных агрегатных состояниях в зависимости от изменения температуры и давления. Согласно правилу фаз Гиббса при $K = 1$ число степеней свободы будет равно $C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$.

Таким образом, число равновесных фаз в однокомпонентных системах не может быть больше трех.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от ее состава, называется *диаграммой состояния*.

На рис. 1.10 приведена фазовая диаграмма воды при средних давлениях.

Три кривые разбивают диаграмму на поля, каждое из которых соответствует одному агрегатному состоянию вещества: твердое, жидкое и газообразное. Кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами.

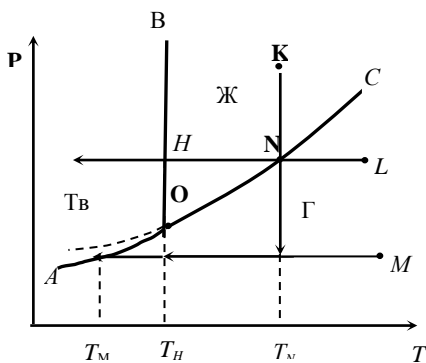


Рис.1.9. Диаграмма состояния воды при средних давлениях до 1 МПа

Кривая OC – характеризует зависимость давления насыщенного пара над жидкостью от температуры и называется *кривой испарения*; кривая OB – зависимость температуры плавления (замерзания) жидкости от внешнего давления и называется *кривой плавления*; кривая OA – зависимость давления насыщенного пара над твердым веществом от температуры и называется

кривой возгонки. Все кривые на диаграмме можно описать с помощью уравнений Клапейрона и Клаузиуса-Клапейрона.

В процессе плавления, изображенного на рис. 1.10, воды объем образующейся жидкой фазы меньше объема льда $\Delta V < 0$ и

производная $\frac{dT}{dP} < 0$. Это означает, что с ростом давления температура плавления вещества уменьшается. Таким свойством обладает небольшое число веществ, например, вода, висмут, галлий, сурьма. Для остальных веществ $\frac{dT}{dP} > 0$, поэтому с увеличением давления, увеличивается температура плавления.

В процессе испарения (кривая *OC* на рис.1.9) производная $dT/dP > 0$, Поэтому, при повышении давления температура кипения всегда увеличивается.

Точка *O* называется *тройной точкой* – в ней могут находиться в равновесии одновременно три фазы. Число степеней свободы в тройной точке равно $C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$ и значит, нельзя изменять ни один параметр, иначе состояние равновесия в системе изменится.

Давление, которое молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, оказывают на стенки сосуда и на поверхность жидкости, называется *давлением насыщенного пара*.

Закономерности фазовых превращений в однокомпонентных системах описывает *уравнение Клапейрона*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{ф.п}H_m}{T\Delta_{ф.п}V_m},$$

где $\Delta_{ф.п}H_m$ – молярная энтальпия равновесного фазового перехода (плавления, испарения, сублимации и др.); $\Delta_{ф.п}V_m$ – разность молярных объемов равновесных фаз.

Для процессов возгонки, испарения уравнение Клапейрона можно преобразовать

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{исп}H_m}{RT^2}; \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{субл}H_m}{RT^2}$$

Это дифференциальная форма уравнения *Клапейрона–Клаузиуса*.

Теплота парообразования – это количество теплоты, которое необходимо сообщить определенному количеству вещества при постоянной температуре и давлении, чтобы перевести его из жидкого состояния в пар.

В расчетах чаще применяют интегральную форму уравнения

$$\ln P = -\frac{\Delta_{ф.п}H}{RT} + B,$$

где B – постоянная интегрирования.

Величина B зависит от размерности, в которой выражено давление (Па, атм. или мм рт. ст.).

Графическое решение этого уравнения представлено на рис. 1.10. Значение $\Delta_{\text{ф.п.}}H$ определяют по тангенсу угла наклона прямой.

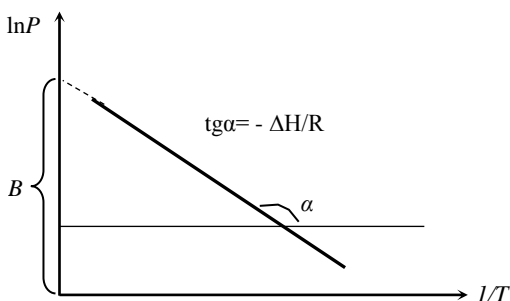


Рис. 1.10. Схема графического решения уравнения Клапейрона–Клаузиуса

Интегрируя уравнение Клапейрона–Клаузиуса в пределах от T_1 до T_2 и соответственно от P_1 до P_2 , получим уравнение для расчета:

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: водяная или песчаная баня, пробирка с исследуемой жидкостью, термометр с притертой крышкой, водяной холодильник, манометр, трехходовой кран, масляный форвакуумный насос Комовского.

Порядок выполнения работы

Собирают установку, согласно рис. 1.11.

В сосуд I наливают 5–10 мл исследуемой легколетучей жидкости (вода, этиловый спирт, изопропиловый спирт или др. по указанию преподавателя), предварительно поместив туда несколько мелких кусочков фарфора для устранения местных перегревов, плотно закрывают пришлифованной пробкой с термометром 3 . Сосуд снабжен обратным холодильником 2 для конденсации образующихся паров.

Сосуд 1 помещают в стакан с водой 4, обогреваемый электроплиткой или песчаной баней 8.

Обратный холодильник 2 сообщается с одной стороны с вакуумметром 5, а с другой стороны через кран 7 с насосом Комовского 6, с помощью которого создается разрежение в сосуде 1.

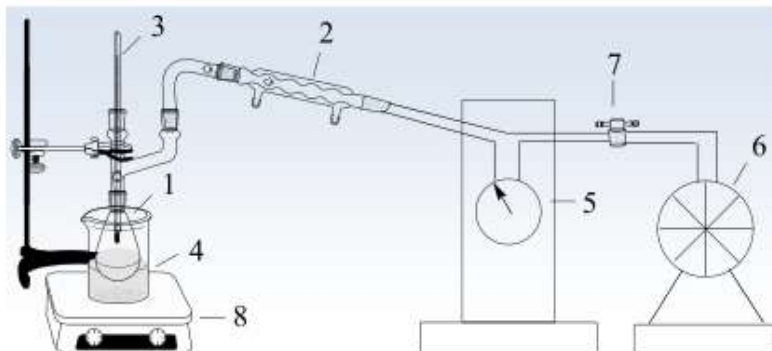


Рис. 1.11. Схема установки для изучения зависимости упругости пара от температуры

В открытом сосуде жидкость закипает, когда давление насыщенного пара становится равным атмосферному давлению. Если откачать частично воздух из закрытого сосуда, содержащего жидкость, то наблюдается понижение температуры кипения до такого уровня, при котором давление насыщенного пара, равно давлению воздуха внутри прибора. На этом принципе основан один из методов определения давления насыщенного пара данной жидкости. Сущность метода заключается в том, что экспериментатор наблюдает температуры кипения жидкости при разных давлениях.

Перед началом работы необходимо проверить наличие жидкости и кусочков фарфора в сосуде 1. Включить нагреватель, поставить на него стакан с водой для нагревания.

Первым этапом работы является проверка установки на герметичность, для чего не включая нагреватель, создают в системе давление порядка 0,4–0,5 атм. по вакуумметру 5. Если давление не изменяется в течение 5 мин, можно считать, что система герметична.

Измерения целесообразно проводить, переходя от максимального разрежения (минимального давления) к минимальному разрежению (максимальному давлению) в системе.

На втором этапе работы создают разрежение в системе такое, чтобы вакуумметр показывал значение в пределах от 0,95 до 1,0. Для этого закрывают кран 7 и откачивают воздух из системы с помощью масляного форвакуумного насоса. К этому моменту вода в стакане должна нагреться. В стакан с нагретой водой опускают сосуд 1 с исследуемой жидкостью.

Как только жидкость в сосуде закипит, отмечают температуру кипения и показания вакуумметра a (в системе устанавливается равновесие, т.е. температура кипения и давление примут постоянные значения).

Затем сосуд 1 поднимают из стакана с водой, чтобы прекратить кипение и испарение исследуемой жидкости.

После первого определения температуры открывают кран 7 и в систему постепенно впускают воздух. Для этого осторожно приоткрывают трехходовой кран и приводят давление в системе к атмосферному давлению.

Далее увеличивают давление в системе примерно на 0,1-0,2 деления вакуумметра с помощью насоса Комовского при закрытом кране 7 и определяют температуру кипения так же, как и в первом опыте.

Необходимо провести 8-10 таких измерений при разных значениях a (от 0,95 до 0).

Давление насыщенного пара исследуемой жидкости рассчитывается по формуле:

$$P_{\text{н}} = P_{\text{атм}}(1 - a),$$

где a – показания вакуумметра, $P_{\text{н}}$ – давление насыщенного пара исследуемой жидкости при данной температуре, $P_{\text{атм}}$ – внешнее атмосферное (барометрическое) давление, которое определяют по барометру.

Точность работы зависит главным образом от характера кипения жидкости: оно должно быть спокойным, не следует допускать выбрасывания жидкости (последнее часто происходит вначале, когда разрежение в системе велико, а также у вязких и высококипящих жидкостей). При выбрасывании полезно ввести в жидкость новые кусочки фарфора. Отсчеты по термометру производят с точностью до 0,5°C, а по манометру и барометру – с точностью до 0,5 мм рт. ст.

Результаты измерений заносят в табл. 1.21.

Таблица 1.21

Экспериментальные и расчетные данные

№ п/п	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	$1/T_{\text{кип}}$	a	$P_{\text{н}}, \text{Па}$	$\ln P_{\text{н}}$
1						
2						
3						
...						

На основании полученных экспериментальных данных необходимо сделать следующее:

- 1) построить график $\ln P_{\text{н}} = f(1/T_{\text{кип}})$;
- 2) используя полученный график, вычислить теплоту парообразования по тангенсу угла наклона прямой. Угловой коэффициент равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)},$$

где $(P_1 \text{ и } 1/T_1)$ и $(P_2 \text{ и } 1/T_2)$ – координаты двух произвольно взятых точек, расположенных на прямой графика $\ln P_{\text{н}} = f(1/T_{\text{кип}})$,

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta, \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{2,3R}; \quad \Delta H = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

- 3) вычислить теплоту парообразования аналитическим способом по уравнению Клапейрона-Клаузиуса;

- 4) сравнить полученную двумя способами теплоту парообразования со справочным ее значением при стандартных условиях (см. табл. 1.22);

- 5) рассчитать величину изменения энтропии в процессе испарения 1 моль исследуемой жидкости при температуре кипения при атмосферном давлении и сравнить с табличным значением при стандартных условиях (см. табл. 1.22).

- 6) проанализировать полученные результаты и сделать выводы по работе.

Таблица 1.22

Термодинамические свойства веществ

№ п/п	Вещество	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298}$, Дж/(моль·К)	Температура кипения, °С
1	H ₂ O(ж)	-285,83	69,95	100,0
2	H ₂ O(г)	-241,81	188,72	
3	C ₂ H ₆ O(ж)	-276,98	160,67	78,4
4	C ₂ H ₆ O(г)	-234,80	281,38	
5	C ₃ H ₈ O(ж)	-304,55	192,88	97,2
6	C ₃ H ₈ O(г)	-257,53	324,80	
7	изо-C ₃ H ₈ O(ж)	-318,70	180,00	82,4
8	изо-C ₃ H ₈ O(г)	-272,59	309,91	

Вопросы для самоподготовки

1. Расскажите о фазовых равновесиях в однокомпонентных системах.
2. Приведите вывод уравнений Клапейрона, Клапейрона-Клаузиуса.
3. Приведите правило фаз Гиббса для процесса парообразования и объясните его.
4. Как изменяется температура плавления вещества с ростом давления?
5. Приведите диаграмму состояния однокомпонентной системы (диаграмму воды) и проанализируйте ее.
6. Изобразите схематически график, которым следует воспользоваться для определения средней энтальпии испарения индивидуальной жидкости.
7. Что называют температурой тройной точки? Отличается ли она от температуры плавления вещества при атмосферном давлении? Покажите тройную точку на схематическом рисунке соответствующей диаграммы, приведите наименования фазовых полей и линий этой диаграммы.
8. Сформулируйте правило Трутона. Запишите уравнение температурной зависимости давления насыщенного пара жидкости, подчиняющейся правилу Трутона.
9. Как связаны теплоты испарения, сублимации и плавления индивидуального вещества в тройной точке? Приведите соответствующее уравнение и обоснуйте его.
10. Что такое давление насыщенного пара легколетучей жидкости?

Задачи для домашнего решения

Задача 1. При нагревании ромбическая сера переходит в моноклинную, при этом изменение объема составляет $0,0000138 \text{ м}^3/\text{кг}$. Температура перехода при давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $96,7^\circ\text{C}$, а ее изменение с давлением определяется коэффициентом dT/dP . ($dT/dP = 3,2567 \cdot 10^{-7} \text{ кПа}$).

Определите теплоту перехода. Результат расчета сопоставьте с величиной, найденной по энтальпиям сгорания ромбической и моноклинной серы, которые соответственно равны $-296,813$ и $-297,148 \text{ кДж/моль}$.

Задача 2. Температура кипения вещества при давлении 101300 Па равна T_1 , молярная теплота испарения равна ΔH . Рассчитайте давление пара вещества при T_2 (табл. 1.23).

Таблица 1.23

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T_1, \text{ К}$	353	373	489	350	391	353	373	350	391	489
$T_2, \text{ К}$	300	320	460	300	298	330	340	298	320	440
$\Delta H, \text{ кДж}$	31,10	40,87	48,52	30,14	24,35	31,10	40,87	30,14	24,35	48,52

Задача 3. Плотность вещества в твердом и жидком состоянии при нормальной температуре плавления T равна соответственно ρ_1 и ρ_2 , изменение объема при плавлении составляет ΔV , а молярная теплота плавления равна ΔH . Определите температуру плавления вещества при давлении P (табл. 1.24).

Таблица 1.24

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, \text{ К}$	544	505	273	544	234	505	544	273	234	1808
$\rho_1, \text{ г/см}^3$	9,63	7,18	1,01	9,63	14,19	7,18	9,63	1,01	14,19	7,87
$\rho_2, \text{ г/см}^3$	10,00	6,99	1,09	10,00	13,69	6,99	10,00	1,09	13,69	6,88
$\Delta H, \text{ кДж}$	10,88	7,05	6,01	10,88	1,95	7,05	10,88	1,09	1,95	14991
$P \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	9,55	8,50	25,64	31,47	99,56	42,16	45,16	98,00	300,0	10,55

Задача 4. Давление пара жидкости в интервале температур $200 - 260 \text{ К}$ описывается уравнением:

$$\ln P = 16,255 - 2501,8/T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную температуру кипения жидкости.

Задача 5. Давление насыщенного пара над жидким аргоном выражается зависимостью следующего вида:

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{339,3}{T} + 1,751 \lg T - 0,00674T + 3,95$$

Рассчитайте теплоту испарения аргона при температуре 87,5 К.

Лабораторная работа № 8

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: изучить сущность термического анализа; овладеть методикой построения и анализа диаграмм плавкости с использованием УЛК «Химия»; построить диаграмму “температура начала кристаллизации - состав”, определить тип бинарной системы, найти эвтектическую температуру, состав эвтектики.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах

Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи *физико-химического анализа*, основная задача которого состоит в измерении физических свойств системы, находящейся в термодинамическом равновесии, при последовательном изменении состава. Результатом такого исследования является диаграмма «состав – свойство», представляющая собой геометрическое отражение протекающих в системе процессов.

Геометрический анализ диаграмм «состав – свойство» дает возможность определить количество образующихся в системе фаз, их природу, области их существования и особенности взаимодействия между ними. В качестве экспериментально измеряемого параметра может быть выбрана температура фазовых превращений. Если функцией состава служит, например, температура фазовых превращений, то такую диаграмму называют диаграммой состояния или диаграммой плавкости. Особенность диаграмм состояния

заключается в том, что любая точка на диаграмме имеет строгий физико-химический смысл, так как характеризует определенное состояние вещества и численные значения параметров этого состояния. Другими словами, каждое состояние системы изображается на диаграмме некой точкой, которая называется *фигуративной точкой*.

В основе построения диаграмм плавкости лежат кривые охлаждения, полученные методом *термического анализа* – одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа, изучающего зависимость температуры плавления или кристаллизации исследуемой системы А – В от ее состава.

Одним из основных способов проведения термического анализа является построение кривых охлаждения (или нагревания). Для их получения охлаждают расплавы индивидуальных веществ (компонентов) и их смесей и фиксируют изменение температуры остывающей системы во времени.

Диаграмма плавкости (рис. 1.12, б) строится на основании кривых охлаждения (рис. 1.12, а).

При охлаждении чистого вещества А (рис. 1.12, а; кривая А) участок *ав* соответствует равномерному охлаждению жидкой фазы (расплава).

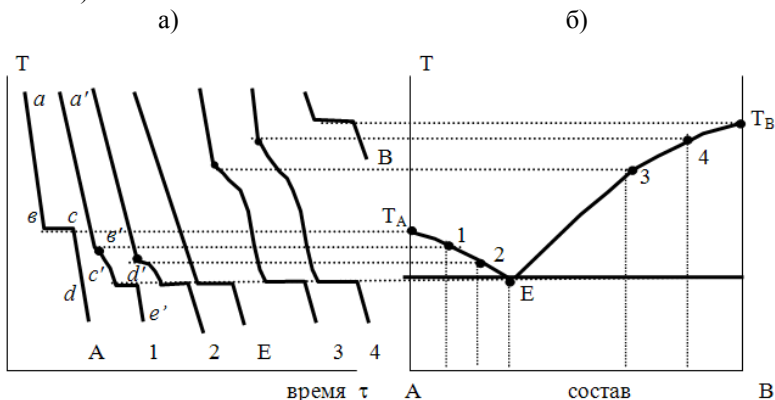


Рис. 1.12. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) двухкомпонентной системы с эвтектикой

Переход чистого вещества из жидкого состояния в твердое при температуре плавления этого вещества T_A сопровождается выделением теплоты кристаллизации, в точности компенсирующей теплоотдачу.

Поэтому, пока весь расплав не закристаллизуется, температура остается постоянной (участок bc – температурная остановка). В точке c последняя капля жидкости переходит в твердое состояние, и далее охлаждается твердая фаза (участок cd).

Аналогично выглядит кривая охлаждения вещества В (рис.1.12, а; кривая В). Характер кривой охлаждения бинарной системы зависит от ее природы. Кривая охлаждения смеси двух компонентов, неограниченно растворимых в жидком состоянии и нерастворимых в твердом, имеет иной вид, чем для чистого вещества (рис. 1.12, а; кривые 2–4). Понижение температуры на участке $a'b'$, как и в случае чистого вещества, происходит равномерно и вызвано охлаждением жидкой фазы.

В точке b' – точке температурного перегиба – из расплава начинает кристаллизоваться один из компонентов, причем при более низкой температуре по сравнению с температурой кристаллизации чистого компонента. При этом состав раствора будет непрерывно изменяться, а температура кристаллизации непрерывно понижаться без температурной остановки (линия $b'c'$). Поскольку при кристаллизации всегда выделяется теплота, с этого момента охлаждение становится более медленным. Когда наступает насыщение расплава по обоим компонентам, они кристаллизуются одновременно (точка c'), и далее процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре T_E (участок $c'd'$). Состав твердой и жидкой фаз при этом остается постоянным, наблюдается температурная остановка. Смесь кристаллов веществ А и В, выпадающих в осадок при температуре T_E , называется эвтектической – легкоплавкой, так как температура ее кристаллизации T_E (эвтектическая температура) ниже температуры начала кристаллизации смеси любого другого состава. После отвердения всей массы охлаждение возобновляется (участок $d'e'$).

Кривая E (рис. 1.12, а) отвечает охлаждению эвтектической смеси компонентов А и В.

Переноса с кривых охлаждения характерные точки, отвечающие температурным остановкам или температурным перегибам, строят диаграмму «состав – температура» (рис. 1.12, б).

Кривая $T_{AE}T_B$, построенная по температурам начала кристаллизации, называется *ликвидусом*, а кривая, построенная по температурам конца кристаллизации, называется *солидусом*. На данной диаграмме линия солидуса и эвтектическая линия совпадают. В эвтектической точке E и по всей линии, проведенной через точку E параллельно оси абсцисс, находятся две твердые фазы (A и B) и одна жидкая фаза эвтектического состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер; модуль «Термический анализ» в комплекте с 11-тью ампулами, содержащими смеси фенола и нафталина различных составов (от 10 до 90%) и ампулы с чистым фенолом и нафталином.

Порядок выполнения работы

1. Получение кривых охлаждения чистых компонентов и их смесей

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенола и нафталина методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (фенола и нафталина), так и их смесей в различных соотношениях. Для этого вполне достаточно использование нескольких смесей, составленных через 10 % во всем возможном диапазоне изменения концентраций. Все смеси для выполнения работы приготовлены заранее и находятся в герметичных ампулах из нержавеющей стали.

Ампулы со смесями нагревают выше температуры плавления смесей (выше 80 °С) (инструкция к учебно-лабораторному комплексу «Химия» прилагается).

Для нагревания ампул со смесями модуль «Термический анализ» имеет нагревательный элемент, предназначенный для одновременного нагревания нескольких ампул.

Затем начинают охлаждение ампул с фиксированием через равные промежутки времени (от 10 до 30 с) значений температуры в каждой ампуле. Охлаждение ампул происходит в специальном измерительном блоке модуля. Для создания условий равномерного охлаждения ампулы обдуваются потоком воздуха. Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы, охлаждение следует проводить до температуры 25–26 °С. Строят кривые охлаждения — графики зависимостей температуры в ампуле от времени охлаждения.

В некоторых случаях возможно проявление явления переохлаждения расплава. В этом случае происходит временное понижение температуры ниже температуры фазового перехода с последующим некоторым повышением температуры. Особенно

сильно явление переохлаждения проявляется в случае чистых веществ и эвтектической смеси.

2. Построение диаграммы состояния в координатах температура—состав

Наиболее ответственным этапом выполнения работы является анализ полученных кривых охлаждения. В нашем случае кривые охлаждения имеют довольно сложный характер. Это связано с тем, что при столь невысоких температурах трудно добиться условий равномерного охлаждения системы и по мере снижения температуры системы скорость охлаждения существенно снижается, так как она зависит от разности между температурами системы и охлаждающего потока воздуха. Поэтому на кривых охлаждения перегибы и температурные остановки могут иметь маловыраженный характер. Кроме того, обработку кривых затрудняет проявление в той или иной мере переохлаждения в системе. Примеры обработки кривых охлаждения приведены в инструкции к учебно-лабораторному комплексу «Химия». Результаты анализа кривых охлаждения заносят в табл. 1.25.

Таблица 1.25

Экспериментальные данные

№ смеси	Содержание				Температура начала кристаллизации, °С
	нафталина,		дифениламин,		
	г	%	г	%	
1					
2					
3					
...					

Для построения диаграммы состояния в координатах температура – состав изучаемой системы на нее переносятся все выявленные на кривых охлаждения точки. Таким образом, ордината каждой точки соответствует температуре начала выявленного фазового перехода для определенной смеси, а абсцисса – составу этой смеси (например, массовому проценту одного из компонентов).

Проводят полный анализ диаграммы, при этом необходимо определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, тип равновесия между тремя фазами (инвариантное состояние).

3. Построение диаграммы плавкости расчетным путем

Приняв, что изучаемая система нафталин-дифениламин является идеальной, рассчитывают температуру кристаллизации обоих компонентов с помощью уравнения Шредера. Теплота плавления чистых компонентов приведена в табл. 1.28

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} \right)$$

Пересчет концентраций из массовых процентов в мольные проценты производят по формуле:

$$x_i = \frac{\frac{y_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{M_i}} \cdot 100\%$$

где y_i – массовый процент i -го компонента, M_i – молярная масса i -го компонента.

Результаты расчетов сводят в табл. 1.26.

Таблица 1.26

Результаты расчета по уравнению Шредера для смеси нафталина и дифениламина

Состав смеси, %(масс.) вещества А	Содержание		Температура начала кристаллизации нафталина		Температура начала кристаллизации дифениламина	
	нафталина,	дифениламина,				
	%(мол.)	%(мол.)	°C	К	°C	К
100						
90						
...						
0						

На основании полученных данных построить диаграмму в координатах температура – состав, определить точку эвтектики. Сравнить результаты расчета по уравнению Шредера с экспериментальными данными, определить относительную погрешность и представить результаты сравнения в табл. 1.27. Физико-химические свойства некоторых веществ приведены в табл. 1.28.

Таблица 1.27

Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Состав смеси, %(масс.) вещества А	Температура начала кристаллизации, °C		Погрешность, %
	Эксперимент	Расчет	
100			
90			
...			

Таблица 1.28

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Теплота плавления, кДж/моль
1	Фенол $C_6H_6O(T)$	94,11	40,8	181,84	11,60
2	Дифенил- амин $C_{12}H_{11}N(T)$	169,23	54,5	302,0	17,86
3	Нафталин $C_{10}H_8(T)$	128,17	80,28	217,96	18,80

Требования к отчету: отчет должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, экспериментальные данные, диаграмму температуры - состав, выводы о типе диаграммы.

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Что является термодинамическим условием фазового равновесия?
2. Сформулируйте правило фаз Гиббса?
3. На каких принципах основан термический анализ?
4. Чем отличаются кривые охлаждения расплавов чистых веществ от кривых охлаждения их смесей?
5. Дайте определения понятия «фаза», «компонент».
6. В чем заключается правило рычага, применяемое при анализе диаграмм?
7. Какие твердые фазы могут образовываться при кристаллизации расплава?
8. Изобразите диаграмму плавкости системы из двух компонентов, образующих устойчивое химическое соединение, не образующее твердых растворов. Проанализируйте, какие фазовые превращения происходят при охлаждении расплава такой системы.

9. Что такое эвтектический раствор, линия ликвидуса и линия солидуса?
10. Охарактеризуйте перитектическое равновесие в бинарной системе (число и природа равновесных фаз, изменение фазового состава системы при нарушении равновесия, число степеней свободы).

Задачи для домашнего решения

Задача 1. На основании опытных данных о температурах T начала и конца кристаллизации (табл. 1.29) системы двух компонентов А и В, постройте диаграмму фазового состояния системы.

Таблица 1.29

Варианты заданий

Содержание компонента А, %	T начала кристаллизации, К	Содержание компонента А, %	T начала кристаллизации, К	Содержание компонента А, %	T начала кристаллизации, К
0	1349	40,0	1019	71,0	1193
10,0	1308	50,0	1103	75,3	1177
20,0	1236	64,0	1200	82,2	1247
30,0	1123	66,7	1203	100	1397

Считая, что общая масса системы составляет 1 кг, рассчитайте по диаграмме состав и соотношение фаз при температуре T и массовой доле ω компонента А, приведенных в табл. 1.30.

Таблица 1.30

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T , К	1020	1050	1100	1150	1200	1250	1270	1300	1200	1100
ω , %	10	15	20	25	30	50	60	65	70	85

Задача 2. Постройте диаграмму плавкости системы о-динитробензол (А) – п-динитробензол (В) на основании следующих данных (табл.1.31):

Таблица 1.31

Варианты заданий

А, масс. %	0	20	40	70	80	90	100
В, масс. %	100	80	60	30	20	10	0
T , °С (начала кристалл.)	174	161	146	112	104	107	117

Определите координаты эвтектики. Рассчитайте, сколько граммов о-динитробензола нужно добавить к 15 г п-динитробензола, чтобы понизить его температуру отвердевания до 112°C. Определите растворимость о-динитробензола в п-динитробензоле при 419 К.

Задача 3. Какой из компонентов будет кристаллизоваться первым из расплава состава 30 % компонента А и 70 % компонента В, если состав эвтектики 40 % компонента А и 60 % компонента В.

Задача 4. Изобразите диаграмму состояния двухкомпонентной системы, которая образует простую эвтектику, если известно, что температура плавления компонентов А, В и эвтектики соответственно 232, 419 и 200°C. Состав эвтектики 92 % А и 8 % В. Определите качественный и количественный состав исходной смеси, содержащей 60 % В и 40 % А при температуре 300°C. Постройте кривую охлаждения для исходной смеси состава 40 % В и 60 % А, нагретой до 400°C.

Лабораторная работа № 9

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ

Цель работы: определить температуры кипения жидких смесей различного состава, установить равновесные концентрации паров при постоянном давлении жидкостей и построить на основании опытных данных диаграмму «температура - состав».

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Двухкомпонентные системы. Бинарные растворы

К двухкомпонентным гомогенным системам относятся простейшие бинарные растворы, т.е. растворы, образованные двумя веществами, одно из которых – растворитель, второе – растворенное вещество.

Растворы представляют собой гомогенную, не имеющую границ раздела фаз, систему переменного состава, состоящую из молекул (или атомов, ионов) двух и более веществ. Между компонентами раствора существуют как физические, так и химические силы взаимодействия, что отличает их от простых механических смесей веществ. Растворы отличаются и от химических соединений, так как не имеют постоянного состава. Состав растворов может непрерывно меняться в определенных пределах.

Растворы могут быть газообразные, жидкие и твердые. Компонент, находящийся в избытке, обычно называют *растворителем*. Остальные компоненты – *растворенные вещества*. В термодинамических уравнениях все величины, характеризующие свойства растворителя, обычно обозначают с индексом 1. Величины, которые относятся к растворенным веществам, обозначают индексами 2,3 и т.д.

Образование раствора – это самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$). Растворение будет идти до тех пор, пока в системе не установится равновесие между состоянием растворяемого компонента и раствора.

Для состояния равновесия изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G = 0$).

Изменение энтальпии при растворении зависит от энергии взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Чем сильнее это взаимодействие, тем отрицательнее значение энтальпии. Растворение идет с выделением тепла. Самопроизвольное растворение может сопровождаться нулевым и даже положительным значением ΔH . В этом случае растворение происходит вследствие роста энтропии, увеличения хаотичности в распределении компонентов при растворении.

Существует термодинамическая классификация растворов, согласно которой различают идеальные и неидеальные растворы. Идеальные растворы, в свою очередь, делят на совершенные и предельно разбавленные, а неидеальные – на регулярные и атермальные.

Идеальные – это растворы, образование которых не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии смешения идеальных газов. При образовании идеальных растворов выполняются условия $\Delta U_i = 0$, $\Delta V_i = 0$, $\Delta S_i = -R \ln x_i$.

Предельно разбавленные растворы – растворы с бесконечно малой концентрацией растворенного вещества. Растворитель таких растворов отвечает законам идеальных растворов, растворенное вещество – нет.

Регулярные растворы – растворы, образование которых сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии такое, как в идеальных растворах ($\Delta U_i + p\Delta V_i = \Delta H_i \neq 0$, $\Delta S_i = -R \ln x_i$).

Атермальные – это растворы, теплота образования которых равна нулю, а изменение энтропии образования не равно нулю и отличается от такового для идеальных растворов ($\Delta U_i + p\Delta V_i = \Delta H_i = 0$, $\Delta S_i \neq 0$).

По закону Дальтона общее давление $P_{\text{общ}}$ равно сумме парциальных давлений компонентов A и B $P_{\text{общ}} = P_A + P_B$. Мольная доля компонента в паре для идеальной системы равна доле, которую составляет его давление от общего давления пара:

$$N_A = \frac{P_A}{P_A + P_B}; \quad N_B = \frac{P_B}{P_A + P_B}$$

в то время как мольная доля вещества A в растворе составляет $N_A = P_A/P_A^\circ$, где P_A – парциальное давление компонента A над раствором, P_A° – парциальное давление компонента A над чистым жидким компонентом A . Таким образом, состав пара в растворах отличается от состава жидкости.

Методика определения показателя преломления



Рис. 1.13. Рефрактометр Аббе

Показатели преломления жидкостей можно определить с помощью рефрактометра Аббе (рис. 1.13). Данный рефрактометр предназначен для измерения показателей преломления жидкостей в пределах от 1,3 до 1,7. Принцип работы основан на определении угла полного внутреннего отражения.

Главной частью прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1-2 капли).

Перед началом работы поверхности обеих призм осторожно протирают мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой, не нажимая, чтобы не повредить полированную поверхность измерительной призмы.

На поверхность одной из призм наносят 1-2 капли исследуемой жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем (0,1-0,2 мм).

Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала.

Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу.

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытывает полное внутреннее отражение на границе раздела призма-слой жидкости и вследствие этого не попадает ни во вторую призму, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма - слой жидкости под углами, меньшими предельного, попадает в зрительную трубу, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, другая – освещенной.

Призмы поворачивают с помощью правого винта до тех пор, пока не появится четкая граница раздела света и тени. Поворачивая левый винт рефрактометра нужно совместить полученную границу с находящимся в поле окуляра крестом нитей. Тогда с помощью связанного с призмами указателя, расположенного на неподвижной шкале рефрактометра, отсчитывают показатель преломления с точностью до четвертого знака после запятой. Показатели преломления, полученные для чистых компонентов, следует сравнить со справочными данными, которые приведены в табл.1.32.

Примечание. Если поле зрения рефрактометра остается темным при всех положениях, то это указывает на плохое заполнение жидкостью пространства между призмами.

Таблица 1.32

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С	Показатель преломления	Плотность, г/см ³	Теплота испарения, кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7
1	Голуол C ₇ H ₈ (ж)	92,14	110,6	1,4969	0,8670	37,99
2	Ацетон C ₃ H ₆ O (ж)	58,08	56,2	1,3591	0,7905	30,54
3	Этанол C ₂ H ₅ OH (ж)	46,07	78,4	1,3611	0,7893	42,18
4	Изопропанол изо-C ₃ H ₈ O(ж)	60,09	82,4	1,3776	0,7851	46,11

Окончание табл. 1.32

1	2	3	4	5	6	7
5	1,2-дихлорэтан $C_2H_4Cl_2(ж)$	98,97	83,5	1,4448	1,2570	31,45
6	Тетрахлорметан четырёххлористый углерод) $CCl_4(ж)$	153,82	76,8	1,4603	1,5940	32,42
7	Вода $H_2O(ж)$	18,02	100,0	1,3330	0,9982	44,02

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: установка для перегонки жидкостей, термометр на $150^{\circ}C$, рефрактометр, пипетка, 6 колб с притертыми крышками, мерный цилиндр, дистиллированная вода, ацетон, пропанол, бензол и др. легкокипящие жидкости.

Порядок выполнения работы

Настоящая работа проводится как правило с летучими и легковоспламеняющимися органическими жидкостями, поэтому при работе необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) приступая к работе, убедиться в наличии у рабочего места противопожарных средств;
- 2) нагревание прибора при определении температуры кипения должно производиться на закрытой плитке;
- 3) кипение жидкости должно быть равномерным и не слишком бурным;
- 4) работу следует вести под тягой.

Для проведения данной лабораторной работы пригодны такие системы, в которых оба компонента значительно отличаются по температуре кипения и по показателям преломления.

1. Определение показателей преломления растворов

В семи сухих пробирках вместимостью 20 мл с притертыми пробками приготовить бинарные растворы с разным объемным содержанием компонентов согласно табл. 1.33.

Таблица 1.33

Состав растворов

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Объемное содержание компонента 1, об. %	100	80	60	50	40	20	0
Объемное содержание компонента 2, об. %	0	20	40	50	60	80	100

Первая и седьмая пробирки должны содержать по 10 мл чистых компонентов. Остальные пробирки должны содержать по 10 мл смеси различного состава. Например, во второй пробирке должно содержаться 8 мл 1-го компонента и 2 мл 2-го компонента и т.д. После приготовления каждой смеси пробирку сразу закрыть пробкой и аккуратно встряхнуть для лучшего смешивания компонентов.

С помощью рефрактометра определяют показатели преломления чистых жидкостей, а затем заранее приготовленных смесей. Измерение показателя преломления проводят с помощью рефрактометра Аббе (рис.1.13) или другого рефрактометра по возможности быстро, удалив предварительно с призм рефрактометра фильтровальной бумагой остатки предыдущего раствора. Описание рефрактометра и методика работы на нем приведены выше.

Делают пересчет объемного содержания компонентов в молярные проценты. Все полученные данные записывают в табл. 1.34.

Молярные проценты компонента определяют по уравнению

$$x_2 = \frac{100}{1 + \frac{V_1 d_1 M_2}{V_2 d_2 M_1}}$$

где V_1, V_2 – объемы компонентов в растворе, мл; d_1, d_2 – плотности жидких чистых компонентов, г/см³; M_1, M_2 – молярные массы компонентов, г/моль.

Плотности жидких чистых компонентов и их молярные массы приведены в табл.1.32.

После того, как измерены показатели преломления жидкости, на листе миллиметровой бумаги не менее 15 x 15 см строят калибровочный график зависимости показателя преломления жидкости от её состава.

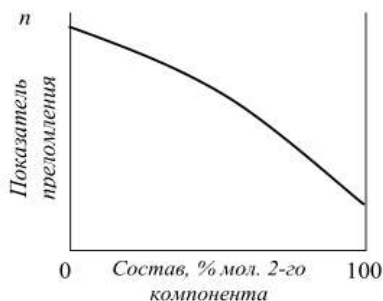


Рис.1.14. Зависимость показателя преломления от состава раствора

Этот график зависимости показателя преломления жидкости от состава служит для определения состава пара путём интерполяции показателя преломления конденсата.

2. Определение температуры кипения жидкостей и состава пара

Определив показатели преломления, приступают к определению температуры кипения жидкостей. Установка для перегонки (рис.1.15) состоит из нагревательного прибора 1, круглодонной колбы для кипячения 2, термометра 4 и обратного холодильника 5. Холодильник присоединён на шлифе к колбочке таким образом, что его можно поворачивать открытым концом вниз и собирать конденсированный пар для определения его состава. Нагревание производят с помощью электроплитки с закрытой спиралью.

При определении температуры кипения смесей термометр помещают так, чтобы резервуар с ртутью был полностью погружен в жидкость. Для того, чтобы избежать перегрева, в раствор кладут запаянные с одного конца стеклянные капилляры или «кипелки». После того, как холодильник заполнен водой, начинают нагревать раствор и доводят его до кипения. Температуру кипения отсчитывают с точностью до $0,2^{\circ}\text{C}$.

Определив температуру кипения смеси, медленно поворачивают холодильник, собирают в пробирку 5 несколько капель (3-4 капли) жидкости и плотно закрывают пробирку пробкой.

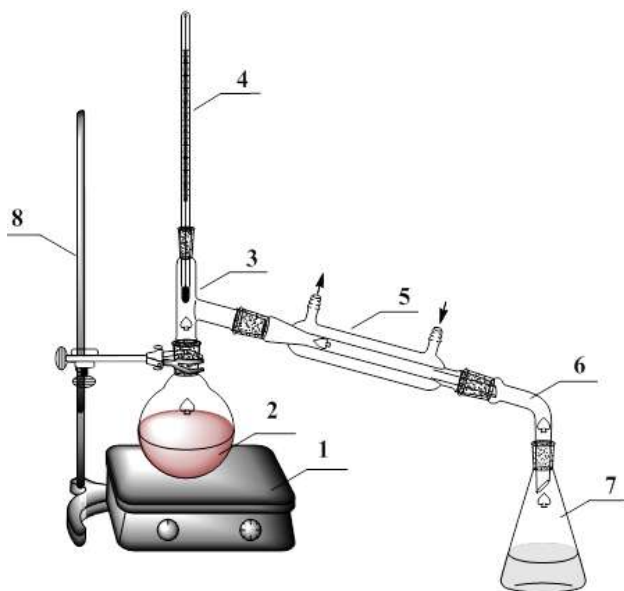


Рис. 1.15. Схема установки: 1 – нагревательный прибор; 2 – круглодонная колба; 3 - насадка; 4 - термометр; 5 – обратный холодильник, 6 – алонж, 7 – приемник, 8 - штатив

При измерении температур кипения чистых компонентов шарик термометра следует помещать над уровнем жидкости и не отбирать проб конденсата.

После отбора пробы нагрев прекращают (отодвинув электроплитку от установки), сосуд 2 охлаждают и выливают из него смесь в пробирку, в которой смесь находилась до перегонки. Сборник конденсата отсоединяют от установки и определяют показатель преломления пробы конденсата на рефрактометре Аббе.

Такие же опыты проводят со всеми смесями.

Затем следует определить состав пара по показателю преломления собранного конденсата, используя калибровочный график (рис.1.14).

По окончании измерения поверхности призм протирают, как было указано выше, и оставляют призмы раскрытыми на 2-3 мин для просушки.

Результаты опытов заносят в табл.1.34.

По данным табл.1.34 строят диаграмму температура кипения – состав. Нижнюю кривую строят по температурам кипения и процентному составу жидких смесей, верхнюю - по тем же температурам кипения и процентному составу пара конденсата.

Таблица 1.34

Экспериментальные данные и их обработка

Состав исходной смеси по компоненту 2		$T_{\text{кип}}$ °C	Показатель преломления		Состав пара, мол. %	
об. %	мол. %		исходной смеси	конденсата	компонент 1	компонент 2

Проводят анализ диаграммы, определяют наличие или отсутствие азеотропной точки.

Вопросы для самоподготовки

1. Приведите основные способы выражения концентрации растворов.
2. Дайте определение идеального раствора. Запишите выражения для энтальпии смешения, энтропии смешения и объема смешения, характерные для идеальных растворов.
3. Перечислите виды растворов.
4. Какие взаимодействия возникают между растворителем и растворенным веществом при образовании раствора?
5. Что такое парциальная мольная величина и для чего она используется? По какому уравнению ее можно рассчитать?
6. Сформулируйте и объясните законы Коновалова.
7. Чем обусловлены положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?
8. Изобразите схематически P - x -диаграмму кипения(при $T = \text{const}$), двухкомпонентной системы с положительными отклонениями от идеальности и с точкой азеотропа. Укажите фазовые поля, линии и особые точки диаграммы.
9. Неограниченно растворимые летучие жидкие смеси. Уравнения Рауля и Генри.
10. Каким образом по полученным экспериментальным данным определить наличие или отсутствие азеотропной точки для исследуемой смеси?

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Чему равна активность воды в разбавленных растворах солей при 100 °С, если давление насыщенного пара воды над раствором P_1 имеют значение, приведенные в табл. 1. 35.

Таблица 1.35

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P_1 , гПа	920	925	933	936	940	943	951	957	960	962

Задача 2. Дана зависимость составов жидкой фазы (x_A) и находящегося в равновесии с ней пара (y_A) от температуры кипения (T) (табл. 1.36) для двухкомпонентной системы $\text{HNO}_3(\text{A}) - \text{H}_2\text{O}(\text{B})$ при постоянном давлении $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, (составы фаз выражены в мольных процентах компонента А).

Таблица 1.36

x_A , %	0	8,4	12,3	22,3	30,8	38,3	40,2	46,5	53,0	61,5	100
y_A , %	0	0,6	1,8	6,6	16,6	38,3	60,2	75,9	89,1	92,1	100
T , К	373	379,5	385	391,5	394,6	394,9	394	391	385	372	357

Постройте диаграмму состояния состав — температура для этой системы и по диаграмме определите:

- 1) состав и температуру кипения азеотропной смеси;
- 2) температуру кипения раствора a , содержащего 55 моль.% вещества HNO_3 , и состав первых появляющихся над ним пузырьков пара. При какой температуре жидкость полностью выкипит и каков будет состав исчезающих капель раствора? Покажите на диаграмме, как в процессе кипения изменялся состав раствора и равновесного с ним пара. Определите вариантность системы до кипения, при кипении, после кипения;
- 3) какой состав фаз имеет смесь a при температуре $T = 388$ К? Какое количество вещества HNO_3 будет в парах и жидкой фазе при этой температуре, если общая масса смеси составляет 2 кг?
- 4) на какие компоненты можно разделить смесь, содержащую 80 кг вещества HNO_3 в 100 кг раствора при ректификации; какой чистый компонент и в каком количестве можно при этом получить;
- 5) какой компонент и в каком количестве необходимо добавить в эту смесь, чтобы она стала азеотропной.

Задача 3. При 30 °С растворимость фенола в воде 8%, а растворимость воды в феноле 30%. Определите массы равновесных насыщенных растворов, полученных смешением 200 г фенола и 300 г воды.

Задача 4. Вычислите при 20°С давление пара раствора анилина $C_6H_5NH_2$ в эфире $(C_2H_5)_2O$, концентрация анилина равна 0,05 масс, доли (5%). Давление пара чистого эфира при этой температуре 58920 Па.

Задача 5. Какое количество воды следует взять, чтобы, растворив в нем 4,5 г глицерина $C_3H_8O_3$ при 27°С, понизить давление пара на 399,7 Па? Давление пара воды при этой температуре 3565 Па.

Лабораторная работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ БЕТОНОВ МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ

Цель работы: познакомиться с наиболее простыми закономерностями фазовых равновесий двухкомпонентных систем; научиться определять молекулярную массу веществ методом криоскопии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Коллигативные свойства растворов

Понижение давления пара растворителя над раствором

При растворении в жидкости второго компонента давление насыщенного пара растворителя становится меньше. Это объясняется тем, что молекулы растворенного вещества, занимая часть поверхности, снижают интенсивность испарения растворителя.

Понижение давления пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего компонента описывается уравнением Рауля:

$$P_1 = P_1^{\circ} x_1,$$

где P_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором;
 P_1° – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем; x_1 – мольная доля растворителя в растворе.

Для двухкомпонентных растворов $x_1 = 1 - x_2$. Подставив в уравнение Рауля вместо x_1 значение $1 - x_2$, после некоторых преобразований можно получить:

$$\frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = x_2,$$

где x_2 – мольная доля растворенного вещества.

Это уравнение считают следствием из закона Рауля, оно показывает, что относительное снижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

В идеальных растворах закон Рауля выполняется для обоих компонентов во всем интервале составов. То есть для растворенного вещества в идеальном растворе также применимо уравнение

$$P_2 = P_2^\circ x_2.$$

В реальных предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества уравнение Рауля не применимо.

Уравнение, показывающее зависимость парциального давления пара растворенного вещества от состава раствора

$$P_2 = K_H x_2,$$

называют *уравнением*, или *законом Генри*. Уравнение показывает, что парциальное давление пара растворенного вещества над разбавленным раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества. В уравнении K_H – константа Генри. Как правило, закон Генри применяют, если растворенное вещество – газ.

В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля: $K_H = P_2^\circ$, в реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля.

На рис. 1.17 приведена зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения и замерзания от концентрации растворенного вещества.

Кривая ОА выражает зависимость давления насыщенного пара над чистым растворителем от температуры, О'А' и О"А" – зависимость давления насыщенного пара растворителя над растворами нелетучего вещества различной концентрации. Чем выше концентрация

растворенного вещества, тем ниже давление пара растворителя над раствором при каждой температуре и ниже расположена соответствующая кривая.

Температурой кипения раствора называется температура, при которой жидкий раствор с данной концентрацией растворенного вещества при равновесии образует пар, давление которого равно внешнему давлению.

Поэтому, чтобы найти нормальную температуру кипения раствора, необходимо провести изобару, отвечающую нормальному атмосферному давлению (0,1013 МПа).

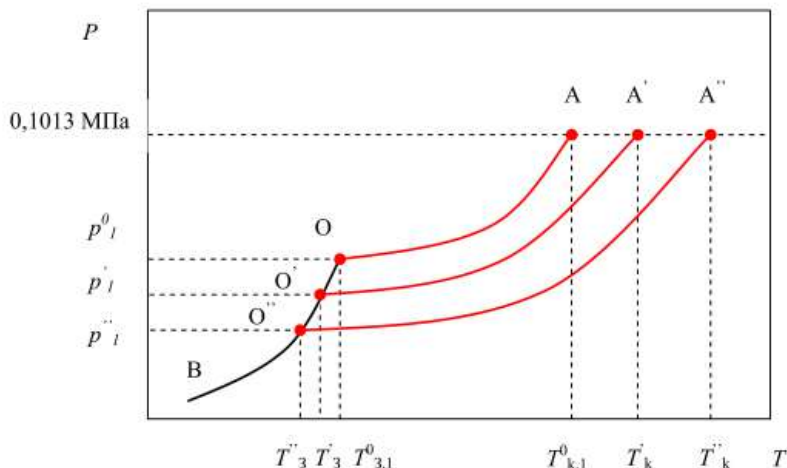


Рис. 1.16. Зависимость давления пара растворителя над раствором и температуры кипения и замедзания раствора от концентрации растворенного вещества: OA – чистый растворитель, $O'A'$ – разбавленный раствор, $O''A''$ – более концентрированный раствор

Из рис. 1.16 видно, что раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Причем повышение температуры кипения тем больше, чем ниже расположена соответствующая кривая, т.е. чем больше молярная концентрация растворенного вещества.

Кривая OB показывает зависимость давления насыщенного пара над твердой фазой от температуры. Эта кривая всегда идет круче, чем кривая OA равновесия жидкость – пар.

Точка замерзания жидкости характеризуется равновесным сосуществованием жидкой, кристаллической и газовой фазы. Следовательно, в этой точке должны быть равны давления насыщенного пара над жидкой и кристаллической фазами, т.е. точка замерзания должна лежать на пересечении кривых ОА и ОВ.

Эбуллиоскопия и криоскопия

Для разбавленных растворов наблюдаются такие закономерности, как понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов по сравнению с таковыми у чистого растворителя.

Количественно зависимость между понижением температуры замерзания (отвердевания) и концентрацией растворенного вещества выражается уравнением:

$$\Delta_{\text{отв.}} T = K_{\text{к}} m_2.$$

Аналогично повышение температуры кипения растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta_{\text{кип}} T = K_{\text{з}} m_2.$$

В этих уравнениях $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{з}}$ – *криоскопическая* и *эбуллиоскопическая константы* соответственно; m_2 – моляльная концентрация растворенного вещества.

Для разбавленных растворов электролитов в уравнения вводится изотонический коэффициент, учитывающий увеличение числа частиц при диссоциации электролита. Уравнения будут иметь следующий вид:

$$\Delta_{\text{отв.}} T = i K_{\text{к}} m_2; \quad \Delta_{\text{кип}} T = i K_{\text{з}} m_2$$

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем для неэлектролитов можно рассчитать по уравнениям:

$$\Delta_{\text{отв.}} T = \frac{RT_{\text{отв.}}^2 x_2}{\Delta_{\text{пл}} H} = \frac{RT_{\text{отв.}}^2 M_1 m_2}{\Delta_{\text{пл}} H 1000} = K_{\text{к}} m_2;$$

$$\Delta_{\text{кип}} T = \frac{RT_{\text{кип}}^2 x_2}{\Delta_{\text{исп}} H} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1 m_2}{\Delta_{\text{исп}} H 1000} = K_{\text{з}} m_2,$$

где $\Delta_{\text{пл.}}H$ и $\Delta_{\text{исп.}}H$ – молярные энтальпии плавления и испарения растворителя; $T_{\text{отв.}}$ и $T_{\text{кип.}}$ – температуры отвердевания и кипения растворителя; M_1 – молярная масса растворителя.

Из последних уравнений можно рассчитать криоскопическую и эбуллиоскопическую константы

$$K_k = \frac{RT_{\text{отв.}}^2 M_1}{\Delta_{\text{пл.}}H \cdot 1000}; K_e = \frac{RT_{\text{кип.}}^2 M_1}{\Delta_{\text{исп.}}H \cdot 1000}.$$

Методы исследований, в которых используют значения понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения растворителя называют *криоскопическим* или *эбуллиоскопическим* соответственно. С помощью таких методов можно, например, найти молекулярную массу растворенного вещества.

$$M_2 = \frac{RT_{\text{отв.}}^2 M_1 g_2}{\Delta_{\text{пл.}}H \cdot \Delta_{\text{отв.}}T \cdot g_1},$$

где g_1 и g_2 – навески растворителя и растворенного вещества соответственно.

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворителей в растворах, осмотическое давление и некоторые другие свойства разбавленных растворов называют *коллигативными*. Это свойства, которые определяются концентрацией и не зависят от природы растворенного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: термометр с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$, криостат, растворитель диметилсульфоксид, исследуемое вещество.

Кристаллизация (замерзание) жидкости происходит тогда, когда давление ее паров становится равным таковому над твердой фазой (льдом). Давление пара растворителя над раствором становится равным давлению пара над твердой фазой при более низкой температуре.

Зная навески растворенного вещества и растворителя и определив экспериментально понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, можно найти молекулярную массу растворенного вещества по формуле:

$$M_2 = \frac{K_3 \cdot q_2 \cdot 1000}{q_1 \cdot \Delta T}.$$

Температуры замерзания и криоскопические константы для некоторых растворителей приведены в табл. 1.37.

Таблица 1.37

Свойства растворителей

Растворитель	Криоскопическая константа, K_3	Температура замерзания, $^{\circ}\text{C}$
Камфора	40	178
Диметилсульфоксид	4,7	18,4
Вода	1,86	0

Порядок выполнения работы

Вариант 1. Во внутреннюю пробирку криостата (рис. 1.17) наливают 30–50 г предварительно взвешенного растворителя диметилсульфоксида и вставляют термометр со шлифом.

(Массу диметилсульфоксида определяют по разнице масс пустой и наполненной пробирок.)

В охлажденную емкость наливают воду температурой 10...14 $^{\circ}\text{C}$. В криостат вставляют внешнюю пробирку, а затем внутреннюю. Предварительно определяют температуру замерзания, перемешивая жидкость во внутренней пробирке до появления первых кристаллов (жидкость мутнеет). Внутреннюю пробирку вынимают и нагревают (достаточно тепла руки) до исчезновения кристаллов. Затем ее опять вставляют в криостат и начинают охлаждать, одновременно перемешивая. Перемешивание прекращают за 1...2 $^{\circ}\text{C}$ до температуры замерзания и ждут до тех пор, пока жидкость не переохладится на 0,5...1 $^{\circ}\text{C}$ ниже температуры замерзания, после чего опять начинают перемешивать.

В результате выделения скрытой теплоты кристаллизации температура начнет подниматься. Максимальную температуру подъема считают температурой замерзания. Опыт повторяют еще раз.

Затем в пробирку с диметилсульфоксидом добавляют известное количество исследуемого вещества (2–5% от массы диметилсульфоксида) и после растворения определяют температуру замерзания (как описано выше).

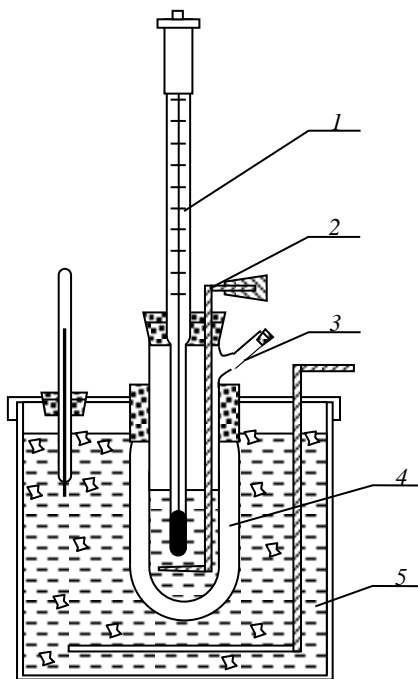


Рис.1.17. Криостат:

1– термометр Бекмана; 2 – мешалка; 3 – пробирка с растворителем (раствором); 4 – внешняя пробирка; 5– стакан с охлаждающей смесью

По разности температур замерзания чистого диметилсульфоксида и раствора рассчитывают молярную массу исследуемого вещества.

Вариант 2. Берут две тонкие ампулы $d = 2-3$ мм, в первую наливают чистый растворитель, во вторую – раствор исследуемого вещества в данном растворителе с известным отношением масс растворенного вещества и растворителя. Ампулы аккуратно запаивают и прикрепляют к нижней части термометра. Термометр с ампулами помещают в холодильник и выдерживают до замерзания содержимого ампул. Затем термометр с ампулами помещают в стакан с водой, температура которой ниже температуры замерзания растворителя на $3...4$ °С. Очень медленно (иногда достаточно тепла руки) нагревают воду в стакане, помешивают ее термометром с ампулами. При этом

наблюдают за плавлением содержимого ампул, отмечая по термометру температуру плавления как чистого растворителя, так и раствора. Опыт повторяют несколько раз. Используя среднее значение температур, находят ΔT и определяют молярную массу вещества.

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Каковы термодинамические условия образования растворов?
2. Как выражают состав растворов?
3. Чем могут быть вызваны положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?
4. Каков физический смысл криоскопической и эбуллиоскопической константы?
5. Что такое азеотропные смеси?
6. Что собой представляют твердые растворы внедрения, замещения?
7. Объясните причины понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов по сравнению с чистыми растворителями.
8. Дайте общее представление о процессах кристаллизации при схватывании и твердении вяжущих веществ.
9. Приведите формулы расчета молярной массы веществ методом эбуллиоскопии и криоскопии.
10. Приведите общую схему диаграммы кристаллизации системы двух компонентов, ограниченно растворимых в твердом виде (1-й тип).

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Вычислите молярную и процентную концентрации раствора NaCl, который замерзает при температуре $-0,56^{\circ}\text{C}$, считая, что хлорид натрия полностью диссоциирован и плотность раствора 1 г/см^3 .

Задача 2. Раствор, содержащий 0,001 моль хлорида цинка в 1 кг воды, замерзает при $273,1545\text{ K}$, а раствор, содержащий 0,0819 моль хлорида цинка в 1 кг воды, — при $272,7746\text{ K}$. Вычислите изотонический коэффициент i . Криоскопическая константа для воды $1,86$.

Задача 3. В 0,0106 кг раствора содержится $0,40 \cdot 10^{-3}$ кг салициловой кислоты, растворенной в этиловом спирте. Этот раствор кипит при температуре на $0,337$ градусов выше чистого спирта. Молекулярное повышение температуры кипения этилового спирта $1,19^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу салициловой кислоты.

Задача 4. Сколько граммов глицерина необходимо добавить к 1,0 кг воды, чтобы раствор не замерзал до $-0,5^{\circ}\text{C}$? Криоскопическая постоянная воды равна $1,86$.

Задача 5. Чему равна температура замерзания водного раствора мочевины, в котором содержится 0,0032 мольной доли мочевины? Теплота плавления воды 333,1 Дж/г.

Лабораторная работа № 12

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Цель работы: исследовать зависимость растворимости малорастворимого соединения от температуры; применяя уравнение Шредера, определить теплоту растворения и температуру плавления малорастворимого вещества.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кристаллизация из насыщенных растворов

Растворы могут быть насыщенными, ненасыщенными и пересыщенными. Раствор называется *насыщенным* относительно данного вещества, если растворенное вещество находится в равновесии с осадком этого вещества:

осадок \leftrightarrow растворенное вещество.

Химический потенциал растворенного вещества в растворе μ_2 равен химическому потенциалу чистого твердого вещества μ_2^*

$$\mu_2(x_2, T) = \mu_2^*(T).$$

Этому равновесию при данных условиях отвечает определенная равновесная концентрация растворенного вещества в растворе. Равновесная концентрация растворенного вещества в растворе при данных давлении и температуре называется *растворимостью* этого вещества.

Растворимость твердого вещества в растворе является функцией температуры. Для идеального раствора зависимость растворимости от температуры описывается *уравнением Шредера*:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_{P, \text{ насыщ}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2^*}{RT^2}.$$

Для идеальных растворов с увеличением температуры растворимость твердых тел повышается.

Интегрируя уравнение Шредера, получим линейную форму

$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2^*}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right).$$

В этих уравнениях x_2 – мольная доля растворенного вещества в растворе; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления растворенного вещества.

Существуют растворы, в которых концентрация растворенного вещества может быть больше его равновесной концентрации при данных условиях. Такие растворы называются *пересыщенными* растворами по отношению к данному растворенному веществу. Пересыщенные растворы метастабильны, неустойчивы. Из пересыщенных растворов выделяется твердая фаза, т. е. идет кристаллизация из раствора до тех пор, пока концентрация раствора не станет равной его растворимости. Такие явления наблюдаются, например, при твердении цементных смесей. В процессе гидратации клинкерных минералов образуются соединения, по отношению к которым раствор становится пересыщенным. Из пересыщенных растворов выделяются кристаллы, со временем они увеличиваются, срастаются, образуя цементный камень.

Процесс растворения твёрдого вещества в воде можно представить следующим образом: от поверхности вещества, приведённого в соприкосновении с водой, отрываются частицы, которые благодаря диффузии распределяются по всему объёму воды. По мере накопления в растворе молекул растворённого вещества всё в большей степени происходит обратное оседание их на поверхности ещё не растворившегося вещества, т.е. процесс кристаллизации. В результате наступает состояние равновесия, при котором скорость растворения становится равной скорости кристаллизации. Раствор в таком состоянии называется насыщенным.

Концентрация насыщенного раствора является мерой растворимости твёрдого вещества при данных условиях.

Процесс растворения сопровождается поглощением или выделением теплоты. Знак теплового эффекта процесса растворения зависит от двух величин: теплоты разрушения кристаллической решётки и теплоты гидратации. Если на разрушение кристаллической решётки расходуется энергии больше, чем её выделяется при гидратации, то растворение – эндотермический процесс.

Если же при гидратации выделяется энергии больше, чем её расходуется при разрушении кристаллической решётки, растворение – экзотермический процесс. Растворимость зависит от температуры. У большинства твёрдых веществ при нагревании растворимость увеличивается.

Для количественного описания зависимости теплоты растворения от температуры можно воспользоваться уравнением Шредера для малорастворимых веществ

$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{раст.}}H}{RT_0} - \frac{\Delta_{\text{раст.}}H}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

где x_2 – концентрация насыщенного раствора; $\Delta_{\text{раст.}}H$ – теплота растворения; R – газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, при которой определяется растворимость, К; T_0 – температура плавления твёрдого вещества, К.

Вычислив концентрацию насыщенного раствора при нескольких заданных температурах, можно построить график зависимости $\ln x_2 = f(1/T)$ (рис. 1.18) и графически определить $\Delta_{\text{раст.}}H$, а затем по уравнению Шредера рассчитать температуру плавления вещества.

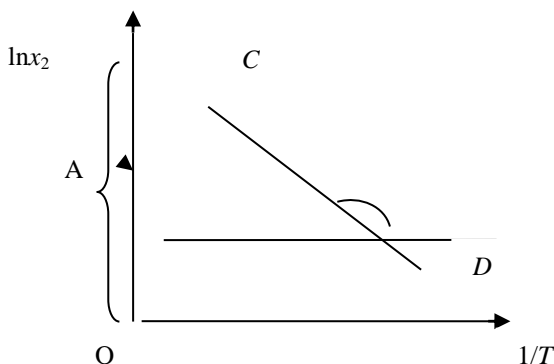


Рис. 1.18. Зависимость растворимости от температуры

Обозначим в уравнении Шредера через $A = \frac{\Delta_{\text{раст}}H}{RT_0}$ и $B = \frac{\Delta_{\text{раст}}H}{R}$, получим уравнение прямой, где B – представляет собой тангенс угла наклона экспериментальной кривой CD .

$$\ln x_2 = A - B \cdot \frac{1}{T}$$

Находим по графику тангенс угла наклона α .

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \ln x_2}{\Delta(1/T)}, \quad \text{отсюда } \Delta H_{\text{раств}} = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha = -R \frac{\Delta \ln x_2}{\Delta(1/T)}.$$

Экстраполируем кривую CD до пересечения с осью $\ln x_2$ в точке E . Полученный отрезок OF равен $A = \frac{\Delta_{\text{раст}}H}{RT_0}$, отсюда найдём

$$T_0 = \frac{\Delta_{\text{раст}}H}{R \cdot A}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: бюретка для титрования, 3 колбы на 50 мл с пробками, термостат, мерные пипетки на 10мл, термометр, конусообразная колба на 50 мл, центрифуга или вакуумный насос, пробирки для центрифуги или колба Бунзена с воронкой Бюхнера для фильтрования, комплексон III (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{P}_8$), воронка для фильтрования, бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 N-раствор, индикаторы: кислотный хром чёрный или эриохром чёрный Т, аммиачная буферная смесь ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaC_2O_4 , CaCO_3 и др.

Порядок выполнения работы

Готовят насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или другого вещества (по указанию преподавателя). Для приготовления насыщенного раствора малорастворимого вещества, например $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, взвешивают примерно 2–3 г вещества на технических весах и растворяют в 100 мл воды при перемешивании в течение 15 мин. Для того чтобы убедиться, что полученный раствор насыщенный, необходимо провести титрование проб раствора без кристалликов 2–3 раза. Если раствор насыщенный, то концентрации в параллельных пробах совпадают.

Определяют концентрацию насыщенного раствора при данной температуре комплексонометрическим методом.

Комплексонометрический метод определения Ca^{2+} -ионов основан на прямом титровании ионов кальция стандартным раствором комплексона III в присутствии индикатора кислотного хрома чёрного или эриохрома черного Т.

Индикатор образует с ионами кальция комплексное соединение красного цвета. При титровании раствора комплексом III в точке эквивалентности красная окраска переходит в синюю.

Колбу с приготовленным насыщенным раствором ставят в термостат и выдерживают в нём в течение 20 мин при заданной температуре. Затем отбирают в коническую колбу пипеткой 10 мл прозрачного раствора так, чтобы кристаллики не попали в пипетку, добавляют 10 мл аммиачной буферной смеси, несколько кристалликов индикатора и титруют при непрерывном перемешивании 0,01 N раствором комплексона III до перехода красной окраски в синюю.

Оставшийся насыщенный раствор ставят в термостат для нагрева до следующей заданной температуры, снова выдерживают в течение 20 мин и отбирают новую пробу раствора для титрования. Выбранные для опытов температуры должны отличаться не менее, чем на 10 °C. Эксперимент проводят при нескольких температурах (не менее четырех).

Расчёт растворимости ведут по формуле

$$N_{\text{Ca}^{2+}} = N_k \cdot V_k \cdot \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 1000, \text{ (мг/л)},$$

где N_k – нормальность комплексона III (0,01 N); $\mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}$ – химический эквивалент кальция; V_k – объём комплексона III, пошедший на титрование.

Строят график зависимости $\ln N_2$ от температуры опыта и графически находят величину теплоты растворения $\Delta_{\text{раст.}}H$ (см. рис. 1.19).

Экспериментальные и расчётные данные записывают в табл. 1.38.

Таблица 1.38

Результаты экспериментов

Температура, °С	Температура, К	$1/T$, К ⁻¹	Объём комплекса III, пошедший на титрование, мл	N, г/л	$\ln N_2$	$\Delta_{\text{раст.}}H$, Дж
T_1						
T_2						
...						

Требования к отчёту. Отчёт должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, таблицу экспериментальных данных, график зависимости $\ln N_2 = f(1/T)$, рассчитанное значение $\Delta_{\text{раст.}}H$.

Вопросы для самоподготовки

1. Что называется раствором?
2. Дайте определение идеального раствора. Запишите выражения для энтальпии смешения, энтропии смешения и объёма смешения, характерные для идеальных растворов. Приведите пример системы, включающий практически идеальный раствор в конденсированной фазе.
3. Дайте графическую интерпретацию утверждения, что «в области концентраций, где для растворителя соблюдается закон Рауля, для растворённого вещества справедлив закон Генри». Приведите график для системы с положительными отклонениями от идеальности.
4. Растворимость газов в жидкостях. Уравнение Генри.
5. Зависимость растворимости газов в жидкостях от температуры.
6. Растворимость твёрдых тел в жидкостях. Уравнение Шредера.
7. Причины положительных и отрицательных отклонений от идеальных процессов при растворении газов и твёрдых тел в жидкостях.
8. Запишите уравнения, позволяющие вычислить энергию Гиббса, энтальпию, энтропию и объём смешения для идеальных газов. Справедливы ли эти уравнения для идеальных жидких растворов?
9. Объясните, почему растворы газов при невысоких давлениях близки по своему поведению к идеальным, тогда как в случае жидких и твёрдых растворов, как правило, наблюдаются отклонения от идеальности.

10. Изобразите схематически график, выражающий зависимости парциальных давлений компонентов бинарного раствора и общего давления от мольной доли (при $T = \text{const}$), если раствор проявляет отрицательные отклонения от идеальности.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Рассчитайте растворимость нафталина в бензоле при 25°C, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления нафталина при температуре его плавления (80°C) равна 19,29 кДж·моль⁻¹.

Задача 2. Рассчитайте температуру, при которой чистый кадмий находится в равновесии с раствором Ca – Bi, мольная доля Ca в котором равна 0,846. Энтальпия плавления кадмия при температуре его плавления (321,1°C) равна 6,23 кДж·моль⁻¹.

Задача 3. Для зависимости $\Delta_{\text{пар}}H$ метанола от температуры предложено уравнение

$$\Delta_{\text{пар}}H/T = 1116 - 173,6 \ln T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Насколько повысится температура кипения при увеличении давления на 133,3 Па при нормальной температуре кипения 64,7 °C?

Задача 4. Удельная теплота испарения амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при температуре кипения 138 °C и давлении 101300 Па равна 592 кДж·кг⁻¹. Определите давление пара при 140°C.

Задача 5. Определите температуру кипения хлорбензола при 266,6 Па, если его нормальная температура кипения 405,4 К, а при $5,332 \cdot 10^4$ Па он кипит при 382,2 К. Вычислите теплоту испарения, изменение энтропии, внутренней энергии, энергий Гиббса и Гельмгольца при испарении 1 моль хлорбензола при нормальной температуре кипения.

Лабораторная работа № 13

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ БУРЫ В ВОДЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Цель работы: изучить зависимость растворимости малорастворимого вещества – буры от температуры, применяя уравнение Шредера, определить теплоту растворения и температуру плавления буры.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Растворимость – это свойство вещества образовывать с различными растворителями гомогенные смеси. Количество растворяемого вещества, необходимое для получения насыщенного раствора и определяет *растворимость* этого вещества. В связи с этим растворимость имеет ту же меру, что и состав, например, массовая доля растворенного вещества в его насыщенном растворе или количество растворенного вещества в его насыщенном растворе.

Все вещества с точки зрения его растворимости можно классифицировать на:

- *Хорошо растворимые* – в 100 г воды способно раствориться более 10 г. вещества.
- *Малорастворимые* – в 100 г воды способно раствориться менее 1 г. вещества.
- *Нерастворимые* – в 100 г воды способно раствориться менее 0,01 г. вещества.

Влияние температуры на растворимость зависит от изменения энтальпии, которое происходит при процессе растворения. При протекании эндотермического процесса происходит увеличение растворимости с ростом температуры.

Это следует из уже известного нам принципа Ле-Шателье: *если изменить одно из условий, при котором система находится в состоянии равновесия – концентрацию, давление или температуру, — то равновесие сместится в направлении той реакции, которая противодействует этому изменению.*

Представим, что мы имеем дело с раствором, находящимся в равновесии с частично растворившимся веществом. И этот процесс является эндотермическим, т.е. идет с поглощением теплоты из вне, тогда:

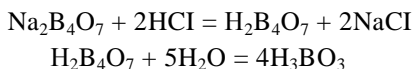


Согласно принципу Ле – Шателье, при *эндотермическом* процессе, равновесие смещается в направлении, способствующем уменьшению поступления теплоты, т.е. вправо. Таким образом, растворимость увеличивается.

Если же процесс *экзотермический*, то повышение температуры приводит к уменьшению растворимости.

Определение количества буры в насыщенном растворе производится титрованием. Бура титруется соляной кислотой, как

щелочь в присутствии метилового оранжевого (переход окраски из желтой в оранжевую).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: бюретка для титрования, колбы, вместимостью 50 мл с пробками – 5 шт., термостат, мерные пипетка на 10 мл, термометр, конусообразная колба на 50 мл, воронка для фильтрования, бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, HCl 0,1 М раствор, индикатор метиловый оранжевый.

Порядок выполнения работы

Готовят насыщенный раствор буры в воде. Для приготовления насыщенного раствора буры взвешивают на технических весах примерно 5–7 г вещества и растворяют в 100 мл воды при перемешивании в течение 15 мин. Для того чтобы убедиться, что полученный раствор насыщенный, необходимо провести титрование проб раствора без кристалликов 2–3 раза. Если раствор насыщенный, то концентрация в параллельных пробах одинакова.

В предварительно взвешенную на аналитических весах сухую колбу для титрования помещают 10 мл насыщенного раствора буры и снова взвешивают. По разности определяют массу раствора. Затем титруют пробу 0,1 М раствором соляной кислоты в присутствии метилоранжа до перехода окраски.

Через 10–15 мин берут новую пробу и повторяют опыт, чтобы убедиться, что концентрация раствора не изменилась, и, следовательно, достигнуто состояние равновесия.

Термостатируют насыщенный раствор при нескольких температурах. Колбу с раствором помещают в термостат, нагретый на 7–10°C выше комнатной температуры, выдерживают не менее 20 мин при данной температуре, периодически встряхивая колбу.

За 5 мин до отбора пробы встряхивание прекращают. После этого отбирают новую пробу раствора, определяют ее массу и титруют.

Титрование проводят при 4–5 температурах, отличающихся на 7–10 °C друг от друга. Результаты измерений заносят в табл. 1.39.

Таблица 1.39

Экспериментальные и расчетные данные

T, K	Масса, г					$V_{\text{HCl}},$ мл	$\frac{1}{T}$	молярная доля, x_2	$\ln x_2$
	пустой колбы	колбы с раст- вором	раствора	воды	буры				
T_1									
T_2									
...									

Рассчитывают массу буры в пробе по уравнению

$$m_{\text{б}} = \frac{V \cdot C \cdot 190,72}{1000},$$

где $m_{\text{б}}$ – масса буры в пробе, г; V – объем HCl, пошедший на титрование, мл; C – молярная концентрация соляной кислоты; 190,72 – эквивалент буры.

Находят массу воды в пробе по разности между массами раствора и буры.

Определяют молярную долю буры в пробе раствора по уравнению

$$x_2 = \frac{n_{\text{б}}}{n_{\text{б}} + n_{\text{в}}} = \frac{m_{\text{б}}/M_{\text{б}}}{m_{\text{б}}/M_{\text{б}} + m_{\text{в}}/M_{\text{в}}},$$

где $n_{\text{б}}$ и $n_{\text{в}}$ – число молей буры и воды соответственно; $m_{\text{б}}$ и $m_{\text{в}}$ – масса буры и воды соответственно, г; $M_{\text{б}}$ и $M_{\text{в}}$ – молярная масса буры и воды соответственно, г/моль.

Строят график зависимости $\ln x_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (см. рис. 1.18). По графику

находят тангенс угла наклона

$$tg\alpha = \frac{\Delta \ln x_2}{\Delta(1/T)},$$

и далее определяют теплоту растворения буры

$$\Delta H_{\text{раств}} = -R \cdot tg\alpha.$$

Зная теплоту растворения и найдя графически A , рассчитывают температуру плавления буры T_0 по уравнению

$$T_0 = \frac{\Delta_{\text{раств}}H}{R \cdot A}.$$

Требования к отчёту. Отчёт должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, таблицу экспериментальных данных, график зависимости $\ln x_2 = f(1/T)$, рассчитанное значение $\Delta_{\text{раств}}H$.

Вопросы для самоподготовки

1. Запишите уравнение Шредера. Покажите линию, описываемую данным уравнением, на диаграмме состояния бинарной системы, назовите соответствующие допущения.
2. Расскажите об идеальной и реальной растворимости газов в жидкостях.
3. Какой знак имеет изменение энергии Гиббса ΔG при растворении веществ? Ответ пояснить.
4. Расскажите о графическом методе определения теплоты плавления малорастворимого вещества.
5. Нарисуйте T - x диаграмму фазовых равновесий (диаграмму плавкости) с одной эвтектикой. Обозначьте все фазовые поля и линии на приведенной диаграмме. Покажите, как с помощью уравнения Шредера можно предсказать состав эвтектической жидкости и температуру эвтектики.
6. Нарисуйте T - x диаграмму фазовых равновесий (диаграмму плавкости) системы, которая характеризуется следующими особенностями:
 - неограниченной взаимной растворимостью компонентов в расплавленном состоянии;Укажите, какие фазы сосуществуют во всех двухфазных областях. Обозначьте все линии ликвидуса и солидуса.
7. Нарисуйте T - x диаграмму фазовых равновесий (диаграмму плавкости) системы, которая характеризуется следующими особенностями:
 - образованием устойчивого соединения состава A_2B , плавящегося конгруэнтно и диссоциирующего на исходные компоненты при плавлении;
 - наличием эвтектических равновесий.

Укажите, какие фазы сосуществуют во всех двухфазных областях. Обозначьте линии эвтектических превращений, а также все линии ликвидуса и солидуса, назовите конноды трехфазных равновесий.

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Растворимость 100%-го (по массе) диоксида серы в соляровом масле при 10°C составляет 40,6 г/л, а при 20°C – 23,4 г/л. Определите молярную теплоту растворения.

Задача 2. Метан плавится при 90,5 К и имеет теплоту плавления 70,7 Дж/моль. Определите растворимость метана в жидком азоте при температуре 50 К.

Задача 3. Растворимость безводного карбоната натрия при некоторой температуре составляет 31,8 г на 100 г воды. Насыщенный раствор, приготовленный при этой температуре добавлением необходимого количества карбоната натрия к 200 мл воды, разделили на две части. К первой части прилили избыток соляной кислоты. При этом выделилось 4,48 л (н.у.) газа. Ко второй части насыщенного раствора добавили 222 г 25%-го раствора хлорида кальция. Определите массовую долю хлорида кальция в полученном растворе.

Задача 4. Растворимость хлорида кадмия при 20°C равна 114,1 г в 100 г воды. Вычислите массовую долю и моляльность CaCl_2 в насыщенном растворе.

Задача 5. Определите максимальную массу кристалла (кристаллов) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которую можно получить при медленном охлаждении 200 г насыщенного при 90°C раствора сульфата меди (II) до температуры 20°C, если растворимость CuSO_4 составляет 67,5 при 80°C и 20,05 г при 20°C.

Лабораторная работа № 14

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

Цель работы: изучить химическое равновесие гомогенной реакции, показать, что константа равновесия K_c не зависит от концентрации исходных веществ (FeCl_3 , KI); рассчитать тепловой эффект реакции по уравнению изобары Вант - Гоффа.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Условие равновесия в сложной системе. Уравнение изотермы химической реакции

Для многих химических процессов, по мере накопления продуктов, создаются условия для течения реакции в противоположном направлении, в сторону образования исходных веществ. Химические реакции, которые при одних и тех же условиях могут идти в прямом и обратном направлении, называются *обратимыми*. Для обратимых химических реакций со временем устанавливается равновесное состояние – *химическое равновесие*.

Химическое равновесие определяется как такое состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций равны друг другу, а состав смеси с течением времени при постоянных внешних условиях остается неизменным.

Условием химического равновесия является такое соотношение концентраций продуктов реакции и исходных веществ, при котором в реакционной системе $dG = 0$ или $\sum \mu_i dn_i = 0$.

При изучении химической реакции важно знать, в каком направлении она будет протекать. Если $P, T = const$, то реакция протекает самопроизвольно в направлении уменьшения энергии Гиббса, а если $V, T = const$, то в направлении убыли энергии Гельмгольца.

Допустим, что между газообразными веществами A, B, D, L , происходит химическая реакция по уравнению:



В зависимости от условий эта реакция может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении.

Система, состояние которой характеризуется двумя признаками – неизменяемостью состава во времени и способностью изменять свое состояние с изменением внешних условий, но возвращаться к исходному состоянию при восстановлении внешних условий называется *равновесной системой*, а состав ее – *равновесным составом*.

Константа равновесия определяется по уравнению, которое называется *законом действующих масс*:

$$K_P = \left(\frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} \right),$$

где P_A, P_B, P_D, P_L – равновесные парциальные давления компонентов.

Закон действующих масс является основополагающим термодинамическим законом для химического равновесия.

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой реакции; величина константы равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Связь константы равновесия и термодинамических характеристик при постоянной температуре выражается *изотермой* химической реакции (изотермой Вант-Гоффа)

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \left(\frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} \right), \quad \Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p,$$

$$\Delta_r A_T = \Delta_r A_T^\circ + RT \ln \left(\frac{C_D^d C_L^l}{C_A^a C_B^b} \right), \quad \Delta_r A_T^\circ = -RT \ln K_C.$$

Соответственно

$$\Delta_r G_T = RT \left(\ln \frac{P_D^d P_L^l}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p \right),$$

$$\Delta_r A_T = RT \left(\ln \frac{C_D^d C_L^l}{C_A^a C_B^b} - \ln K_C \right).$$

Уравнения изотермы показывают связь константы равновесия со стандартными изменениями свободной энергии (энергии Гиббса, энергии Гельмгольца) в ходе реакции.

Связь между значениями K_p, K_C и K_x для смеси идеальных газов выражается уравнениями:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v},$$

$$K_p = K_x P^{\Delta v}.$$

где $\Delta v = (d + l - a - b)$ – изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Универсальная газовая постоянная R для согласования размерности с концентрацией выражена в единицах [л·атм·моль⁻¹·К⁻¹] и равна 0,082. Это уравнение удобно для анализа влияния изменения

общего давления (при $T = \text{const}$) и разбавления равновесной смеси инертным газом (при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$) на состав равновесной смеси.

Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции

Константа равновесия зависит от температуры, что нужно учитывать при термодинамических расчетах. Такую зависимость позволяет рассчитать уравнение изобары реакции

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Аналогично можно получить при $V = \text{const}$ уравнение *изохоры химической реакции*

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}.$$

Уравнения изобары и изохоры дают в дифференциальной форме зависимость константы равновесия реакции в смеси идеальных газов от температуры.

Если реакция протекает в смеси реальных газов, то в уравнении изобары нужно заменить K_p на K_f (при $P = \text{const}$); если реакция протекает в неидеальном растворе, то в уравнении изохоры необходимо заменить K_c на K_a (при $V = \text{const}$).

Таблица 1.40

Влияние температуры на химическое равновесие

Вид реакции, ее тепловой эффект	Изменение величины $\frac{d \ln K_p}{dT}$	Изменение величины $d \ln K_p$ при $dT > 0$	Направление смещения равновесия	Рекомендации по управлению процессом
эндотермическая с поглощением тепла $\Delta H > 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$	$d \ln K_p > 0$	в сторону образования продуктов реакции	нужно повышать температуру
экзотермическая с выделением тепла $\Delta H < 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$	$d \ln K_p < 0$	в сторону образования исходных веществ	нужно снижать температуру
$\Delta H = 0$	$\frac{d \ln K_p}{dT} = 0$	$d \ln K_p = 0$ $K_p = \text{const}$	равновесие не смещается	температура не влияет на равновесие

Произведение RT^2 в уравнении изобары всегда положительно и не влияет на знак величины $\frac{d \ln K_p}{dT}$. Поэтому знак производной $\frac{d \ln K_p}{dT}$ определяется знаком теплового эффекта реакции в указанном уравнении (табл. 1.40).

При интегрировании уравнения изобары в неопределенных пределах получим выражение

$$\ln K_p = \ln B - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T},$$

где $\ln B$ – постоянная интегрирования.

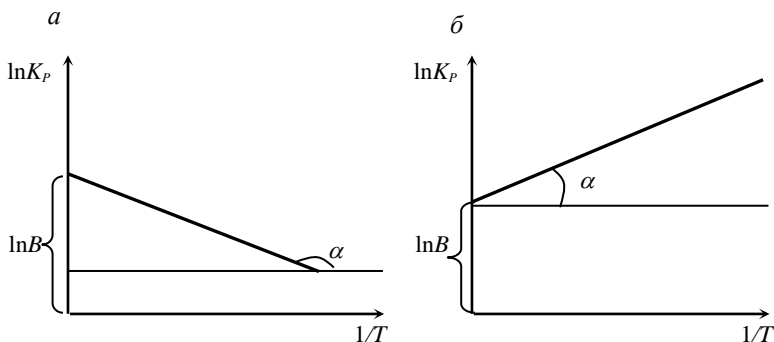


Рис. 1.19. Схема графического решения уравнения изобары.

$a - \Delta_r H^\circ > 0$; $b - \Delta_r H^\circ < 0$

В зависимости от знака теплового эффекта реакции $\Delta_r H^\circ$ функция может быть как убывающей, так и возрастающей. На приведенных графиках (рис.1.19) отрезки, отсекаемые прямыми на осях ординат, соответствуют значениям $\ln B$. Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = -\Delta_r H^\circ / R$ или $\operatorname{tg} \alpha = \Delta_r H^\circ / R$, отсюда находят значение теплового эффекта реакции $\Delta_r H^\circ$.

Интегрирование уравнения изобары в пределах от K_{p1} до K_{p2} и от T_1 до T_2 позволяет рассчитать тепловой эффект химической реакции

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{или} \quad \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

Для того, чтобы учесть зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, следует использовать закон Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p,$$

где ΔC_p – изменение теплоемкости веществ, участвующих в данной реакции, рассчитывается через истинные теплоемкости при постоянном давлении:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' \frac{1}{T}$$

Интегрирование уравнения Кирхгофа в пределах от T_1 до T_2 с учетом) дает выражение

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Подставим это уравнение в уравнение изобары и возьмем неопределенный интеграл. В результате получим зависимость константы равновесия от температуры:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 - \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2} + I,$$

где I – постоянная интегрирования.

Проинтегрируем уравнение изобары в определенном интервале температур с учетом предыдущего выражения

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R} (T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{6R} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c'}{2R} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

Полученные выражения позволяют рассчитать зависимость константы равновесия от изменения температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: колбы с притертой пробкой на 100 мл – 4 шт.; конические колбы на 100 мл для титрования – 8 шт.; растворы FeCl_3 0,03 М и KI 0,03 М, раствор Na_2SO_4 0,015 М, крахмал.

Порядок выполнения работы

Для доказательства независимости K_c от исходных концентраций реагирующих веществ реакцию нужно провести при сливании разных объёмов растворов FeCl_3 и KI , для расчета теплового эффекта реакции необходимо провести реакцию при двух температурах.

Готовят в колбах на 100 мл смеси FeCl_3 и KI согласно табл.1.41. Растворы в колбах 3 и 4 готовят из предварительно термостатированных растворов FeCl_3 и KI . Для этого указанные растворы выдерживают в термостате при указанной преподавателем температуре не менее 20 мин. Момент сливания отмечают по часам. Колбы закрывают крышками и оставляют первую и вторую на столе (при комнатной температуре), а третью и четвёртую – в термостате. Для остановки реакции при титровании приготавливают охлажденную до 0 °С дистиллированную воду.

Таблица 1.41

Соотношение объемов растворов FeCl_3 и KI в исследуемых смесях

Раствор	Температура реакции			
	$T_{\text{комн.}}$		$T_{\text{терм.}}$	
	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
FeCl_3 , 0,03 М	50мл	60 мл	50мл	60 мл
KI , 0,03 М	50мл	40 мл	50мл	40 мл

Первые пробы для титрования отбираются из каждой колбы через 30 мин от момента смешения. В коническую колбу емкостью 100 мл наливают 50 мл ледяной дистиллированной воды. Не вынимая колбу, в которой протекает реакция, из термостата, отбирают 15 мл раствора и выливают пробу в приготовленную колбу с ледяной водой. Сразу после выливания пробы, выделившийся в ходе реакции йод титруют 0,015 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до бледно-жёлтой окраски. Затем добавляют 3-5 капель крахмала и продолжают титровать до исчезновения синего окрашивания.

Через 30 мин после отбора первой пробы из каждой колбы вновь берут аликвотную часть исследуемого раствора и титруют, как описано выше. Продолжают отбор проб и титрование до тех пор, пока на титрование двух последовательно взятых проб из данной колбы, не будет затрачен одинаковый объём гипосульфита, что указывает на достижение равновесия.

Для расчета равновесных концентраций реагентов используют объем раствора тиосульфата $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, израсходованный на титрование пробы в момент равновесия (т.е. на титрование последней пробы).

Результаты титрования записывают в табл. 1.42.

Таблица 1.42

Результаты экспериментов

Время отбора пробы после начала реакции, мин	$t_{\text{комн}}, V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$		$t_{\text{тер}}, V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	
	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
30				
60				
...				

По данным табл. 1.42 определяют время достижения состояния равновесия при двух температурах и объём $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование.

Рассчитывают равновесные концентрации $C_{\text{Fe}^{3+}}, C_{\text{Fe}^{2+}}, C_{\text{I}^-}$ при двух температурах и константы равновесия реакции K_C при этих температурах.

Результаты расчёта заносят в табл. 1.43.

Таблица 1.43

Расчетные данные

Вещества	Исходные концентрации компонентов		Равновесные концентрации компонентов		K_C	
	$T_{\text{комн}}$	$T_{\text{терм}}$	$T_{\text{комн}}$	$T_{\text{терм}}$	$T_{\text{комн}}$	$T_{\text{терм}}$

По уравнению изобары Вант – Гоффа рассчитывают тепловой эффект реакции.

Требования к отчету: в отчете следует представить краткое описание порядка выполнения работы, основные расчетные формулы, экспериментальные данные, расчет равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции, расчет концентрационных констант равновесия для каждого случая, расчет теплового эффекта реакции.

Вопросы для самоподготовки

1. Приведите термодинамические и молекулярно-кинетические признаки химического равновесия.
2. Запишите уравнения константы химического равновесия. Связь между константами равновесия, выраженными разными способами.
3. Какие факторы влияют на константы химического равновесия K'_p и K_C , если реагирующую систему рассматривать как идеальную?
4. Для реакции



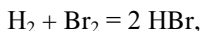
запишите выражения для термодинамической константы равновесия, выразив ее через активности компонентов, существующих в виде конденсированных фаз, и парциальные давления (летучести) газообразных участников реакции.

5. Приведите пример газофазной химической реакции, равновесие в которой при увеличении давления смещается в сторону продуктов. Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
6. Сформулируйте принцип Ле - Шателье. Как, исходя из принципа Ле - Шателье, можно предположить смещение равновесия при изменении температуры?
7. Приведите уравнения изобары и изохоры химической реакции.
8. В каком случае термодинамическая константа равновесия численно совпадает с эмпирическими константами равновесия, выраженными через равновесные концентрации или парциальные давления? Приведите пример соответствующей реакции. Какие факторы влияют на состав равновесной смеси в этой реакции?
9. При изменении температуры от 500 до 800 К при постоянном давлении увеличился равновесный выход СО в реакции



Выделяется или поглощается теплота в ходе данной реакции?
Влияет ли изменение общего давления при $T = \text{const}$ на равновесие в данной реакции? Дайте обоснованный ответ.

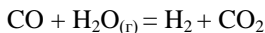
10. Напишите уравнение изотермы для реакции



если все вещества находятся в идеальном газообразном состоянии.

Задачи для домашнего решения

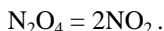
Задача 1. Составьте выражение для константы равновесия K_p реакции



по приведенным ниже данным. Для реакции взяты 2 моль CO , 1 моль H_2O , 0,5 моль H_2 , и 0,5 моль CO_2 , а в результате реакции после достижения равновесия в системе дополнительно образовалось y

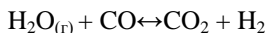
моль H_2 , общее давление равновесной газовой смеси P . Газовую смесь считайте идеальной.

Задача 2. Диссоциация оксида азота (IV) протекает по уравнению



При температуре 298 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па N_2O_4 диссоциирован на 20%. Рассчитайте степень диссоциации при той же температуре, если давление $P = 0,5 \cdot 10^5$ Па.

Задача 3. При температуре 930 К для химической реакции



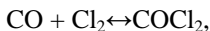
константа равновесия $K_p = 1$. Определите состав равновесной смеси, если для реакции были смешаны v_1 моль H_2O и v_2 моль CO (табл. 1.44).

Таблица 1.44

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
v_1 , моль	1	2	3	4	5	4	3	2	2	3
v_2 , моль	4	3	3	2	1	5	4	6	5	5

Задача 4. Для химической реакции



протекающей в газовой фазе, зависимость константы равновесия от температуры имеет вид

$$\ln K_a = -18,474 + \frac{13420,5}{T} - \frac{0,345 \cdot 10^5}{T^2}.$$

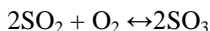
Определите направление реакции при температуре T и парциальных давлениях компонентов P_i (табл. 1.45).

Таблица 1.45

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, ^\circ\text{C}$	400	450	500	550	600	400	600	550	500	450
$P_{\text{CO}} \cdot 10^{-5}, \text{кПа}$	101	101	202	150	303	250	303	101	202	250
$P_{\text{Cl}_2} \cdot 10^{-5}, \text{кПа}$	101	150	202	101	150	280	202	150	101	250
$P_{\text{COCl}_2} \cdot 10^{-5}, \text{кПа}$	101	150	250	303	280	101	202	303	280	101

Задача 5. Определите равновесный состав смеси для химической реакции



при температуре T , если до начала реакции в исходных продуктах молярная доля кислорода составляла x (табл. 1.46). При температуре 900 К константа равновесия $K_p = 2,3 \cdot 10^{-7}$. Тепловой эффект реакции считайте в данном интервале температур постоянным, равным $-188,5$ кДж.

Таблица 1.46

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, \text{К}$	800	750	980	820	790	980	770	990	830	999
x	0,3	0,4	0,5	0,6	0,2	0,3	0,5	0,6	0,2	0,4

Лабораторная работа № 15

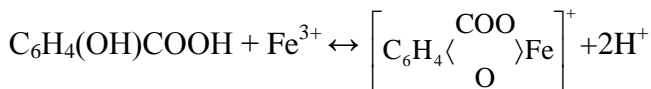
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
РЕАКЦИИ МЕЖДУ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И
ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ**

Цель работы: познакомиться с фотоэлектроколориметрическим методом определения равновесных концентраций, определить концентрационную и термодинамическую константы равновесия

реакции, вычислить стандартное изменение энергии Гельмгольца реакции при температуре опыта.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В кислых растворах при $\text{pH} = 2 - 2,5$ возможна реакция:



Чтобы в результате реакции образовался только один тип комплексного иона, в раствор необходимо ввести определенное количество ионов водорода. Практически это осуществляют, готовя растворы исходных веществ в 0,005 N растворе HCl. Количество ионов водорода, образующихся в результате реакции очень мало. Салициловая кислота в присутствии избытка H^+ находится в недиссоциированном состоянии, поэтому можно считать, что равновесная концентрация H^+ будет равна 0,005 г-ион/л. Образующийся в результате реакции комплексный ион имеет интенсивную окраску, поэтому для определения его равновесной концентрации используют фотоэлектроколориметрический метод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр, мерные колбы на 50 мл – 6 шт., пипетки, 0,01 M FeCl_3 , 0,005 M HCl, салициловая кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, 0,01 M.

Порядок выполнения работы

Определение равновесной концентрации комплексного иона должно проводиться параллельно для двух-трех смесей хлорного железа и салициловой кислоты различного состава.

Готовят растворы хлорного железа и салициловой кислоты согласно табл.1.47 (по одному из вариантов заданий).

Таблица 1.47

Варианты заданий

Раствор	Концентрация растворов по вариантам, моль/л $\cdot 10^3$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
FeCl_3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,25	0,35	0,45
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,75	0,65	0,55

Например, необходимо приготовить равновесную смесь, состоящую из $0,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л FeCl_3 и $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л кислоты. Для этого нужно слить равные объемы $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л кислоты. Исходные концентрации указанных веществ, вследствие разведения, уменьшаются в 2 раза. По уравнению правила пропорциональности

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

рассчитывают необходимое количество 0,01 М FeCl_3 и 0,01 М $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ для приготовления исходных концентраций.

Измерение оптической плотности приготовленных смесей начинают через 10-15 мин, так как за это время в них устанавливается равновесие.

Измерения проводят с использованием зеленого светофильтра для трех смесей одинакового состава. Для каждой смеси оптическая плотность измеряется минимум 2 раза.

Определяют A_{max} . Для этого готовят 3 вспомогательные смеси. Сливают 5 мл приготовленного (по варианту) раствора FeCl_3 и 5 мл 0,01 М (исходного) раствора салициловой кислоты. Более чем десятикратный избыток салициловой кислоты в этом случае практически полностью смещает равновесие в сторону образования комплексного иона.

Данные заносят в табл.1.48.

Таблица 1.48

Результаты измерений

Номер смеси	Оптическая плотность			Максимальная оптическая плотность		
	A_1	A_2	A_{cp}	A_{max1}	A_{max2}	$A_{\text{max ср.}}$
1						
2						
3						

Если обозначить концентрацию окрашенного комплекса через x , то оптическая плотность раствора $A = \epsilon x l$. Максимальная оптическая плотность $A_{\text{max}} = \epsilon c l$.

Из соотношения $A/A_{\text{max}} = \epsilon x l / \epsilon c l$ следует, что $A/A_{\text{max}} = x/c$.

При расчете равновесной концентрации окрашенного соединения (комплекса $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Fe} \right]^+$) необходимо учитывать

разведение растворов, т.е. иметь в виду, что c – начальная концентрация вещества, взятого в недостатке не в его исходном растворе, а в реакционной смеси, т.е. после добавления раствора второго исходного вещества. Во всех остальных случаях при расчетах также необходимо учитывать разведение растворов.

Равновесные концентрации исходных веществ находят, исходя из начальных концентраций (с учетом разведения) и равновесной концентрации комплексного иона.

Используя найденные значения равновесных концентраций и, учитывая, что $C_{\text{H}^+} = 0,005$ г·ион/л, находят концентрационную константу равновесия по формуле:

$$K_c = \frac{\left[\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Fe} \right]^+ \right] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]}$$

Для вычисления термодинамической константы равновесия необходимо по уравнению $\alpha = C_i \cdot \gamma_{\pm i}$ найти равновесные активности веществ, участвующих в реакции. Коэффициент активности салициловой кислоты (слабого электролита) в разбавленной равновесной смеси принимается равным единице, коэффициенты активности ионов, участвующих в реакции, рассчитываются по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{Az_1z_2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}},$$

где z_1, z_2 – заряды ионов данного вещества; I – ионная сила раствора, $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$; A – коэффициент, при 298 К для водных растворов равен 0,511.

При расчете ионной силы раствора необходимо учитывать концентрации всех ионов, присутствующих в растворе.

Определив K_a по формуле:

$$K_a = \frac{a_{\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left(\begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right) \text{Fe}^+ \right]} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH} \right]} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}},$$

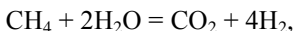
рассчитывают стандартное значение изменения энергии Гельмгольца реакции при температуре опыта:

$$\Delta A^\circ = -RT \ln K_a.$$

Требования к отчету: в отчете следует представить краткое описание порядка выполнения работы, основные расчетные формулы, экспериментальные данные, расчет константы равновесия и энергии Гельмгольца реакции.

Вопросы для самоподготовки

1. Термодинамические потенциалы как критерии направления процессов.
2. Химическое равновесие. Константа химического равновесия.
3. Изотерма химического равновесия.
4. Влияние давления на химическое равновесие.
5. Химическое равновесие в гетерогенных системах.
6. Приведите пример газофазной химической реакции, равновесие в которой при увеличении давления смещается в сторону исходных веществ. Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
7. Запишите уравнение связывающее термодинамическую константу равновесия с эмпирической константой равновесия, выраженной через равновесные молярные концентрации, для реакции в идеальной газовой смеси. Могут ли эти константы равновесия совпадать по величине? Приведите пример и дайте обоснование.
8. Как взаимосвязаны константы равновесия, выраженные через равновесные молярные концентрации и через парциальные давления, для химической реакции



протекающей в идеальной газовой смеси? Какая из названных констант больше?

9. Выведите уравнение температурной зависимости термодинамической константы равновесия экзотермической

реакции, для которой изменение теплоемкости при температурах $T \geq 298$ К положительно и приблизительно постоянно. Изобразите схематически соответствующий график зависимости логарифма термодинамической константы равновесия от обратной температуры, назовите все используемые величины.

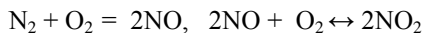
10. Запишите уравнение изобары Вант-Гоффа для химической реакции



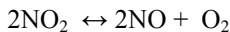
Проанализируйте влияние температуры на равновесие реакции. Приведите схематический график температурной зависимости константы равновесия (в координатах, позволяющих определить энтальпию реакции).

Задачи для домашнего решения

Задача 1. Азотсодержащие вещества – аммиак и оксиды азота – появляются в атмосфере благодаря жизнедеятельности почвенных микроорганизмов



При температуре 567 К и давлении $0,912 \cdot 10^5$ Па (0,9 атм) диоксид азота диссоциирует на 52% по уравнению



Определите K_p , K_c и давление, при котором NO_2 диссоциирует на α , % при температуре T (табл. 1.49).

Таблица 1.49

Варианты заданий

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α , %	45	55	60	65	68	70	75	80	85	90
T , К	298	303	335	358	420	478	500	550	600	635

Задача 2. Зависимость константы равновесия реакции (табл. 1.50) от температуры выражается уравнением типа

$$\ln K = a/T + b \ln T + cT$$

Определите численное значение константы равновесия при температуре T . Постройте график зависимости $\ln K = f(1/T)$ в пределах

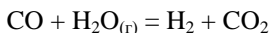
температур 298...600 К. Укажите, как изменяется константа равновесия с изменением температуры в указанном интервале.

Таблица 1.50

Варианты заданий

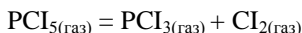
Вари- -ант	Реакция	T, К	Коэффициенты		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> ·10 ³
1	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$	350	3724	-9,13	3,08
2	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})}$	400	5750	-2,14	-0,86
3	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} = \text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$	450	-9650	1,83	-3,24
4	$\text{S}_{2(\text{r})} + 4\text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 4\text{CO}_{(\text{r})}$	530	-23000	4,34	-1,62
5	$\text{S}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$	550	-13810	-0,88	2,67
6	$\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{r})}$	400	2250	-1,7	0,46
7	$\text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	600	9874	-7,1	1,88
8	$\text{COCl}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$	380	5020	1,75	0

Задача 3. Для экзотермической реакции в идеальной газовой фазе



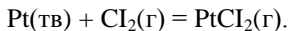
при температуре 800К и давлении 1 атм изменение энтальпии составляет -37,5 кДж, а термодинамическая константа равновесия равна 4,12. Возможно ли добиться увеличения выхода водорода изменением условий проведения реакции (давления и температуры)? Дайте обоснованный ответ.

Задача 4. При каком равновесном давлении должен находиться PCl_5 при 250 °С, чтобы степень превращения его в PCl_3 и Cl_2 составила 30%? Для реакции



константа равновесия при указанной температуре равна $K_p = 1,78$.

Задача 5. При нагревании платины в присутствии газообразного хлора, протекает следующая реакция:



При 1000 К $\Delta G_{1000} = 14$ ккал. Каким будет парциальное давление PtCl_2 , если давление Cl_2 равно 1 атм?

Измеряя оптическую плотность раствора, рН которых меньше трех (красная форма), определяют величину E_1 используя уравнение:

Оптическая плотность растворов с $\text{pH} > 4$ (желтая форма) связана с E_2 соотношением $A_2 = E_2 c l$. Измерения проводят с использованием светофильтра, для которого разница между A_1 и A_2 наибольшая (темно-зеленый светофильтр).

Подставив значения E_1 и E_2 в приведенное выше уравнение для расчета A , получим уравнение, позволяющее по значению оптической плотности рассчитать равновесные концентрации обеих окрашенных форм индикатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр, колбы для титрования, пипетки, $2 \cdot 10^{-4}$ М раствор метилового оранжевого, буферный раствор, 0,1 N растворы HCl и NaOH.

Порядок выполнения работы

Готовят равновесную смесь, сливая 5 мл 0,0001 М раствора метилового оранжевого и 5 мл буферного раствора, имеющего $\text{pH}=3,2-3,8$ (точное значение pH указывает преподаватель). После приготовления смеси приступают к измерению оптической плотности с использованием темно-зеленого светофильтра ($\lambda = 490$ нм). К тому времени в смеси успевает установиться химическое равновесие. Для повышения точности определения оптической плотности измерения проводят не менее трех раз и находят среднеарифметическое значение A . Для определения A_1 и A_2 готовят вспомогательные растворы, сливая в одном случае 5 мл 0,0001 М раствора метилового оранжевого и 5 мл 0,1 N раствора HCl, а в другом – 5 мл 0,0001 М раствора индикатора и 5 мл 0,1 N раствора NaOH. Измерив не менее трех раз A_1 и A_2 , по их среднеарифметическим значениям рассчитывают E_1 и E_2 из соотношений

$$A_1 = E_1 c l \text{ и } A_2 = E_2 c l,$$

где c – концентрация раствора индикатора с учетом разведения (моль/л), l – толщина слоя раствора, см.

По уравнению

$$A = E_1(c-x)l + E_2 x l$$

определяют равновесные концентрации обеих форм индикатора (x и $c-x$).

Для расчета термодинамической константы равновесия необходимо определить активность ионов H_3O^+ , которую рассчитывают, исходя из величины pH буферного раствора:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}.$$

Необходимо также определить активности красной и желтой форм индикатора $a = \gamma_{\pm}C$. Термодинамическую константу равновесия K_a вычисляют по уравнению:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{(II)} \cdot \gamma_{\pm(II)}}{c_{(I)} \cdot \gamma_{\pm(I)}}.$$

Поскольку в разбавленных растворах коэффициенты активности зависят только от ионной силы раствора, можно считать, что $\gamma_{\pm(1)} = \gamma_{\pm(2)}$. В этом случае константу равновесия K_a можно вычислить по уравнению:

$$K_a = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{(II)} / C_{(I)}.$$

Полученное значение K_a используют для расчета изохорно-изотермического потенциала при температуре опыта по уравнению:

$$\Delta A = -RT \ln K_a.$$

Из литературных данных известно, что при $T=323 \text{ K}$ $K_a = 9,55 \cdot 10^{-4}$. С использованием этого значения K_a :

$$\ln \frac{K_a(T_2)}{K_a(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

находят тепловой эффект реакции диссоциации метилового оранжевого, а по уравнению:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S$$

находят изменение энтропии реакции, принимая, что в рассматриваемом температурном интервале ΔH° и ΔS° не зависят от температуры, а для конденсированных фаз $\Delta A \approx \Delta G$.

Требования к отчету: в отчете следует представить краткое описание порядка выполнения работы, основные расчетные формулы, экспериментальные данные, расчет термодинамических характеристик реакции.

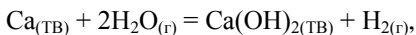
Вопросы и задания для самоподготовки

1. Как влияет повышение температуры на константу химического равновесия K_p ? Приведите математическую запись этой зависимости и объясните ее.
2. При изменении температуры от 500 до 800 К при постоянном давлении увеличился равновесный выход СО в реакции



Выделяется или поглощается теплота в ходе данной реакции? Влияет ли изменение общего давления при $T = \text{const}$ на равновесие в данной реакции? Дайте обоснованный ответ.

3. Для каких реакций константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре?
4. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары и изохоры химической реакции.
5. Изобразите схематически график зависимости константы равновесия K_p от температуры, если в данном температурном интервале тепловой эффект реакции больше нуля.
6. Для каких реакций константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре?
7. Запишите уравнение изотермы Вант-Гоффа для химической реакции



в которой участвуют идеальные газы и практически чистые вещества в твердой смеси. Приведите варианты уравнения для случая начала реакции и равновесия. Запишите выражение термодинамической константы равновесия.

8. Приведите пример химической реакции, равновесие в которой при увеличении температуры смещается в сторону продуктов. Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
9. Для некоторой химической реакции температурная зависимость стандартного изменения энергии Гиббса выражается уравнением:

$$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T,$$

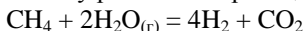
где A и B – эмпирические постоянные. Выведите выражения для температурных зависимостей термодинамической константы равновесия, стандартного изменения энтропии, стандартного изменения энтальпии и изменения теплоемкости в ходе реакции.

10. Термодинамические потенциалы как критерии направления процессов.

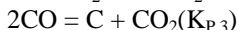
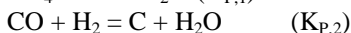
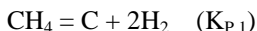
Задачи для домашнего решения

Задача 1. Для реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ найдите значение константы равновесия при температуре 298 К и давлении $2,026 \cdot 10^5$ Па, если степень диссоциации N_2O_4 в этих условиях равна 25%.

Задача 2. Выразите константу равновесия реакции

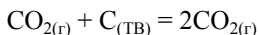


через константы равновесия $K_{\text{P},1} - K_{\text{P},3}$ следующих реакций



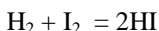
Углерод присутствует в твердом состоянии в виде графита, остальные вещества – идеальные газы. Влияет ли изменение общего давления при постоянной температуре на равновесный выход водорода в данной реакции?

Задача 3. При 1273 К и общем давлении 30 атм. в равновесной смеси



содержится 17% (по объему) CO_2 . Сколько процентов CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25% CO_2 ?

Задача 4. Константа равновесия реакции



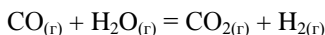
при температуре 420⁰С равна 50. Будет ли происходить образование йодоводорода в газовой смеси, состоящей из смеси водорода, йода и йодоводорода, если концентрации этих веществ имеют следующие значения:

а) $\text{C}(\text{H}_2) = 2$ моль/л; $\text{C}(\text{I}_2) = 5$ моль/л; $\text{C}(\text{HI}) = 10$ моль/л;

б) $\text{C}(\text{H}_2) = 1,5$ моль/л; $\text{C}(\text{I}_2) = 0,25$ моль/л; $\text{C}(\text{HI}) = 5$ моль/л;

в) $\text{C}(\text{H}_2) = 1$ моль/л; $\text{C}(\text{I}_2) = 2$ моль/л; $\text{C}(\text{HI}) = 10$ моль/л.

Задача 5. Константа равновесия реакции



при 500 °С равна $K_p = 5,5$. Смесь, состоящую из 1 моль СО и 5 моль H_2O , нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю H_2O в равновесной смеси.

Лабораторная работа № 17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ОДНООСНОВНОГО ИНДИКАТОРА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: определить константу диссоциации слабой кислоты или слабого основания фотоколориметрическим методом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Индикаторы представляют собой слабые основания или кислоты, имеющие в недиссоциированном состоянии разную окраску. Изменение окраски связано с диссоциацией. При отрыве иона водорода или гидроксил-иона от молекулы в органическом анионе или катионе происходит деформация электронной структуры, в результате чего изменяется спектр поглощения и окраска этого иона.

Допустим, что индикатор является слабой кислотой HA . Тогда в достаточно кислой среде равновесие сдвинуто влево и окраска раствора определяется цветом молекул:



В сильно щелочной среде окраска раствора определяется цветом аниона. Таким образом, окраска раствора данного индикатора зависит от pH среды, следовательно, константа диссоциации K_a также зависит от pH среды:

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

$$K_a = K_c \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{A^-},$$

где γ_{A^-} , γ_{HA} - коэффициенты активности аниона индикатора и его молекулярной формы. Так как концентрация индикатора в растворе очень мала, то $\gamma_{HA} = 1$. Прологарифмировав последнее уравнение, получим:

$$pH = pK - \lg \frac{a_{HA}}{a_{A^-}}.$$

Если при известном значении pH степень диссоциации индикатора равна α , то концентрация щелочной формы $c_{A^-} = \alpha \cdot c$, а кислой –

$c_{HA} = (1 - \alpha) \cdot c$, где c - общая концентрация индикатора в растворе, моль/л. Тогда $pH = pK - \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}$.

Следовательно, определив степень диссоциации индикатора α при заданной величине pH, можно рассчитать константу диссоциации индикатора.

Степень диссоциации индикатора определяется экспериментально методом абсорбционной спектроскопии с помощью фотоэлектроколориметра. По закону Ламберта – Бэра интенсивности падающего (I_0) и прошедшего через раствор света (I) связаны следующим соотношением:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon l C} \quad A = \lg I_0/I = \varepsilon l C,$$

где A – оптическая плотность раствора; ε – молярный коэффициент поглощения; l - толщина слоя раствора, см; C – концентрация раствора, моль/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр, 7 колб на 50 мл, пипетки, бюретка на 25 мл водный раствор уксусной кислоты, 1,0 М, раствор NaOH, 1,0 М, бромкрезоловый синий, 1,0 г/л.

Порядок выполнения работы

Готовят буферные растворы с интервалом 0,2 – 0,3 единиц pH. Для этого с помощью бюреток наливают в колбы объемы реагентов, указанные в табл. 1.51. Получают семь буферных растворов с соответствующими значениями pH в интервале 3,8 – 5,6.

Таблица 1.51

Объемы реагентов

Реагент	Номер раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
$V(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{мл}}$	21,5	11,8	7,1	4,8	3,6	3,1	2,8
$V(\text{NaOH})_{\text{мл}}$	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
$V(\text{H}_2\text{O})_{\text{мл}}$	1,0	10,7	15,4	17,7	18,9	19,4	19,7
pH	3,8	4,1	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6

В каждый буферный раствор добавляют 0,2 – 0,5 мл раствора индикатора, перемешивают и дают выдержку в течение 10 – 15 мин для установления равновесия в системе. Измеряют оптическую

плотность среднего (четвертого) раствора на фотоэлектроколориметре, используя различные светофильтры. Правила работы на фотоэлектроколориметре изложены в отдельной инструкции.

Для последующей работы выбирают тот светофильтр, при использовании которого получено максимальное значение оптической плотности A . Измеряют оптическую плотность для всех остальных растворов. Каждое определение повторяют 2 – 3 раза и находят средний результат.

Измеренная оптическая плотность растворов индикатора с возрастающим значением рН будет увеличиваться до максимального значения A_{\max} , так как при некотором значении рН произойдет полная диссоциация индикатора. Дальнейшее повышение рН не вызовет увеличения оптической плотности. Степень диссоциации при данном значении рН находят по формуле

$$\alpha_i = \frac{A_i}{A_{\max}},$$

где A_i – величина оптической плотности раствора с заданным значением рН; A_{\max} – максимальное значение оптической плотности в серии измерений.

По результатам измерений рассчитывают степень диссоциации и величину рК.

Строят график зависимости $\alpha = f(\text{pH})$, по графику находят точку перехода индикатора, соответствующую $\alpha = 0,5$ и зону перехода по формуле:

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1.$$

Результаты опыта отражают в табл. 1.52

Таблица 1.52

Экспериментальные и расчетные данные

рН раствора	Оптическая плотность, A			$A_{\text{ср.}}$	α	pK	$K_{\text{д}}$
	1	2	3				
3,8							
4,1							
4,4							
4,7							
5,0							
5,3							
5,6							

Для нахождения истинной константы диссоциации K_d необходимо найти коэффициент активности индикатора γ , зависящий от ионной силы раствора I , которая равна:

$$I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2,$$

где c_i , z_i – концентрация и заряд ионов, входящих в состав буферного раствора.

Соответственно, коэффициент активности γ рассчитывают по уравнению

$$\lg \gamma = - \frac{0,509 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}},$$

где z – заряд аниона индикатора, равный 1.

Истинную константу диссоциации индикатора находят по формуле

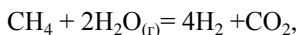
$$K_d = K \cdot \gamma.$$

Требования к отчету: в отчете следует представить краткое описание порядка выполнения работы, основные расчетные формулы, экспериментальные данные, расчет среднего коэффициента активности сильных электролитов, расчет константы равновесия реакции.

Вопросы для самоподготовки

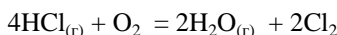
1. Приведите пример газовой химической реакции, равновесие в которой при увеличении давления смещается в сторону исходных веществ. Пример обоснуйте анализом соответствующих уравнений.
2. Какие вещества могут быть использованы в качестве индикаторов? Почему окраска индикаторов зависит от pH?
3. На чем основано определение константы диссоциации индикатора?
4. Какие из факторов: общее давление, температура, присутствие инертного газа влияют на степень диссоциации HBr по реакции $2\text{HBr}_{(г)} = \text{H}_2 + \text{Br}_{2(г)}$.
5. Реакция протекает в идеальной газовой фазе. Приведите обоснование ответа.

6. Запишите уравнение изобары Вант-Гоффа для химической реакции



проанализируйте влияние температуры на равновесие в реакции. Приведите схематический график температурной зависимости константы равновесия (в координатах, позволяющих определить энтальпию реакции).

7. Выразите в общем виде константу равновесия K_p реакции

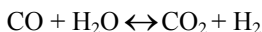


если общее давление равновесной газовой смеси равно P , равновесный выход Cl_2 обозначен как y моль, а начальные количества взятых для реакции веществ составляют 4 моль HCl и 1 моль H_2 . Продукты реакции в момент её начала в системе отсутствовали. Выведите выражение для K_p относительно y и P . Газы считайте идеальными.

8. Для каких реакций константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре?
9. Приведите вывод изотермы химического равновесия.
10. Влияние давления на химическое равновесие. Приведите соответствующие уравнения.

Задачи для домашнего решения

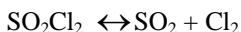
Задача 1. Константа равновесия реакции



равна 1,4 при температуре $T = 1000$ К. В какую сторону пойдет реакция в смеси, состоящей из 50% (мол) CO , 5% (мол) H_2O , 20% (мол) CO_2 и 25% (мол) H_2 ?

Задача 2. Тепловой эффект реакции $\text{H}_2 + 1/2\text{S}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$ в области 110 – 1400 К равен $-267,09$ кДж. Рассчитайте константу равновесия K_p при 1400 К, если при 1100 К $K_p = 1,235$.

Задача 3. Для реакции



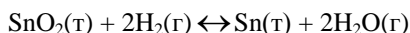
при 30°C константа равновесия $K_p = 2,88 \cdot 10^5$ Па. Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов (табл.1.53):

Таблица 1.53

Варианты заданий

Вариант	$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}$, Па	P_{SO_2} , Па	P_{Cl_2} , Па
1	$4,052 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
2	$3,565 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
3	$2,026 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$

Задача 4. Равновесие в системе, возникающей при восстановлении диоксида олова водородом



характеризуется уравнением

$$\lg K_p = -\frac{2968}{T} - 1,655 \lg T - 9,08 \cdot 10^{-5} T + 8,416 \cdot$$

Рассчитайте значение K_p и $\Delta_r H$ для данной реакции при 1073 К.

Задача 5. Определите температуру разложения известняка при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, если давление диссоциации при 900°C равно $1,322 \cdot 10^5$ Па, а тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен 165,0 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При рассмотрении химических процессов приходится решать два главных вопроса. Во-первых, может ли в данных условиях произойти определенный процесс, и, во-вторых, с какой скоростью он произойдет.

Физическая химия изучает различные свойства веществ в зависимости от химического состава и строения, закономерности химических процессов, влияние внешних условий на протекание таких процессов.

Связи между материальными объектами многообразны, бесконечны и неисчерпаемы. В науке неизбежны абстракции и приближенные модели. Они полезны и целесообразны, но должны использоваться в определенных границах. Таковы понятия идеального газа и идеального раствора, равновесной и изолированной систем, обратимого процесса, широко используемые в физической химии, хотя не всегда или лишь приближенно пригодные для реальных систем.

Теоретический характер предмета требует знаний основ физики, общей химии, высшей математики. В свою очередь, физическая химия служит теоретической базой для многих технологических дисциплин, позволяет решать задачи эффективного управления производством. Физическая химия позволяет решить задачу получения новых веществ и материалов на их основе и ряд других задач.

Таким образом, физическая химия имеет большое значение для химической промышленности и других отраслей промышленности, развитие которых неразрывно связано с химическими процессами.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Производные единицы системы СИ и некоторые физические величины

Название величины	Единицы измерения	Обозначение	Размерность	Численные значения
Объем	кубический метр	V	$\text{м}^3 = 10^3 \text{ л}$	
Сила	ньютон	F	$\text{Н} = \text{м} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$	
Давление	паскаль	P	$\text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$	$1,013 \cdot 10^5$ (н.у.)
Давление	торр	P	торр = $= 101325/760 \text{ Па}$	
Энергия	джоуль	E	$\text{Дж} =$ $= \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$	
Электрический заряд	кулон	q	$\text{Кл} = \text{А} \cdot \text{с}$	
Электрический потенциал	вольт	φ	$\text{В} =$ $= \text{Дж} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
Электрическое сопротивление	ом	Ω	$\text{Ом} = \text{В} \cdot \text{А}^{-1}$	
Длина	ангстрем	L	$\text{Å} = 10^{-10} \text{ м}$	
Атомная единица массы			А.е.м.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$
Молярная масса		M	кг/моль	
Молярный объем		V_M	$\text{м}^3/\text{моль}$	$22,4 \cdot 10^{-3}$ (н.у.)
Постоянная Авогадро		N_A	моль^{-1}	$6,022045 \cdot 10^{23}$
Газовая постоянная		R	$\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$	8,31441
Плотность		ρ	$\text{кг}/\text{м}^3$	

Окончание приложения

Криоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$t_{зам.},$ °C	$K_{кр}$	Растворитель	$t_{зам.},$ °C	$K_{кр}$
Бензол	5,5	5,1	Нитробензол	5,7	6,9
Вода	0	1,86	Пиридин	-42	4,97
1,4-Диоксан	12	4,7	Серная кислота	10,5	6,17
Камфора	178,4	39,7	п - Толуидин	43	5,2
Муравьиная кислота	8,4	2,77	Уксусная кислота	16,65	3,9
п - Ксилол	13,2	4,3	Фенол	41	7,3
Нафталин	80,1	6,9	Четыреххлористый углерод	-23	2,98
Железо	1530	13,2	Анилин	-6	5,87

Эбуллиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$t_{кип.},$ °C	$K_{эб}$	Растворитель	$t_{кип.},$ °C	$K_{эб}$
Анилин	184,4	3,69	Уксусная кислота	118,4	3,1
Ацетон	56,0	1,5	Фенол	181,2	3,60
Бензол	80,2	2,57	Хлороформ	61,2	3,88
Вода	100,0	0,516	Четыреххлористый углерод	76,7	5,3
Метилацетат	57,0	2,06	Пиридин	115,4	2,69
Метанол	64,7	0,84	Этанол	78,3	1,11
Нитробензол	210,9	5,27	Этиловый эфир	34,5	2,00

Библиографический список

1. *Афанасьев Б.Н.* Физическая химия/Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – 1-изд. – СПб: «Лань», 2012. – 416с.
http://e.lanbook.com/books/element.Php.pl1_cid=25&pl1_id=4312
2. *Кругляков, П.М.* Физическая и коллоидная химия / П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова. – М.: Высшая школа, 2005. – 319 с.
3. *Стромберг А.Г.* Физическая химия /А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко –М.: ВШ, 2009. – 527с
4. .Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – 11-е изд., испр. и перераб. – М. ООО ТИД «Аз-book», 2009. – 240с.
5. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов/ В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Экзамен, 2005. – 408 с.
6. *Сметанина Е.И.* Лабораторный практикум по физической химии: учебное пособие / Е.И. Сметанина, В.А. Колпаков; Томский политех- нический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 272 с.
7. Коллоидная химия. Учеб. для университетов и хим.-технол. вузов. / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина – 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Юрайт, 2013. – 448 с.
8. Ю. Г. Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Альянспресс, 2009. – 464 с.
9. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии. Учеб. пособие для хим.-техн. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 383 с

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	5
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	7
Лабораторная работа № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СМЕШЕНИЯ.....	7
Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ НЕИЗВЕСТНОЙ СОЛИ	18
Лабораторная работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОДНОГО МОЛЯ БИНАРНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	34
Лабораторная работа № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ГАШЕНИЯ ИЗВЕСТИ.....	40
Лабораторная работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ГИДРАТАЦИИ ВЯЖУЩЕГО	44
Лабораторная работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ	50
Лабораторная работа № 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ ...	54
Лабораторная работа № 8. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ	65
Лабораторная работа № 9. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ	73
Лабораторная работа № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ БЕТОНОВ МЕТОДОМ КРИОСКОПИИ.....	83
Лабораторная работа № 12. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	91
Лабораторная работа № 13. ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ БУРЫ В ВОДЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	97
Лабораторная работа № 14. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ	102

Лабораторная работа № 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ МЕЖДУ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ	112
Лабораторная работа № 16 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ ИНДИКАТОРА МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО	119
Лабораторная работа № 17 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ОДНООСНОВНОГО ИНДИКАТОРА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ	131
Библиографический список.....	133

Учебное издание

Мухачева Валентина Дмитриевна

Физическая химия
Часть I
Лабораторный практикум

Подписано в печать 10.03.21 Формат 60х84/16. Усл.печ. л.7,9 . Уч.-изд. л. 8,4.
Тираж 70 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46