



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

**Химико-
технологический
институт**

**Е. И. СТЕПАНОВСКИХ
Т. А. АЛЕКСЕЕВА
Л. А. БРУСНИЦЫНА**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Е. И. Степановских, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии», 19.03.01 «Биотехнология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2022

УДК 544.3:544.4(075.8)
ББК 24.53я73
С79

Под общей редакцией В. Ф. Маркова

Рецензенты:

кафедра химии и процессов горения
Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России
(и. о. начальника кафедры кандидат химических наук,
майор внутренней службы *М. Л. Кондратьева*);
М. Г. Зуев, доктор химических наук, главный научный сотрудник
Института химии твердого тела УрО РАН

Степановских, Е. И.

С79 Определение свойств гетерогенных и гомогенных систем : учебное пособие / Е. И. Степановских, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына ; под общей редакцией В. Ф. Маркова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. — 143 с. : ил. — Библиогр.: с. 120–121. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3420-9. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3420-9

В учебном пособии рассмотрен теоретический материал, на котором базируются электронные лабораторные работы по курсам «Физическая химия» и «Коллоидная химия». Приведены примеры типовых задач по данным дисциплинам. Материалы пособия будут полезны при самостоятельной, в том числе дистанционной, работе студентов.

Для студентов, обучающихся по программе бакалавриата (модуль «Естественно-научные основы профессиональной деятельности»).

УДК 544.3:544.4(075.8)
ББК 24.53я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
1. Основные понятия и законы химической термодинамики.....	7
1.1. Теоретические основы.....	7
1.1.1. Расчет изменений энтропии однокомпонентных систем.....	7
1.1.2. Примеры решения задач.....	10
1.2. Электронная лабораторная работа «Расчет изменения энтропии в однокомпонентной системе».....	14
2. Гомогенные системы.....	18
2.1. Теоретические основы.....	18
2.1.1. Общие понятия о гомогенных системах и их свойствах.....	18
2.1.2. Парциальное молярное свойство.....	21
2.1.3. Определение парциальных молярных величин.....	25
2.1.4. Идеальные и реальные растворы.....	29
2.1.5. Функции смешения.....	30
2.1.6. Избыточные функции.....	33
2.1.7. Примеры решения задач.....	38
2.2. Электронная лабораторная работа «Определение интенсивных свойств раствора».....	42
3. Расчет изменений экстенсивных свойств системы за счет протекания в ней химической реакции. Химическое равновесие.....	47
3.1. Теоретические основы.....	47
3.1.1. Расчет изменений экстенсивных свойств системы за счет протекания в ней химической реакции.....	47
3.1.2. Решение прямой задачи химического равновесия и определение факторов, влияющих на выход продукта в газовой системе.....	49
3.1.3. Примеры решения задач.....	52
3.2. Электронная лабораторная работа «Решение прямой и обратной задачи химического равновесия с использованием справочных данных».....	58

4. Фазовые равновесия.....	61
4.1. Теоретические основы.....	61
4.1.1. Равновесие жидкость — пар.....	61
4.1.2. Пример анализа диаграммы кипения.....	66
4.1.3. Равновесие жидкость — твердое вещество.....	69
4.2. Электронные лабораторные работы.....	78
4.2.1. Построение и анализ диаграмм кипения в бинарных системах.....	78
4.2.2. Построение и анализ диаграмм плавкости бинарной системы с простой эвтектикой.....	80
5. Дисперсные системы.....	84
5.1. Теоретические основы.....	84
5.1.1. Теория быстрой коагуляции Смолуховского.....	84
5.1.2. Оптические свойства дисперсных систем. Закон Рэлея.....	86
5.1.3. Адсорбция.....	88
5.1.4. Адсорбционное равновесие ПАВ на границе жидкость — газ.....	93
5.1.5. Примеры решения задач.....	97
5.2. Электронные лабораторные работы.....	111
5.2.1. Кинетика быстрой коагуляции.....	111
5.2.2. Оптические свойства дисперсных систем.....	112
5.2.3. Исследование адсорбции бензола на графитированной саже.....	113
5.2.4. Изучение энергетических характеристик адсорбции бензола на графитированной саже с построением изостеры адсорбции.....	115
5.2.5. Исследование адсорбционного равновесия ПАВ на границе жидкость — газ.....	116
Список библиографических ссылок.....	119
Библиографический список.....	120
Приложения.....	122
<i>Приложение 1</i>	122
<i>Приложение 2</i>	132
<i>Приложение 3</i>	136
<i>Приложение 4</i>	138
<i>Приложение 5</i>	140

ПРЕДИСЛОВИЕ

Содержание учебного пособия и рассматриваемые темы соответствуют рабочим программам дисциплин «Физическая химия» и «Коллоидная химия» для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 19.03.01 «Биотехнология».

Идея создания пособия возникла в период дистанционного обучения в связи с необходимостью усиления методической поддержки самостоятельной работы студентов. В пособии подробно рассмотрен теоретический материал, на котором основаны электронные лабораторные работы по указанным курсам. С одной стороны, пособие дополняет лекции и учебники, с другой стороны, оно расширяет теоретический материал курсов. При дистанционной работе стало очевидным, что кроме разъяснения теоретического материала и подготовки рекомендаций по выполнению работ нужно обратить внимание и на примеры задач, которые студент должен решить перед лабораторной работой, но без разбора, базирующегося на теоретическом материале, ему это сделать сложно.

На кафедре физической и коллоидной химии УрФУ электронные лабораторные работы разрабатывались и раньше. Для этого были объективные причины: невозможность использовать вредные вещества в лабораторном студенческом практикуме, длительность процессов установления равновесия во многих системах, отсутствие специального оборудования для создания высокотемпературных режимов протекания реакций. Электронные лабораторные работы использовались в лабораторном практикуме как дополнение к реальным, экспериментальным лабораторным работам и занимали примерно 10–20 % общего объема работ.

В период вынужденного дистанционного обучения роль электронных лабораторных работ кардинально изменилась: они перестали быть дополнением к экспериментальному практикуму и временно полностью заменили все экспериментальные работы. В связи с этим были разработаны новые лабораторные работы, имеющие существенно большее число вариантов заданий

и повышенную сложность. При разработке электронных лабораторных работ авторы исходили из того, что главное — это освоение студентами процесса получения результатов и приобретение навыков их анализа. Поэтому, несмотря на возможности, предоставляемые современными программами, в большинстве работ для студентов оставлены процедура ввода данных, поиск справочных значений и корректное их введение с учетом размерностей и степени величин. Но в трудоемких работах подобные данные предоставляются в виде графиков, кривых охлаждения, вспомогательных диаграмм состояния.

Структура любой работы состоит из теоретической части, описания хода работы и рекомендаций по составлению отчета. Программа лабораторной работы содержит все необходимые пояснения и рекомендации. Поэтому в учебном пособии нет подробного изложения действий студента при выполнении какой-либо электронной лабораторной работы. Студент входит в программу соответствующей лабораторной работы и работает в ней. Однако указания на возможные особенности работы в той или иной программе, на необходимость дополнительной подготовки перед выполнением лабораторных работ приведены в соответствующих разделах пособия. Очень полезно при подготовке к выполнению работы познакомиться с примерами решения типовых задач — ведь часто электронные лабораторные работы разрабатываются именно по материалам задач, и логика их решения поможет понять суть лабораторной работы.

Учебное пособие состоит из пяти глав. Первые четыре главы соответствуют разделу рабочей программы курса физической химии и имеют то же название, что и соответствующий раздел программы. Пятая глава посвящена лабораторным работам по коллоидной химии, она называется «Дисперсные системы». В учебное пособие вошло описание новых электронных лабораторных работ по курсам физической и коллоидной химии.

Опыт использования электронных лабораторных работ позволяет предположить, что они будут применяться и далее, в период обычной, очной учебной работы. Тот факт, что в электронный ресурс включены примеры решения типовых задач, позволяет использовать учебное пособие для самостоятельной подготовки не только к электронным лабораторным работам, но и к выполнению расчетных работ и промежуточному контролю.

При работе с учебным пособием рекомендуется:

- изучить теоретический материал по теме лабораторной работы;
- постараться ответить на контрольные вопросы;
- разобрать примеры решения типовых задач;
- ознакомиться с особенностями лабораторной работы, критериями положительной оценки работы и требованиями к составлению отчета.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Теоретические основы

1.1.1. Расчет изменений энтропии однокомпонентных систем

Первый раздел рабочей программы курса «Физическая химия» описывает основные законы термодинамики. Большое внимание при этом уделяется вводимому со вторым законом термодинамики понятию «энтропия» и способам ее вычисления.

Основная формула, по которой можно вычислить изменение энтропии при изобарном изменении температуры от T_1 до T_2 , имеет следующий вид:

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^o(T)}{T} dT.$$

Эту формулу можно применять для обратимых процессов, таких как нагрев, охлаждение. Однако часто процесс бывает необратимым. Например, у нас есть при какой-то температуре T_1 вещество A в жидком состоянии. Его нужно перевести в газообразное состояние при температуре T_2 . Получается, что в температурном диапазоне при температуре $T^{\text{исп}}$ будет фазовый переход — испарение. В целом этот процесс необратим. Значит, нам нужно определить изменение экстенсивного свойства при необратимом процессе. Чтобы это было возможно сделать, нужно представить такое изменение в виде суммы трех обратимых переходов:

- обратимый нагрев жидкого вещества A от начальной температуры до температуры кипения;
 - обратимое изменение экстенсивного свойства при фазовом превращении жидкости в газ;
 - обратимое нагревание образовавшегося газа до конечной температуры.
- Математически это можно записать следующим образом:

$$\Delta e = \Delta e_1 + \Delta e_2 + \Delta e_3,$$

где вклады Δe_1 и Δe_3 — это изменение экстенсивного свойства при изобарном нагреве жидкого и газообразного вещества A , а вклад Δe_2 — это изменение экстенсивного свойства при фазовом превращении, когда жидкое вещество A при кипении переходит в газообразную фазу.

Рассмотрим подробнее, как можно вычислить каждый вклад.

Изобарное нагревание (или охлаждение) будет связано с температурной зависимостью изобарной теплоемкости чистого вещества, которую в самом общем виде можно представить как

$$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2},$$

где a_k, b_k, c_k, c'_k — коэффициенты температурного ряда изобарной мольной теплоемкости чистого вещества k . Коэффициенты температурной зависимости изобарной теплоемкости чистых веществ в различных агрегатных состояниях находятся по справочным таблицам. Причем в зависимости от природы вещества (органическое или неорганическое) в температурном ряду изобарной теплоемкости будет не четыре, а три члена. Для неорганических веществ эта зависимость будет иметь вид:

$$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c'_k T^{-2},$$

а для органических соединений

$$c_{p,k}^{\circ}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2.$$

Поэтому формулы для вычисления мольных изменений энтропии и энтальпии при изобарном изменении температуры после интегрирования основных расчетных формул с учетом зависимости изобарной теплоемкости от температуры для веществ органической или неорганической природы будут различными. Так, для простых веществ и неорганических соединений расчеты мольных изменений энтропии и энтальпии ведутся по соотношениям:

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

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

А для органических веществ расчет производится согласно уравнениям:

$$\Delta s = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2);$$

$$\Delta h = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3).$$

Для характеристики вклада, вносимого фазовым превращением в общее изменение экстенсивных свойств, используют справочные данные. Так, например, известны молярные энтальпии таких фазовых превращений, как испарение и плавление, для очень большого числа веществ. Зная еще и температуру фазового превращения $T^{\text{ф. пр}}$, легко вычислить изменение энтропии при этом превращении $\Delta s^{\text{о, ф. пр}}$ по формуле

$$\Delta s^{\text{о, ф. пр}} = \frac{\Delta h^{\text{о, ф. пр}}}{T^{\text{ф. пр}}}.$$

Как известно, энтропия является одной из немногих термодинамических функций, у которых возможно вычислить абсолютное значение. Ни у внутренней энергии, ни у энтальпии, ни у энергий Гиббса или Гельмгольца найти абсолютное значение нельзя. Поэтому если преобразовать формулу для расчета изменений энтропии в обратимом процессе таким образом, чтобы выразить абсолютное значение энтропии при температуре T , то получим

$$\Delta s = s_T - s_{298} = \int_{298}^T \frac{c_p^{\text{о}}(T)}{T} dT; \quad s_T = s_{298} + \int_{298}^T \frac{c_p^{\text{о}}(T)}{T} dT.$$

Из последнего уравнения видно, что за уровень отсчета было выбрано состояние вещества при 298 К и 1 атм, ведь при таких условиях абсолютное значение энтропии чистого вещества определено и является справочной величиной.

Из определительного соотношения для изобарной теплоемкости известно также соотношение

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}.$$

Это соотношение позволит графически определить молярную изобарную теплоемкость чистого вещества по зависимости молярной энтропии этого вещества от температуры. Действительно, вычисляем молярную энтропию какого-либо вещества при разных температурах и строим графическую зависимость $s = f(T)$. Если теперь к определенной точке кривой провести касательную, то угловым коэффициентом касательной даст нам возможность определить частную

производную энтропии по температуре, т. е. $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$. Угловым коэффициентом

касательной можно найти как тангенс угла наклона этой касательной к положи-

тельному направлению оси. Проведя все эти определения, легко вычислить мольную изобарную теплоемкость вещества при той температуре, при которой проведена касательная, графическим способом.

Контрольные вопросы

1. Что характеризует энтропия?
2. Какие виды энтропии вы знаете?
3. Сформулируйте второй закон термодинамики.
4. Расскажите о статистическом характере второго закона термодинамики.
5. Как можно вычислить абсолютное значение энтропии вещества?
6. Как рассчитывается изменение энтропии при фазовом переходе?
7. Как можно вычислить изобарную теплоемкость вещества по зависимости мольной энтальпии этого вещества от температуры?
8. Можно ли вычислить изобарную теплоемкость вещества по зависимости мольной энтропии от температуры?

1.1.2. Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите изменение энтропии при изобарном нагревании от температуры 298 К до температуры 400 К идеального газа аргона массой 400 г.

Решение

Мольное изменение энтропии при изобарном изменении температуры в пределах от T_1 до T_2 вычисляется по формуле

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p^{\circ}(T)}{T} dT.$$

Если мольная изобарная теплоемкость вещества c_p° не зависит от температуры, то интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$\Delta s = c_p^{\circ} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

В условии задачи указано, что газ можно считать идеальным, следовательно, его теплоемкость не будет зависеть от температуры. Известно, что изохорная мольная теплоемкость одноатомного газа равна $3/2R$, а между изохорной и изобарной мольными теплоемкостями идеального газа существует соотношение (уравнение Майера):

$$c_p^{\circ} - c_v^{\circ} = R.$$

Следовательно, молярная изобарная теплоемкость аргона равна:

$$c_p^\circ = 5/2R = 2,5 \cdot 8,314 = 20,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Вычислив молярное изменение энтропии, а затем учтя число молей аргона в системе, получим, что изменение энтропии при изобарном нагреве от температуры 298 К до температуры 400 К равно:

$$\Delta S = n\Delta s = \frac{m}{M} c_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{0,4}{0,040} \cdot 20,8 \ln \frac{400}{298} = 61,2 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Пример 2. Газообразный ацетон массой 100 г нагревают при давлении 1 атм от температуры 330 К до температуры 360 К. Найти изменение энтропии и изменение энтальпии при этом переходе.

Решение

Газообразный ацетон не является идеальным газом, поэтому его молярная изобарная теплоемкость будет зависеть от температуры. Коэффициенты температурной зависимости изобарной теплоемкости газообразного ацетона находятся по справочным таблицам (см. прил. 1). Зависимость молярной изобарной теплоемкости чистого ацетона от температуры имеет следующий вид:

$$c_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 = 22,47 + 0,2018T - 63,5 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$\text{Число молей ацетона } n = \frac{m}{M} = \frac{0,1}{0,058} = 1,72 \text{ моль}.$$

Изменение молярной энтропии ацетона при изобарном нагреве от температуры T_1 до температуры T_2 так же, как и в предыдущей задаче, определяется по формуле (1.1), но при интегрировании этой формулы с учетом зависимости изобарной теплоемкости от температуры получается следующее выражение:

$$\Delta s = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2),$$

$$\begin{aligned} \Delta s &= 22,47 \ln \frac{360}{330} + 0,2018 \cdot (360 - 330) - \frac{63,5 \cdot 10^{-6}}{2} \cdot (360^2 - 330^2) = \\ &= 14,98 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Полное изменение энтропии:

$$\Delta S = n\Delta s = 1,72 \cdot 14,98 = 25,77 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Изменение мольной энтальпии ацетона при изобарном нагреве от температуры T_1 до температуры T_2 можно вычислить по уравнению

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p^o(T) dT.$$

Интегрирование этого уравнения приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \Delta h &= a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3), \\ \Delta h &= 22,47(360 - 330) + \frac{0,2018}{2}(360^2 - 330^2) + \frac{-63,5 \cdot 10^{-6}}{3}(360^3 - 330^3) = \\ &= 20\,782 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Полное изменение энтальпии:

$$\Delta H = n\Delta h = 1,72 \cdot 20\,782 = 35\,745 \text{ Дж} = 35,75 \text{ кДж}.$$

Пример 3. Ацетон массой 100 г нагревают при давлении 1 атм от температуры 300 К до температуры 360 К. Найти изменение энтропии при этом переходе.

Решение

Особенностью этой задачи является то, что при температуре 300 К ацетон находится в жидком состоянии, а при температуре 360 К — в газообразном. В этом температурном диапазоне при температуре 329,3 К будет фазовый переход — испарение (см. прил. 2). Получается, что нам необходимо определить изменение энтропии при необратимом процессе. Чтобы это было возможно сделать, нужно представить это изменение в виде суммы трех обратимых переходов:

- обратимый нагрев жидкого ацетона от начальной температуры до температуры кипения;
- обратимое изменение энтропии при фазовом превращении жидкости в газ;
- обратимое нагревание образовавшегося газа до конечной температуры.

Математически это можно записать следующим образом:

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3,$$

где вклады Δs_1 и Δs_3 — это изменение энтропии при изобарном нагреве жидкого и газообразного ацетона, а вклад Δs_2 — это изменение энтропии при фазовом превращении.

Для вычисления изменений энтропии при нагреве воспользуемся расчетной формулой, найдя в справочной литературе коэффициенты температурного ряда жидкого и газообразного ацетона:

$$c_p^{o, ж} = a^{ж} + b^{ж}T + c^{ж}T^2 = 125 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$c_p^{o, \Gamma} = a^{\Gamma} + b^{\Gamma}T + c^{\Gamma}T^2 = 22,47 + 0,2018T - 63,5 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Мольное изменение энтропии при изобарном нагреве жидкого ацетона от температуры T_1 до температуры испарения $T_{\text{исп}}$:

$$\Delta s_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{исп}}} \frac{c_p^{o, \text{ж}}(T)}{T} dT = a^{\text{ж}} \ln \frac{T_{\text{исп}}}{T_1} = 125 \ln \frac{329,3}{300} = 11,65 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Изменение энтропии при фазовом превращении:

$$\Delta s_2 = \frac{\Delta h^{o, \text{исп}}}{T_{\text{исп}}} = \frac{29111}{329,3} = 88,40 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Мольное изменение энтропии при изобарном нагреве газообразного ацетона от температуры $T_{\text{исп}}$ до температуры T_2 :

$$\Delta s_3 = \int_{T_{\text{исп}}}^{T_2} \frac{c_p^{o, \Gamma}(T)}{T} dT = a^{\Gamma} \ln \frac{T_2}{T_{\text{исп}}} + b^{\Gamma}(T_2 - T_{\text{исп}}) + \frac{c^{\Gamma}}{2}(T_2^2 - T_{\text{исп}}^2),$$

$$\begin{aligned} \Delta s_3 &= 22,47 \ln \frac{360}{329,3} + 0,2018 \cdot (360 - 329,3) - \frac{63,5 \cdot 10^{-6}}{2} \cdot (360^2 - 329,3^2) = \\ &= 7,53 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

Полное изменение энтропии:

$$\Delta S = n(\Delta s_1 + \Delta s_2 + \Delta s_3) = 1,72(11,65 + 88,4 + 7,53) = 185 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Пример 4. Вычислите, чему равна мольная энтропия чистого ацетона при температуре 320 К.

Решение

Вычислить абсолютное значение энтропии при определенной температуре можно, опираясь на постулат Планка.

Изменение энтропии при переходе от температуры 298 К до температуры 320 К находят по соотношению

$$\Delta s = s_{320}^o - s_{298}^o.$$

Это изменение равно:

$$\Delta s = s_{320}^o - s_{298}^o = \int_{298}^{320} \frac{c_p^o(T)}{T} dT.$$

$$\text{Следовательно, } s_{320}^o = s_{298}^o + \int_{298}^{320} \frac{c_p^{o, \text{ж}}}{T} dT.$$

Мольная энтропия чистого ацетона при 298 К является справочной величиной, она равна: $s_{298}^{\circ} = 200,41$ Дж/(моль · К).

И при 298 К, и при 320 К ацетон находится в одинаковом фазовом состоянии — жидком, т. е. в температурном интервале 298–320 К нет фазовых превращений.

Мольная изобарная теплоемкость жидкого ацетона в исследуемом температурном интервале постоянна и равна: $c_p^{\circ, ж}(T) = 125,0$ Дж/(моль · К).

$$s_{320}^{\circ} = s_{298}^{\circ} + c_p^{\circ, ж} \ln \frac{320}{298} = 200,41 + 125 \ln \frac{320}{298} = 209,3 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

1.2. Электронная лабораторная работа

«Расчет изменения энтропии в однокомпонентной системе»

Цели работы:

- научиться рассчитывать изменение энтропии чистых веществ;
- приобрести навыки построения графических зависимостей и навыки проведения касательных;
- научиться определять угловые коэффициенты касательных;
- научиться работать с таблицами физико-химических величин.

Рекомендации по выполнению работы

Экспериментально осуществляемых лабораторных работ по первому разделу рабочей программы курса физической химии в лабораторном практикуме нет. Для проведения лабораторных работ нужно научить студентов получать информацию из научной литературы, рассчитывать основные характеристики термодинамических систем; студенты должны овладеть способами получения и интерпретации зависимостей, научиться привлекать полученные ранее знания для объяснения результатов и т. д.

И пока у студентов нет таких навыков, они должны использовать полученные другими исследователями данные, приведенные в справочной литературе.

В этой электронной лабораторной работе на основе справочных данных будут отработаны приемы получения и анализа информации о системе, проверены совпадения расчетных и графически полученных данных.

Лабораторная работа выполняется в специально созданной расчетной компьютерной программе, описывать словами которую тут не имеет смысла, но для удобства нужно рассказать об основном методе, используемом в этой и в других электронных лабораторных работах, и привести алгоритм выполнения работы.

Метод движущейся касательной

В этой лабораторной работе применяется метод движущейся касательной, который позволяет проводить касательную к любой точке графической зависимости (рис. 1.1).

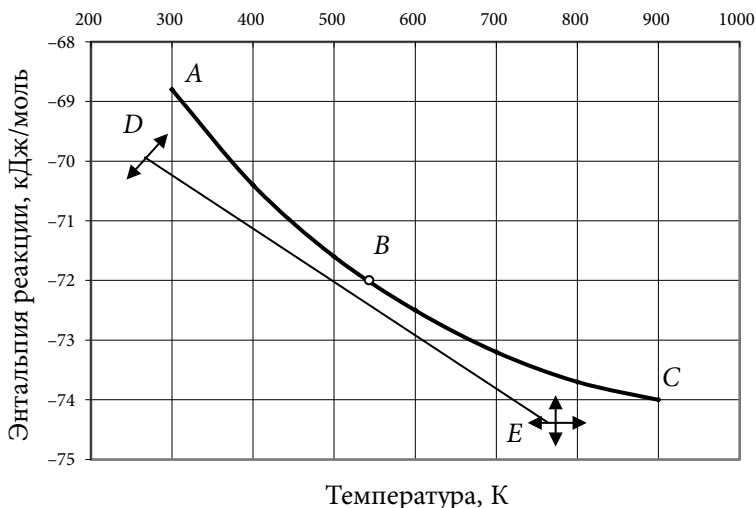


Рис. 1.1. Метод движущейся касательной:
кривая *ABC* — зависимость мольной энтальпии реакции
от температуры; прямая *DE* — касательная линия

Рассмотрим, как работать с движущейся касательной. Если подвести к ней курсор и нажать левую кнопку мыши, то прямую можно перемещать параллельно исходному положению или менять ее угловой коэффициент, используя для этого соответствующие указатели (рис. 1.1):

↗ — указатель поворота линии или ее удлинения; действует с обоих концов линии;

⊕ — указатель перемещения касательной параллельно первоначальному положению.

На рис. 1.2 показано примерное расположение касательной в точке *B*.

Метод проведения касательной к какой-либо точке кривой, используемый в данной лабораторной работе, удобен и прост, но вместе с тем он является достаточно субъективным, ведь положение касательной выбирается студентом «на глазок». Конечно, для более точного определения углового коэффициента касательной лучше неоднократно повторять процедуру построения касательной и определения ее углового коэффициента, затем использовать среднее значение из полученных величин. Для определения углового коэффициента касательной к линии зависимости мольной энтальпии реакции от температуры нужно мысленно выделить на касательной две точки и внести в соответствующие

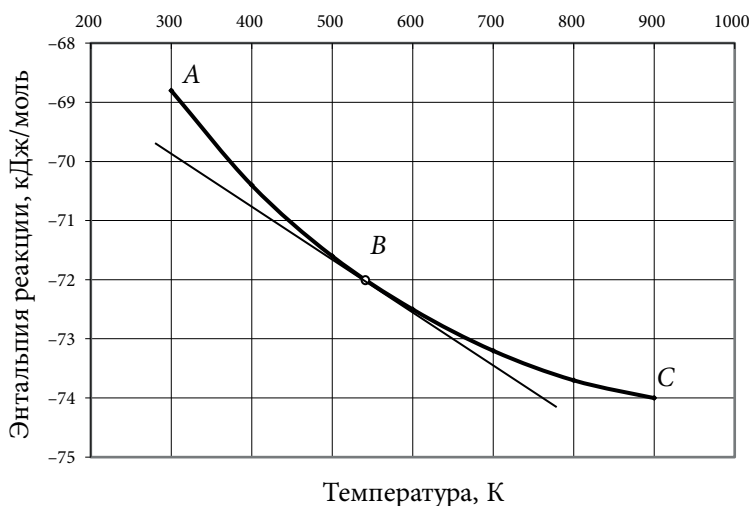



Рис. 1.2. Положение касательной в точке B

ячейки программы значения ординат и абсцисс этих точек. В программе в соответствующей ячейке появится значение тангенса угла наклона касательной. Удобно выбирать такие точки на касательной, точные координаты которых определить довольно просто: например точки, лежащие на пересечении линий сетки рисунка.

При пользовании  указателем прямая перемещается параллельно, следовательно, если вы определили положение касательной по отношению к интересующей вас точке, то затем эту касательную можно отодвинуть от кривой зависимости и переместить в такое положение, в котором значение ординат и абсцисс двух точек на касательной удобно определять.

Алгоритм выполнения лабораторной работы

Введите в соответствующие ячейки таблицы программы данные о термодинамических свойствах указанного в задании к лабораторной работе вещества: стандартную мольную энтропию жидкого вещества при 298 К; температуру кипения при 1 атм; мольную энтальпию испарения. Затем в соответствующие ячейки программы нужно ввести значения коэффициентов температурного ряда мольной изобарной теплоемкости для жидкого вещества и для газообразного вещества. При этом нужно быть очень внимательным к степеням величин.

Затем в программе автоматически в форме таблицы появятся результаты вычислений стандартной мольной изобарной теплоемкости и абсолютного значения энтропии этого вещества при разных температурах. Далее появятся графические зависимости мольной изобарной теплоемкости данного вещества и мольной энтропии этого вещества от температуры. Для определения стандартной мольной изобарной теплоемкости нужно будет отдельно построить

графическую зависимость на рисунке, на котором также будет располагаться движущаяся касательная.

Нужно провести касательную к зависимости в точке кривой, соответствующей значению мольной энтропии при указанной в задании температуре. Мысленно нужно выбрать две точки на этой касательной.

Данные о координатах точек, выбранных для вычисления углового коэффициента касательной, необходимо ввести в соответствующие ячейки программы. Величину углового коэффициента, появившуюся в ячейке программы, нужно использовать для вычисления стандартной мольной изобарной теплоемкости и сравнения ее с расчетной величиной.

Отчет по проделанной работе должен содержать:

- цели работы, основные расчетные формулы;
- примеры вычислений по каждой из приведенных формул;
- графические зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости от температуры и стандартной мольной энтропии от температуры;
- вычисление углового коэффициента касательной и определение стандартной мольной изобарной теплоемкости вещества;
- сравнение полученной величины с вычисленной стандартной мольной изобарной теплоемкостью вещества.

Пример учебного задания

1. Решите задачу

Газообразный циклогексан массой 100 г нагревается при давлении 1 атм от 380 до 440 К. Найти: 1) изменение энтропии при этом переходе; 2) изменение энтальпии при этом переходе.

2. Выполните лабораторную работу

Постройте графические зависимости стандартной мольной изобарной теплоемкости и стандартной мольной энтропии трихлорметана от температуры в диапазоне 298–1100 К.

Определите графически и расчетным методом стандартную мольную изобарную теплоемкость трихлорметана при 800 К.

2. ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

2.1. Теоретические основы

2.1.1. Общие понятия о гомогенных системах и их свойствах

Однокомпонентная гомогенная система — это чистое вещество. Такая система может иметь различные агрегатные состояния. Раствор — это гомогенная система, которая состоит более чем из одного вещества. В этом случае вещества, составляющие такую систему, называются компонентами раствора. Если в растворе два вещества (компонента), то раствор называется бинарным, или двухкомпонентным. Растворы тоже могут иметь различное агрегатное состояние: жидкие растворы, газовые смеси, твердые растворы. В учебной литературе принято делить компоненты раствора на растворитель и растворенное вещество. И тот и другой компонент можно рассматривать и как растворитель, и как растворенное вещество, однако обычно тот компонент, которого больше, относят к растворителю и все его свойства обозначают нижним индексом 1. Тот компонент, которого меньше, относят к растворенному веществу, его свойства обозначают индексом 2.

Понятие «состав раствора» имеет две стороны: качественную, т. е. указание природы компонентов, и количественную — информацию о концентрации компонентов. Имеются различные способы выражения концентрации. Во многих физико-химических законах применяется мольная доля компонента k :

$$N_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} = \frac{n_k}{n}.$$

Иногда удобнее использовать массовую долю компонента k :

$$\varphi_k = \frac{m_k}{\sum_k m_k} = \frac{m_k}{m}.$$

Часто применяется такая концентрация, как молярность (c), которая равна:

$$c_k = \frac{n_k}{V}.$$

Если взять отношение массы компонента к объему системы (кг/м^3), то получится концентрация в шкале плотности массы $\rho_k = \frac{m_k}{V}$.

Концентрацию одного и того же раствора можно выразить различными способами. Например, массовую долю второго компонента можно легко вычислить, если известна мольная доля этого компонента раствора:

$$\varphi_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{n_2 M_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{N_2 M_2}{N_1 M_1 + N_2 M_2}.$$

Если нужно сделать обратный переход, то

$$N_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{\varphi_2}{M_2}}{\frac{\varphi_1}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}}.$$

В зависимости от того, что известно о системе, мольную массу двухкомпонентного раствора можно вычислить по следующим формулам:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2},$$
$$M = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{m_1}{M_1(m_1 + m_2)} + \frac{m_2}{M_2(m_1 + m_2)}} = \frac{1}{\frac{\varphi_1}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}},$$
$$M = \frac{m}{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = N_1 M_1 + N_2 M_2.$$

Для количественного описания характеристик растворов можно использовать интенсивные и экстенсивные переменные.

Интенсивными свойствами веществ и систем называются такие свойства, значения которых не зависят от массы. Это могут быть температура, давление, все мольные и удельные свойства и т.д. *Экстенсивными* свойствами веществ и систем называются такие свойства, значения которых пропорциональны числу частиц, т.е. зависят от массы и обладают свойством аддитивности. К экстенсивным свойствам относятся:

- объем раствора (V);
- число молей компонента вида k (n_k);
- общее число молей в растворе (n);
- масса компонента k и общая масса раствора (m_k и m);
- термодинамические функции: энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), внутренняя энергия (U).

Известно, что при делении одного экстенсивного свойства системы на другое экстенсивное свойство частное от деления становится интенсивным свойством, не зависящим от массы. Если разделить, например, объем чистого вещества k на число молей этого вещества, то получится мольный объем чистого вещества k :

$$v_k^o = \frac{V_k^o}{n_k^o},$$

где n_k^o — число молей вещества k ; V_k^o — объем вещества k .

Если разделить массу вещества k на число молей вещества k , то получится мольная масса чистого вещества k :

$$M_k = \frac{m_k^o}{n_k^o},$$

где m_k^o — масса вещества k . И мольный объем, и мольная масса относятся к интенсивным величинам.

Понятие мольного объема существует не только для чистого вещества, но и для раствора. Следует отметить, что когда речь идет о свойстве всего раствора, то никаких индексов писать не принято. Так, мольный объем раствора равен отношению полного объема раствора к числу молей всего раствора:

$$v = \frac{V}{n},$$

где n — общее число молей в растворе; V — объем раствора. Мольный объем раствора относится к интенсивным свойствам.

Общее число молей в растворе является экстенсивным свойством и будет равно сумме всех чисел молей компонентов раствора:

$$n = \sum_k n_k \quad (k = 1, 2, \dots, K).$$

Мольная масса раствора равна отношению массы раствора к числу молей:

$$M = \frac{m}{n},$$

где m — масса раствора. Это тоже интенсивная величина.

Масса системы, состоящей из нескольких частей, будет равна сумме масс каждой из этих частей:

$$m = \sum_k m_k \quad (k = 1, 2, \dots, K).$$

Если какое-либо экстенсивное свойство системы разделить на массу системы, получим удельное свойство системы. Пусть рассматриваемая система является чистым веществом вида k , а рассматриваемое свойство — объем это-

го чистого вещества. Тогда при делении получается удельный объем чистого вещества вида k :

$$v_{\text{уд}, k}^{\circ} = \frac{V_k^{\circ}}{m_k^{\circ}}.$$

Величина, обратная удельному объему, называется плотностью массы чистого вещества k :

$$v_{k, \text{уд}}^{\circ} = \frac{1}{\rho_k^{\circ}}; \quad \rho_k^{\circ} = \frac{m_k^{\circ}}{V_k^{\circ}}.$$

Между удельным и мольным объемами чистого вещества вида k существует такое соотношение:

$$v_k^{\circ} = M_k v_{k, \text{уд}}^{\circ}.$$

Такие же соотношения будут справедливыми, если рассматривать свойства не какого-либо чистого вещества, а раствора. Так, удельный объем раствора равен:

$$v_{\text{уд}} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho},$$

где ρ — плотность массы раствора. Между мольным и удельным объемами раствора существует следующая зависимость: $v = M v_{\text{уд}}$. Но свойства каждого вещества в растворе, т. е. свойства компонентов раствора, будут описываться иными соотношениями.

2.1.2. Парциальное мольное свойство

Рассмотрим модельный случай, когда из двух чистых веществ A и B образуется двухкомпонентный раствор, причем оба вещества жидкие, у них одна температура и в системе одинаковое давление.

Пусть полное экстенсивное свойство чистого вещества A равно E_A° , мольное свойство чистого вещества A равно e_A° и между ними справедливо соотношение

$$e_A^{\circ} = \frac{E_A^{\circ}}{n_A}.$$

Аналогично полное экстенсивное свойство чистого вещества B равно E_B° , мольное свойство чистого вещества B равно e_B° и между ними тоже справедливо соотношение

$$e_B^{\circ} = \frac{E_B^{\circ}}{n_B}.$$

Когда образовался раствор, это уже будут не чистые вещества A и B , а компоненты A и B . Свойства чистого вещества A определялись силами взаимодействия между этими частицами вещества A . Обозначим эти силы в общем виде F_{A-A} . Также справедливо утверждение, что состояние компонента B (когда он был не компонент, а чистое вещество B) определялось силами межмолекулярного взаимодействия F_{B-B} . Речь идет о растворе, в котором не протекает химическая реакция, компоненты просто смешиваются. Но при этом обязательно появляются новые силы межмолекулярного взаимодействия типа F_{A-B} . Понятно, что свойства каждого компонента будут уже иными, чем в чистом веществе.

Обобщая, можно сказать, что состояние компонента k в растворе нельзя описать функциями, отвечающими чистому компоненту k . Поэтому для описания свойств любого компонента в растворе вводится понятие *парциальных мольных свойств компонента*.

Парциальное мольное свойство компонента k в растворе — это частная производная полного свойства по числу молей этого компонента при постоянных значениях давления, температуры и числа молей других компонентов:

$$e_k = \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p, T, n_j} . \quad (2.1)$$

Парциальная мольная величина — это изменение какого-либо свойства при образовании раствора. Парциальный мольный объем — это изменение объема, парциальная мольная энтальпия — изменение энтальпии и т. д. И если парциальные мольные величины равны *изменению свойств*, то неудивительно, что они могут принимать необычные значения. Так, величина парциального мольного объема может быть отрицательной, хотя сам мольный объем отрицательным быть не может. Имеется еще одно важное отличие парциального мольного свойства от просто мольного свойства. Рассмотрим рис. 2.1, на котором изображена зависимость общего свойства, в данном случае объема, от числа молей второго компонента.

Полный объем раствора в некоторой точке A на этой зависимости

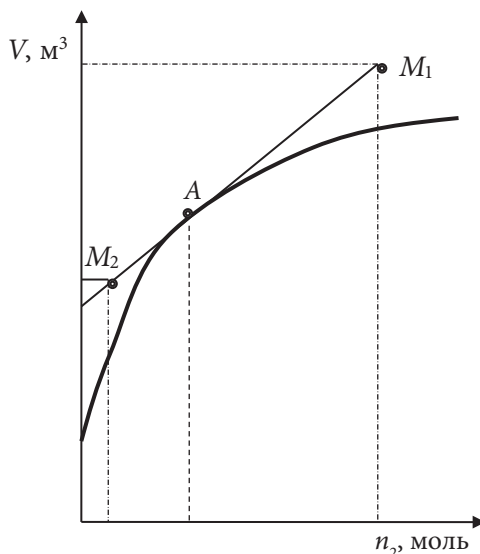


Рис. 2.1. Зависимость полного объема раствора от числа молей второго компонента ($p, T, n_1 = \text{const}$)

равен $V_{(A)}$. Мольный объем раствора найдем как частное от деления полного объема на общее число молей:

$$v_{(A)} = \frac{V_{(A)}}{n_{2(A)} + n_1}.$$

Если нам нужно будет найти мольный объем в какой-либо другой точке зависимости, то следует поступить аналогичным образом, разделив значение полного объема на суммарное число молей в другой точке.

Что касается парциального мольного объема в разных точках зависимости полного объема от числа молей второго компонента (рис. 2.1), то он будет разным, ведь парциальные мольные свойства будут зависеть от состава раствора. По определению парциальное мольное свойство — это частная производная от рассматриваемой функции в определенной точке по числу молей второго (в данном случае) компонента. А частная производная по своему геометрическому смыслу есть угловой коэффициент касательной, проведенной в этой точке. Очевидно, что угловые коэффициенты касательных, проведенных к разным составам растворов, будут разными.

Если обозначить в самом общем виде полное экстенсивное свойство некоторого раствора E , а мольное экстенсивное свойство раствора — строчной буквой этого же символа e , то между этими свойствами справедливо соотношение

$$e = \frac{E}{n}.$$

Но мольный объем раствора нельзя вычислить просто суммированием мольных объемов чистых веществ, потому что свойства каждого компонента в растворе не такие, как в чистом веществе. А поскольку парциальные мольные свойства компонентов будут разными в зависимости от состава раствора, то при вычислении мольного объема раствора тоже нужно учитывать состав, а не просто суммировать парциальные мольные свойства компонентов.

Применим формулу (2.1) к любому экстенсивному свойству E однородной системы, которая содержит k компонентов. Выберем в качестве переменных состояния температуру, давление и числа молей всех компонентов: $E = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k)$. При постоянных давлении и температуре экстенсивное свойство будет зависеть только от состава: $E_{p,T} = f(n_1, n_2, \dots, n_k)$.

Полный дифференциал экстенсивного свойства равен:

$$dE_{p,T} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_j} dn_k.$$

Проанализировав полученное выражение, можно заметить, что коэффициенты, стоящие перед дифференциалами чисел молей каждого компонента, — это парциальные мольные экстенсивные свойства этих компонентов, т. е. можно записать

$$dE_{p,T} = e_1 dn_1 + e_2 dn_2 + \dots + e_k dn_k$$

или в более короткой записи: $dE_{p,T} = \sum_k e_k dn_k$.

Проинтегрировав последнее выражение, получим очень важное соотношение

$$E_{p,T} = \sum_k e_k n_k, \quad (2.2)$$

которое свидетельствует о том, что любая экстенсивная величина является величиной аддитивной. Она равна сумме вкладов E_k , каждый из которых представляет собой произведение парциальных мольных свойств компонентов на числа молей этих компонентов, и полное свойство раствора можно представить как

$$E_{p,T} = \sum_k E_k.$$

С парциальными мольными величинами можно проводить все вычисления, как и с обычными свойствами, используя полученные в термодинамике уравнения.

Довольно простые соотношения получаются, если в растворе два компонента. Полное свойство равно:

$$E = e_1 n_1 + e_2 n_2. \quad (2.3)$$

Разделив выражение (2.3) на общее число молей (n), получим

$$\frac{E}{n} = e_1 \frac{n_1}{n} + e_2 \frac{n_2}{n}.$$

В левой части представлено мольное свойство всего раствора e , а в правой части — отношение чисел молей каждого компонента к общему числу молей, которое дает мольные доли компонентов, т. е.

$$e = e_1 N_1 + e_2 N_2. \quad (2.4)$$

Выражения (2.3) и (2.4) являются основными расчетными формулами для математического описания парциальных мольных свойств компонентов раствора. Замечено, что если на кривой зависимости парциального мольного

свойства одного компонента от мольной доли второго компонента наблюдается максимум, то при этой же мольной доле на кривой зависимости парциального мольного свойства второго компонента будет минимум; с изменением состава интенсивнее меняются свойства того компонента, которого в растворе меньше [1, с. 33]. Например, зависимость парциальных мольных объемов компонентов от состава водно-этанолового раствора имеет непростой вид (рис. 2.2 а, б). Можно отметить, что если на кривой зависимости парциальных мольных объемов от мольной доли второго компонента будет максимум, то на другой при том же составе — минимум.

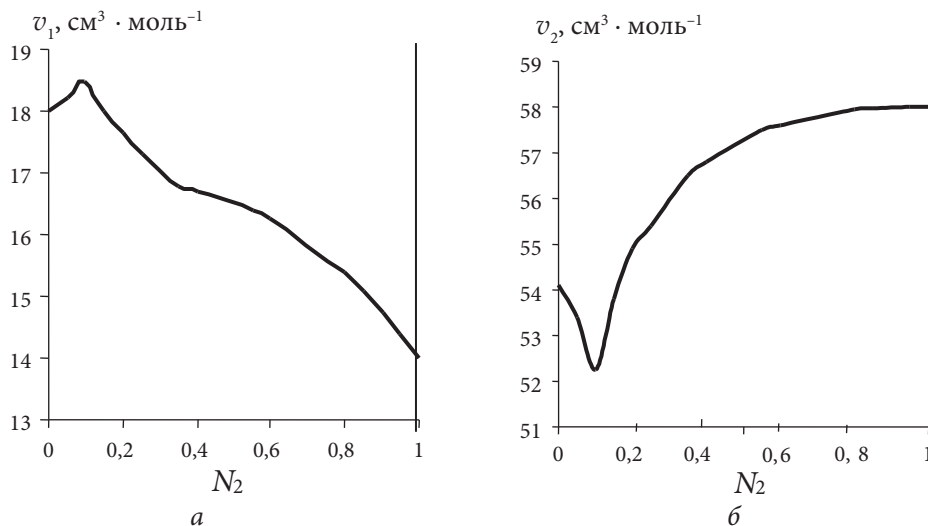


Рис. 2.2. Зависимость парциальных мольных объемов компонентов раствора (а — воды; б — этанола) от состава раствора вода (компонент 1) — этанол (компонент 2)

2.1.3. Определение парциальных мольных величин

Взаимосвязи между соотношениями, характеризующими свойства компонентов раствора, приведены в предыдущем разделе. Следует отметить, что нужно уметь найти эти свойства экспериментально, так как их невозможно свести в таблицы из-за очень большого объема данных, ведь парциальные мольные свойства зависят от составов растворов. Этот вопрос важен также еще и потому, что парциальными мольными бывают не только такие свойства, как объем, энтропия, энтальпия или теплоемкость. Далее будут рассмотрены функции смешения и избыточные функции. Эти функции тоже характеризуются понятиями «парциальные мольные функции смешения» и «парциальные мольные избыточные функции». Поэтому методы определения парциальных мольных величин имеют большое значение [2, с. 61–64].

1. Метод определения парциальных мольных величин по зависимости полного свойства раствора от числа молей одного из компонентов в условиях постоянства остального состава

Рассмотрим этот метод на примере определения парциальных мольных объемов бинарного раствора. Иные парциальные мольные свойства (парциальные мольные теплоемкости, энтальпии, энтропии и т. д.) будут находиться аналогично. Пусть экспериментально получена зависимость полного объема бинарного раствора от числа молей одного из компонентов (например, второго), понятно, что серия опытов проводилась при постоянных давлении, температуре и числе молей другого компонента (см. рис. 2.1).

Согласно определительному выражению для парциальной мольной величины, парциальный мольный объем второго компонента определяется как частная производная зависимости $V = f(n_2)$ в том составе раствора, в котором нам нужно определить парциальное мольное свойство:

$$v_2 = \left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{p, T, n_1}.$$

Если зависимость полного экстенсивного свойства от числа молей одного компонента (например, второго) дана в виде таблицы, то нужно представить табличные данные в виде графика и определить угловой коэффициент касательной к кривой зависимости $V = f(n_2)$ в интересующей нас по составу раствора точке. Такой график изображен на рис. 2.1. Парциальный мольный объем определяется в точке А. Для этого к зависимости в этой точке проведена касательная. Затем на касательной взяты две произвольные точки M_1 и M_2 и определены их координаты. Угловой коэффициент касательной численно равен тангенсу угла наклона этой касательной к положительному направлению оси, т. е. он может быть найден как

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{V_{(M_1)} - V_{(M_2)}}{n_{2(M_1)} - n_{2(M_2)}}. \quad (2.5)$$

Но, с другой стороны, угловой коэффициент касательной равен частной производной функции $V = f(n_2)$ в той точке, к которой проведена касательная:

$$\left(\frac{dV}{dn_2} \right)_{p, T, n_1} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Получается, что определив тангенс угла наклона, мы определим парциальный мольный объем второго компонента. Парциальный мольный объем первого компонента по графику с помощью этого метода найти нельзя, его нужно рассчитать.

2. Метод определения парциальных мольных величин по зависимости мольного свойства раствора от состава

В этом методе имеется зависимость мольного объема раствора от состава, т. е. от мольной доли, например, второго компонента, т. е. $v = f(N_2)$.

Эту зависимость довольно легко получить экспериментально. Для этого приготавливают серию растворов (при постоянных температуре и давлении), различающихся составом. Эти все составы известны. Мольный объем вычисляют из удельного объема по формуле $v = Mv_{\text{уд}}$, а удельный объем определяют через плотность массы, которую измеряют экспериментально: $v_{\text{уд}} = \frac{1}{\rho}$.

В этом методе получены выражения, связывающие парциальные мольные объемы компонентов бинарной смеси с мольным объемом раствора данного состава:

$$v_1 = v - N_2 \left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T} ; \quad (2.6)$$

$$v_2 = v + (1 - N_2) \left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T} . \quad (2.7)$$

В эти выражения входит частная производная мольного объема по мольной доле второго компонента. Эта производная находится как угловой коэффициент касательной, проведенной к зависимости мольного объема от мольной доли второго компонента в определенной точке. Эта производная не равна парциальному мольному объему второго компонента, она лишь позволяет его вычислить по формуле (2.7). Зависимость мольного объема модельного раствора от состава раствора приведена на рис. 2.3.

Парциальные мольные объемы первого и второго компонентов определяются в растворе, состав которого соответствует точке А. К зависимости мольного объема в точке А проводится касательная, затем на ней произвольно выбираются две точки (М и N) и определяются их координаты. По этим данным вычисляется тангенс угла наклона касательной:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{v_{(M)} - v_{(N)}}{N_{2(M)} - N_{2(N)}} .$$

Этот тангенс численно равен угловому коэффициенту касательной, что дает нам возможность определить величину $\left(\frac{dv}{dN_2} \right)_{p,T}$, а затем по (2.6), (2.7)

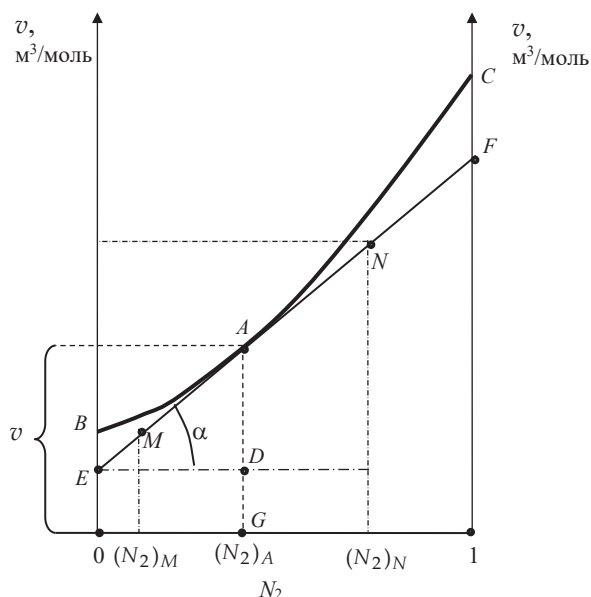


Рис. 2.3. Зависимость мольного объема от состава раствора

вычислить парциальные мольные объемы. Методом мольного объема можно вычислить парциальные мольные объемы обоих компонентов.

3. Метод Розебома (или метод отрезков)

Из анализа рис. 2.3 и уравнений (2.6), (2.7) видно, что касательная к зависимости $v = f(N_2)$ отсекает на левой оси ординат отрезок, равный парциальному мольному объему первого компонента в растворе концентрации N_2 , а на правой оси — отрезок, равный парциальному мольному объему второго компонента в растворе той же концентрации.

Из построений на рис. 2.3 видно, что $AG = AD + DG$, $DG = EO$:

$$v = N_2 \operatorname{tg} \alpha + EO = N_2 \left(\frac{\partial v}{\partial N_2} \right)_{p,T} + EO;$$

$$EO = v - N_2 \left(\frac{\partial v}{\partial N_2} \right)_{p,T}.$$

Значит, $EO = v_1$.

$$F1 = AG + G1 \operatorname{tg} \alpha, \quad F1 = v + (1 - N_2) \left(\frac{\partial v}{\partial N_2} \right)_{p,T}.$$

Значит, $F1 = v_2$.

Парциальные мольные объемы компонентов равны отрезкам, которые касательная, проведенная в точке интересующего нас состава раствора, отсекает на осях координат.

2.1.4. Идеальные и реальные растворы

Основой для математического описания любых систем является химический потенциал.

Известно, что выражение для химического потенциала идеального газа имеет следующий вид:

$$\mu_k^{\text{о, ид}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p}{[p]}.$$

А уравнение для химического потенциала реального газа будет отличаться только выражением, стоящим под логарифмом: там появится коэффициент фугитивности γ_f .

$$\mu_k^{\text{о, реал}} = \mu_k^x + RT \ln \frac{p\gamma_f}{[p]}.$$

Когда речь идет о растворах, там тоже используется понятие «идеальный раствор». Определение идеального раствора в физической химии связывают с соответствием химического потенциала компонента этого раствора определенным требованиям. Идеальным принято считать такой раствор, в котором для каждого компонента при всех значениях давления (p), температуры (T) и мольной доли (N_k) справедливо выражение зависимости химического потенциала компонента от состава в этом растворе $\mu_k^{\text{ид}}$ следующего вида:

$$\mu_k^{\text{ид}} = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln N_k,$$

где $\mu_k^{\text{ст}}$ — стандартный химический потенциал компонента k раствора.

Очевидно, что реальные растворы будут отличаться от идеальных растворов. Но выражение зависимости химического потенциала компонента реального раствора (μ_k) от концентрации идеального раствора обычно очень похоже на выражение зависимости

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln a_k,$$

где $\mu_k^{\text{ст}}$ — стандартный химический потенциал компонента k раствора; a_k — активность компонента k в растворе. Вместо мольной доли компонента k используют активность, равную $a_k = N_k \gamma_k$ (γ_k — коэффициент активности). Использование коэффициентов активности и активностей в уравнениях зависимости химического потенциала компонента реального раствора от концентрации

позволяет сохранить простое формальное сходство с подобными уравнениями для идеальных растворов.

Располагая уравнением, характеризующим реальный раствор, и общими термодинамическими соотношениями, запишем соотношения для парциальных мольных энергии Гиббса (g_k), энтропии (s_k) и энтальпии (h_k) компонента k реального раствора:

$$g_k = \mu_k^o + RT \ln(N_k \gamma_k^o);$$

$$s_k = s_k^o - R \ln(N_k \gamma_k^o) - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k};$$

$$h_k = h_k^o - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

Из анализа этих уравнений видно, что для полной характеристики реального раствора нужно знать сведения о коэффициентах зависимости при разных составах раствора и о зависимостях коэффициентов активности компонентов от температуры.

2.1.5. Функции смешения

При образовании раствора из индивидуальных чистых веществ происходит изменение экстенсивных свойств. Если вещества, которые образуют раствор, находятся в одинаковом агрегатном состоянии, при одной и той же температуре и одинаковом давлении, то для вычисления изменений экстенсивных свойств удобно использовать специальные термодинамические функции — функции смешения.

Функция смешения — это изменение термодинамических функций E при образовании раствора из чистых компонентов. Это могут быть внутренняя энергия смешения, энтропия смешения, энтальпия смешения, энергия Гиббса смешения, объем смешения и т.д. Чтобы отличить эти функции от других, для их обозначения используют оператор Δ и верхний индекс m (от англ. *mix*). Например, энтропия смешения будет обозначена как ΔS^m .

Функции смешения могут быть:

- парциальными мольными функциями смешения (Δe_k^m);
- мольными функциями смешения (Δe^m);
- полными (или интегральными) функциями смешения (ΔE^m).

Понятно, что между ними будут справедливы те же соотношения, что и между парциальными мольными свойствами компонентов, мольными и полными свойствами раствора.

Определительное соотношение для парциальной мольной функции смешения, записанное в общем виде для любого экстенсивного свойства E :

$$\Delta e_k^m = e_k - e_k^o,$$

где Δe_k^m — парциальная мольная функция смешения компонента k ; e_k — парциальное мольное свойство компонента k в растворе; e_k^o — мольное свойство чистого вещества k .

Мольную функцию смешения можно найти так же, как любую мольную величину, характеризующую раствор: это сумма вкладов по всем компонентам, только в терминах функций смешения:

$$\Delta e^m = \sum_k N_k \Delta e_k^m.$$

Полная функция смешения найдется из соотношения

$$\Delta E^m = n \Delta e^m = \sum_k n_k \Delta e_k^m.$$

Понятия функций смешения можно использовать для любой термодинамической функции и для любого раствора (идеального или реального).

Функции смешения при образовании идеального раствора

Рассмотрим идеальный газовый раствор. Используя то, что энергия Гиббса является характеристической в данных условиях (при постоянных давлении и температуре), а также то, что химический потенциал компонента k совпадает с парциальной мольной энергией Гиббса этого компонента, получим следующую формулу для парциального мольного химического потенциала смешения:

$$\Delta \mu_k^m = \Delta g_k^m = \mu_k - \mu_k^o = \mu_k^o + RT \ln N_k - \mu_k^o = RT \ln N_k.$$

Теперь, используя известные термодинамические соотношения, выразим другие парциальные мольные функции смешения компонентов идеального раствора. Парциальный мольный объем смешения компонента k :

$$v_k^m = \left(\frac{\partial \Delta g_k^m}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial RT \ln N_k}{\partial p} \right)_T = 0.$$

Парциальная мольная энтропия смешения компонента k :

$$\Delta s_k^m = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_k^m}{\partial T} \right)_p = -R \ln N_k.$$

Парциальная мольная энтальпия смешения компонента k :

$$\Delta h_k^m = \Delta g_k^m + T \Delta s_k^m = 0.$$

Анализ полученных соотношений позволяет сделать вывод о том, что образование идеальных газовых растворов при постоянных T и p происходит без тепловых эффектов и без изменения объема (расширения или сжатия).

Функции смешения при образовании реального раствора

Если рассмотреть аналогичные соотношения для парциальных мольных функций смешения реального раствора, то они будут включать в себя коэффициент активности компонента k в данной шкале:

$$\Delta g_k^m = \Delta \mu_k^m = RT \ln(N_k \gamma_k^o);$$

$$\Delta s_k^m = -R \ln(N_k \gamma_k^o) - RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k};$$

$$\Delta h_k^m = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_k^o}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

К функциям смешения тоже можно применять методы определения парциальных мольных величин. Рассмотрим, например, как можно найти парциальные мольные энтальпии смешения для некоторой обобщенной системы. Для этого найдем в справочнике данные по мольной теплоте смешения этой системы при образовании растворов различной концентрации и построим по этим данным зависимость $\Delta h^m = f(N_2)$.

Поскольку данный график не просто иллюстрирует ход зависимости, а является основой для дальнейших определений, его нужно построить в большом масштабе, удобном как для нанесения данных, так и для считывания результатов. Лучше всего этот график изобразить на миллиметровой бумаге.

Для определения парциальных мольных теплот смешения при разных значениях концентрации получаемых растворов выберем несколько значений мольной доли второго компонента и построим касательные к кривой зависимости мольной теплоты смешения всего раствора в точках, соответствующих выбранным мольным долям. На рис. 2.4 проведены касательные к составам с мольной долей N_2 , равной 0,3 и 0,6.

Касательные проводим до пересечения с осями ординат при мольной доле второго компонента, равной нулю и единице. Отрезки, отсекаемые касательной на этих осях, согласно методу Розебома и будут равны парциальным мольным

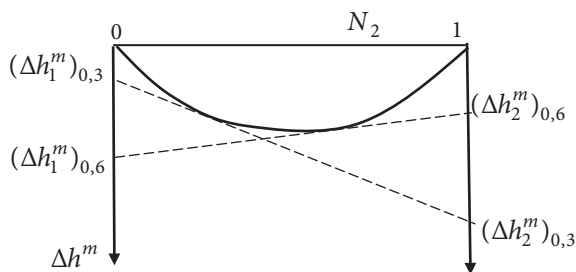


Рис. 2.4. Концентрационная зависимость мольной теплоты смешения при образовании раствора при 298 К

теплотам смешения каждого компонента. Удобно сразу после проведения касательной полученные величины отрезков занести в таблицу такой формы:

Мольная доля								
Δh_1^m , кДж/моль								
Δh_2^m , кДж/моль								

Эта таблица служит основанием для построения зависимости парциальных мольных теплот смешения первого и второго компонентов от состава раствора (рис. 2.5).

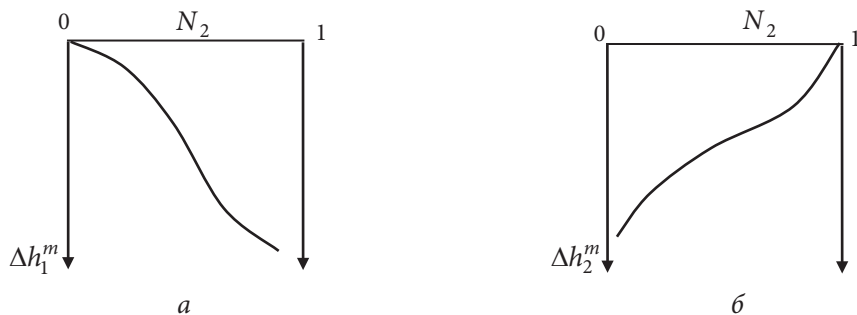


Рис. 2.5. Зависимость парциальных мольных теплот смешения первого (а) и второго (б) компонента от состава раствора

2.1.6. Избыточные функции

Изменение экстенсивных свойств при образовании реального раствора будет иным, чем при образовании идеального раствора этого же состава. Эту разницу принято характеризовать еще одним типом функций — избыточными функциями.

По определению избыточной функцией называется разность между экстенсивным свойством неидеального (реального) раствора и таким же свойством идеального раствора. Избыточную функцию принято обозначать соответ-

вующим символом экстенсивного свойства с верхним индексом E (от англ. *excess* — избыток). Например, избыточная изобарная теплоемкость раствора обозначается c_p^E , избыточная молярная энтальпия раствора h^E .

Если рассмотреть избыточные функции в самом общем виде, то можно выделить парциальную молярную избыточную термодинамическую функцию (e_k^E), молярную избыточную функцию (e^E) и полную избыточную функцию (E^E).

Соотношения между ними аналогичны соотношениям между обычными термодинамическими функциями. Выразим парциальную молярную избыточную энергию Гиббса компонента k :

$$g_k^E = g_k - g_k^{\text{ид}} = \mu_k - \mu_k^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_k^\circ.$$

Тогда молярная избыточная энергия Гиббса раствора будет равна:

$$g^E = \frac{G^E}{n} = \sum_k N_k g_k^E = RT \sum_k N_k \ln \gamma_k^\circ.$$

А полная избыточная энергия Гиббса раствора найдется из соотношения

$$G^E = n g^E = \sum_k n_k g_k^E = RT \sum_k n_k \ln \gamma_k^\circ.$$

В зависимости от знака функции g^E говорят о положительном или отрицательном отклонении реального раствора от идеального поведения. Используя общие термодинамические соотношения, легко получить выражения для вычисления других избыточных функций.

Избыточные термодинамические функции введены в теорию растворов потому, что они связаны с экспериментально измеряемыми на опыте величинами и расчеты с такими функциями можно всегда экспериментально проверить.

Избыточная молярная энтальпия — это, по сути, молярная энтальпия смешения реального раствора. Действительно, при записи выражения для вычисления избыточной молярной энтальпии имеем

$$h^E = \Delta h^m - \Delta h^{m, \text{ид}},$$

где Δh^m — молярная энтальпия смешения реального раствора; $\Delta h^{m, \text{ид}}$ — молярная энтальпия смешения идеального раствора.

Но молярная энтальпия смешения идеального раствора равна нулю, $\Delta h^{m, \text{ид}} = 0$, поэтому $h^E = \Delta h^m$, т. е. избыточная молярная энтальпия численно совпадает с молярной энтальпией смешения реального раствора, а это экспериментально определяемая величина. Избыточная молярная изобарная теплоемкость связана с температурной зависимостью избыточной молярной энтальпии:

$$c_p^E = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

Вместе с тем из определительного выражения для изобарной теплоемкости

$$c_p^E = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{p, n_k} = \left(\frac{\partial \Delta h^m}{\partial T} \right)_{p, n_k}.$$

Отсюда появляется возможность определения избыточной мольной изобарной теплоемкости раствора графически ($c_p^{E, \text{граф}}$) по зависимости мольной энтальпии смешения от температуры. В этом способе графически определяют частную производную $\left(\frac{\partial \Delta h^m}{\partial T} \right)_{p, n_k}$ по угловому коэффициенту касательной,

проведенной к интересующей нас точке A зависимости $\Delta h^m(T)$ (рис. 2.6). Угловым коэффициентом касательной соответствует тангенсу угла наклона касательной.

Рассмотрим, как можно определить избыточную изобарную мольную теплоемкость раствора, полученного смешением этилового спирта и воды. Найдем необходимые данные в справочной литературе [3, с. 65–66] и изобразим зависимость мольной энтальпии смешения раствора вода — этанол от мольной доли второго компонента, т. е. этанола (рис. 2.7).

Следует отметить, что в справочной литературе концентрации обычно охватывают весь диапазон мольных долей — от 0 до 1, но для каждого раствора это могут быть разные мольные доли. Действительно, если обратить внимание на маркеры, по которым проведены линии на рис. 2.7, то видно, что мольные доли для зависимости различаются при каждой температуре. А нам необходимо будет далее найти температурные коэффициенты, и, естественно, определять их будет нужно в растворах конкретного состава. Значения теплот смешения в растворе именно нужного нам состава будем находить по графической зависимости. Причем удобнее, когда на один график нанесены зависимости, отвечающие разным температурам (рис. 2.7).

После того как все данные будут представлены в виде графика, «считаем» с этого графика значения мольных теплот смешения растворов *одинаковой* концентрации, но при различных температурах.

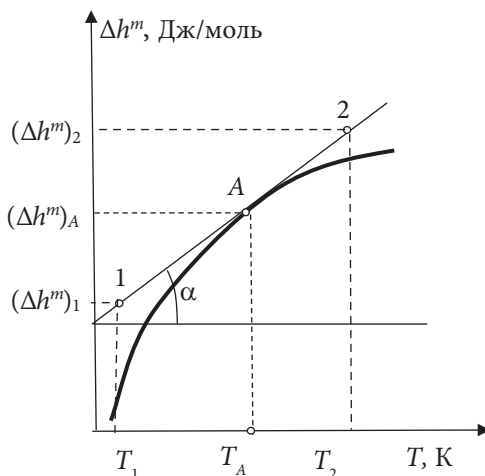


Рис. 2.6. Зависимость мольной энтальпии смешения от температуры

Данные удобно свести в таблицу такой формы:

Мольная доля	Δh^m , Дж/моль при температуре			
	273 К	298 К	323 К	348 К
0,4	-188	-124	-46	120
0,6	-130	-80	-22	200

Затем необходимо построить серию графиков зависимости мольной теплоты смешения раствора одного и того же состава от температуры (рис. 2.8). По сути, это графическая зависимость, построенная по данным одной строки таблицы.

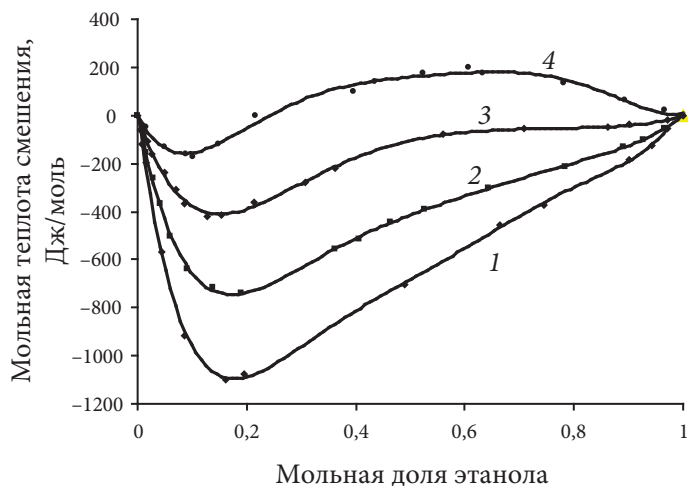


Рис. 2.7. Концентрационные зависимости мольной теплоты смешения воды (компонент 1) и этанола (компонент 2):
1 — при 273 К; 2 — при 298 К; 3 — при 323 К; 4 — при 348 К

По каждой зависимости (рис. 2.8) определяем температурный коэффициент теплоты смешения. Для этого в точке с температурой T проводим касательную к кривой. Тангенс угла наклона касательной определяется обычным способом, как отношение координат двух произвольно взятых на касательной точек:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta h_{(2)}^m - \Delta h_{(1)}^m}{T_{(2)} - T_{(1)}},$$

где $\Delta h_{(2)}^m, \Delta h_{(1)}^m$ — ординаты двух произвольно выбранных достаточно удаленных друг от друга точек на касательной (точки 2 и 1); $T_{(2)}, T_{(1)}$ — абсциссы этих точек.

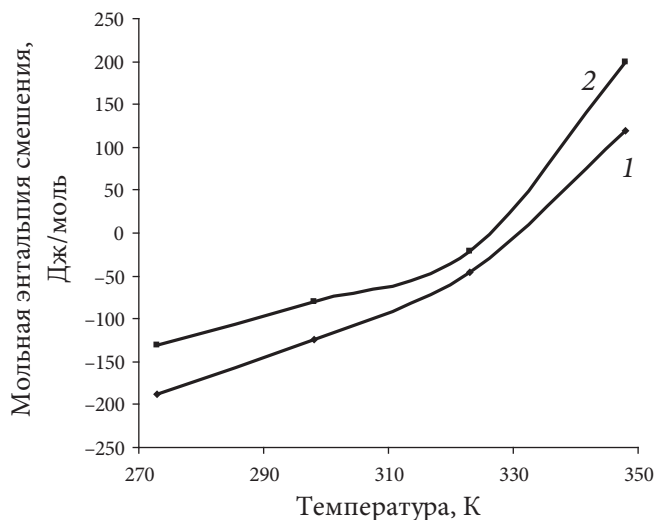


Рис. 2.8. Температурная зависимость мольной теплоты смешения раствора вода — этанол при мольной доле этилового спирта: 1 — 0,4; 2 — 0,6

Но $\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial \Delta h^m}{\partial T} \right)_{p, n_k}$, и, следовательно, определив угловой коэффициент

касательной к линии $\Delta h^m(T)$ в точке, соответствующей температуре T , мы графически нашли мольную избыточную изобарную теплоемкость раствора данного состава при этой температуре. Для нахождения c_p^E при этой же температуре в растворе другого состава (другой мольной доле второго компонента) нужно повторить действия по построению зависимости $\Delta h^m(T)$ (другая мольная доля второго компонента) — получится новая зависимость, и при температуре T опять провести касательную к линии $\Delta h^m(T)$ и определить угловой коэффициент этой касательной.

Мольная избыточная изобарная теплоемкость бинарного раствора, найденная расчетом по определительному соотношению ($c_p^{E, \text{расч}}$), будет равна:

$$c_p^{E, \text{расч}} = c_p - c_p^{\text{ид}} = c_p - (c_{p,1}^{\circ} N_1 + c_{p,2}^{\circ} N_2),$$

где c_p , $c_p^{\text{ид}}$ — мольные изобарные теплоемкости реального и идеального раствора; $c_{p,1}^{\circ}$, $c_{p,2}^{\circ}$ — мольные изобарные теплоемкости чистых веществ, образующих данный раствор [4, с. 202]; N_1 , N_2 — мольные доли компонентов бинарного раствора.

Отсюда вытекает *расчетный способ определения мольной избыточной изобарной теплоемкости раствора* при любом составе: он базируется на расчете $c_p^{E, \text{расч}}$ по величине мольной изобарной теплоемкости раствора данного состава c_p при определенной N_2 и известным мольным изобарным теплоемкостям чистых компонентов $c_{p,1}^{\circ}$ и $c_{p,2}^{\circ}$. Значения c_p , $c_{p,1}^{\circ}$ и $c_{p,2}^{\circ}$ берутся из справочников.

В прил. 3–5 приведены справочные данные по энтальпии смешения и изобарной теплоемкости некоторых реальных растворов [3, с. 65–66, 67–68, 147; 4, с. 202–203, 235].

Контрольные вопросы

1. Что такое раствор? Какие бывают растворы?
2. Какие интенсивные и экстенсивные свойства присущи раствору?
3. Покажите, как связаны между собой различные концентрационные шкалы.
4. Зачем введено понятие «парциальное молярное свойство»?
5. Какими основными соотношениями характеризуются парциальные молярные свойства?
6. Приведите уравнение Дюгема, объясните его физический смысл.
7. Как можно определить парциальное молярное свойство компонента раствора экспериментально?
8. Что такое идеальный раствор?
9. Какие основные виды идеальных растворов бывают?
10. Что характеризует функция смешения?
11. Какие соотношения имеются между полной, молярной и парциальной молярной функциями смешения?
12. Как можно рассчитать основные функции смешения при образовании идеального газового раствора?
13. В чем заключается парадокс Гиббса?
14. Как можно рассчитать функции смешения при образовании реального газового раствора?
15. Докажите, что коэффициент активности компонента является мерой отклонения свойств реального раствора от свойств идеального.
16. Что называется избыточной функцией?

2.1.7. Примеры решения задач

Пример 1. В контейнер объемом 10 л при температуре 298 К введены 1 моль азота, 2 моля аргона и 3 моля водорода. Вычислите парциальные давления газов, их молярные доли и общее давление газовой смеси.

Найти: $p_1, p_2, p_3, N_1, N_2, N_3, p$.

Решение

Предполагаем, что поведение газов близко к поведению идеальных газов, и мы можем применить уравнение состояния идеальных газов

$$p_k = \frac{n_k RT}{V}$$

и закон Дальтона

$$\sum_k p_k = p; \quad p_k = p N_k.$$

Производим вычисления:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} = \frac{1 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,01} = 2,47 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_2 = \frac{n_2 RT}{V} = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,01} = 4,94 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_3 = \frac{n_3 RT}{V} = \frac{3 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,01} = 7,41 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p = p_1 + p_2 + p_3 = 2,47 \cdot 10^5 + 4,94 \cdot 10^5 + 7,41 \cdot 10^5 = 14,82 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$N_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{2,47}{14,82} = 0,167;$$

$$N_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{4,94}{14,82} = 0,333;$$

$$N_3 = \frac{p_3}{p} = \frac{7,41}{14,82} = 0,5.$$

Пример 2. При температуре 293 К и давлении 1 атм массовая доля бромида натрия в водном растворе составляет 0,34. Найти мольные доли компонентов раствора и мольную массу раствора.

Решение

Для определения мольной доли бромида натрия воспользуемся следующей формулой связи между концентрационными шкалами:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\varphi_2 / M_2}{(1 - \varphi_2) / M_1 + \varphi_2 / M_2} = \frac{0,34 / 0,103}{(1 - 0,34) / 0,018 + 0,34 / 0,103} = 0,083.$$

Мольная доля первого компонента раствора находится из соотношения

$$N_1 + N_2 = 1, \quad N_1 = 1 - 0,083 = 0,917.$$

Мольную массу раствора находят по формуле

$$M = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{1 - \varphi_2}{M_1} + \frac{\varphi_2}{M_2}} = \frac{1}{\frac{0,66}{0,018} + \frac{0,34}{0,103}} = 0,025 \text{ кг/моль}.$$

Пример 3. Для двухкомпонентного раствора вода (1) — этанол (2) известна зависимость изобарной теплоемкости раствора от числа молей этанола при постоянных параметрах: температуре 293 К, давлении 1 атм и массе воды, равной 0,5 кг.

n_2 , моль	0	1,217	2,717	4,652	7,239
C_p , Дж/К	2090	2402	2734,4	3066	3418,6

Вычислить парциальные мольные изобарные теплоемкости обоих компонентов при мольной доле этанола 0,1.

Решение

Воспользуемся формулами:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = c_{p,2},$$

$$C_p = c_{p,1}n_1 + c_{p,2}n_2.$$

Частную производную изобарной теплоемкости раствора по числу молей второго компонента в этой задаче находят графически, проведя к кривой зависимости полной изобарной теплоемкости раствора от числа молей второго компонента касательную в определенной точке (рис. 2.9). Эта точка должна показывать число молей второго компонента в растворе при его мольной доле, равной 0,1.



Рис. 2.9. Зависимость полной изобарной теплоемкости раствора от числа молей второго компонента ($p, T = \text{const}$) при постоянной массе первого компонента

Найдем значение n_2 из соотношения $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$:

$$n_2 = \frac{N_2 n_1}{1 - N_2} = \frac{N_2 m_1}{(1 - N_2) M_1} = \frac{0,1 \cdot 0,5}{(1 - 0,1) 0,018} = 3,086 \text{ моль.}$$

При числе молей второго компонента 3,1 (3,086) восстанавливаем перпендикуляр к кривой и проводим к точке пересечения перпендикуляра с кривой касательную.

Затем находим угловой коэффициент касательной по координатам двух достаточно удаленных друг от друга точек на касательной.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(C_p)_1 - (C_p)_2}{(n_2)_1 - (n_2)_2} = \frac{2400 - 3400}{0,8 - 6,2} = 185,2.$$

Угловой коэффициент — величина размерная, и он равен парциальной мольной изобарной теплоемкости второго компонента:

$$c_{p,2} = 185,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Иногда зависимость полного свойства от числа молей второго компонента представляет собой практически прямую линию, это только облегчает задачу, так как тут касательная будет совпадать с ходом самой прямой.

Определим из графика значение полной изобарной теплоемкости системы при числе молей второго компонента, соответствующей его мольной доле 0,1. Получили $C_p = 2790 \text{ Дж/К}$, а значение числа молей первого компонента найдем

по формуле $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{0,5}{0,018} = 27,78 \text{ моль.}$

$$c_{p,1} = \frac{2800 - 185,2 \cdot 3,086}{27,78} = 80,22 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Пример 4. Для двухкомпонентного жидкого раствора ацетон (компонент 1) — трихлорметан (компонент 2) при $T = 298 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$ известна зависимость мольного объема раствора v от мольной доли второго компонента N_2 .

N_2	0,0	0,255	0,424	0,617	0,870	1,000
$v \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{моль}$	7,600	7,982	8,359	8,790	9,378	9,800

Определите для обоих компонентов парциальные мольные объемы v_1 и v_2 при мольной доле второго компонента (N_2), равной 0,6.

Решение

Изображаем данные, приведенные в условии задачи, в виде графической зависимости мольного объема от состава (рис. 2.10).

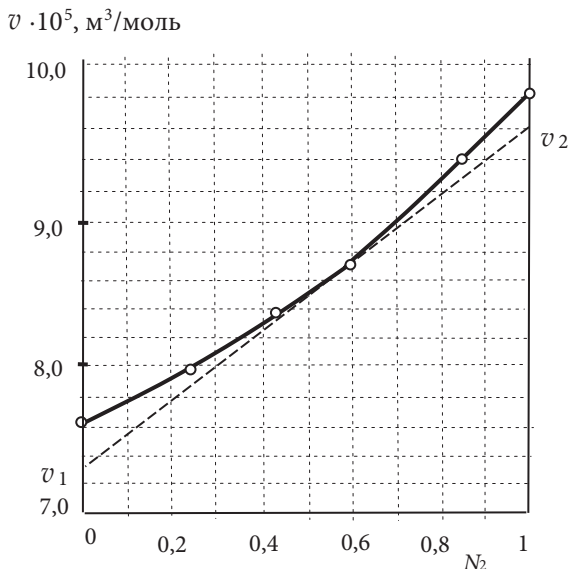


Рис. 2.10. Зависимость мольного объема раствора от мольной доли второго компонента

Проводим касательную к точке на кривой, при которой мольная доля трихлорметана (компонент 2) равна 0,6. Касательную проводим до пересечения с осями ординат, и по величине, отсекаемой на каждой из осей, находим значения парциальных мольных объемов.

Получаем $v_1 = 7,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$; $v_2 = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

2.2. Электронная лабораторная работа «Определение интенсивных свойств раствора»

Цели работы:

- изучить способы вычисления интенсивных свойств бинарного раствора;
- приобрести навыки определения интенсивных свойств компонентов раствора методом Розебома по полученной в предварительных опытах зависимости плотности раствора от состава;
- научиться корректно изображать графические зависимости и анализировать их;
- овладеть способами расчета мольных объемов смешения.

Рекомендации по выполнению работы

В экспериментально осуществляемой лабораторной работе «Определение парциальных мольных объемов бинарных растворов» определяется плотность массы ряда бинарных растворов, а затем рассчитываются парциальные мольные объемы компонентов. По ряду причин в студенческом практикуме невозможно использовать некоторые бинарные растворы. Это связано с техникой безопасности: в химической лаборатории не разрешается использовать ядовитые вещества и не рекомендуется применять вещества с сильным резким запахом. В этой электронной лабораторной работе речь пойдет именно о таких веществах: метиловом спирте, уксусной кислоте, ацетоне, хлороформе, сероуглероде.

Парциальные мольные объемы обоих компонентов в растворах указанных в задании концентраций в рамках данной лабораторной работы будут определяться методом отрезков. На основе данных таблицы с помощью программы строится графическая зависимость мольных объемов исследуемых растворов от состава. Эту зависимость нужно показать в отчете.

Затем нужно определить на зависимости те точки, к которым следует провести касательные. Каждая из этих точек характеризует раствор определенного состава, который можно найти, опустив перпендикуляр на ось абсцисс.

Алгоритм выполнения работы

1. Определение интенсивных свойств бинарного раствора в целом

Определение удельного объема

Введите в соответствующие ячейки программы данные учебного задания. Программа автоматически произведет вычисление удельного объема каждого из исследуемых растворов. Таблица будет иметь примерно такой вид:

Результаты вычислений удельных объемов растворов

φ_2	0						1
ρ , кг/м ³							
$v_{уд}$, м ³ /кг							

Для определения мольной массы и мольного объема программа:

- перейдет от массовых долей этанола к мольным долям этанола;
- вычислит мольные массы всех исследуемых растворов;
- с учетом найденных значений удельных объемов растворов и вычисленных мольных масс этих растворов рассчитает мольные объемы всех исследуемых растворов.

Результаты появятся далее в форме таблицы следующего вида:

φ_2	0						1
N_2							
M , кг/моль							
v , м ³ /моль							

2. Определение интенсивных свойств компонентов раствора

Определение парциальных мольных объемов

Парциальные мольные объемы обоих компонентов в растворах указанных в задании концентраций в рамках данной лабораторной работы определяются методом отрезков. Для этого по результатам приведенной выше таблицы программа построит графическую зависимость мольных объемов исследуемых растворов от состава. Эту зависимость нужно показать и в отчете.

Затем нужно определить на зависимости те точки, к которым следует провести касательные. Каждая из этих точек характеризует раствор определенного состава, который можно найти, опустив перпендикуляр на ось абсцисс. Касательные проводят до пересечения с осями координат с нулевой и единичной мольной долей второго компонента. По точкам пересечения касательной с осью определяют величину парциального мольного объема: точка пересечения касательной с осью, на которой $N_2 = 0$, покажет значение парциального мольного объема первого компонента v_1 , а точка пересечения касательной с осью, где $N_2 = 1$, даст значение парциального мольного объема второго компонента v_2 . Полученные значения парциальных мольных объемов обоих компонентов вводят в ячейки программы. Следует очень внимательно относиться к этому определению, потому что полученные данные будут участвовать в дальнейших вычислениях. Лучше не проводить касательные ко всем точкам сразу, а последовательно осуществлять проведение касательной и определение парциальных мольных объемов обоих компонентов. Примерный вид таблицы в программе:

Определение парциальных мольных объемов компонентов раствора методом Розебома

N_2	0				1
v_1 , м ³ /моль					
v_2 , м ³ /моль					

3. Определение изменения мольного объема при образовании раствора

Изменение мольного объема при образовании раствора, или мольный объем смешения, можно найти двумя способами. Первый способ определения мольного объема смешения основан на формуле связи между мольным объ-

емом смешения, молярным объемом раствора и молярными объемами чистых компонентов.

$$\Delta v^m = v - (v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2),$$

где Δv^m — молярный объем смешения, м³/моль; v — молярный объем раствора данного состава, м³/моль; v_1^0, v_2^0 — молярные объемы чистых компонентов 1 и 2, м³/моль; N_1, N_2 — молярные доли компонентов 1 и 2 в данном составе.

Следовательно, для расчетов по этому способу нужно в точках зависимости $v = f(N_2)$, соответствующих указанным в задании концентрациям, «читать» с графика значения молярного объема и, располагая данными о значениях молярного объема чистых компонентов, по формуле определить молярный объем смешения. Второй способ — расчет молярного объема смешения раствора через парциальные молярные объемы смешения. Для функций смешения справедливы все термодинамические соотношения, выведенные для обычных функций. Значит, между молярным объемом смешения и парциальными молярными объемами смешения компонентов существует зависимость, выражаемая формулой

$$\Delta v^m = \Delta v_1^m N_1 + \Delta v_2^m N_2,$$

где $\Delta v_1^0, \Delta v_2^0$ — парциальные молярные объемы смешения первого и второго компонентов раствора данного состава.

В свою очередь, парциальные молярные объемы смешения компонентов можно найти по формулам

$$\Delta v_1^m = v_1 - v_1^0 \quad \text{и} \quad \Delta v_2^m = v_2 - v_2^0,$$

где v_1 и v_2 — парциальные молярные объемы компонентов в растворе данного состава.

Пример учебного задания

1. Решите задачу

Известны значения изобарных теплоемкостей C_p растворов вода — ацетон, в каждом из которых число молей первого компонента n_1 одинаково ($n_1 = 25$ моль), а число молей второго компонента n_2 изменяется.

n_2 , моль	0	2	3	5	6,2	8	9,6	11
C_p , Дж/К	2090	2620	2840	3240	3440	3700	3890	4000

Определите графически парциальную молярную изобарную теплоемкость ацетона и вычислите парциальную молярную изобарную теплоемкость воды в растворе с числом молей ацетона n_2 , равным 9 моль.

2. Выполните лабораторную работу

По зависимости плотности массы раствора бензол (компонент 1) — тетрахлорметан (компонент 2) от массовой доли CCl_4 постройте зависимость мольного объема раствора от мольной доли второго компонента.

Массовая доля CCl_4	0,19	0,35	0,59	0,72	0,83	0,95
Плотность раствора, кг/моль	944,5	1015,6	1157,9	1262,8	1365,3	1507,3

Определите величины парциальных мольных объемов каждого компонента, а также мольные объемы смешения в растворах с мольной долей CCl_4 , равной 0,3; 0,5; 0,7.

3. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ЗА СЧЕТ ПРОТЕКАНИЯ В НЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Теоретические основы

3.1.1. Расчет изменений экстенсивных свойств системы за счет протекания в ней химической реакции

Если в гомогенной системе возможно протекание химической реакции, то кроме изменений свойств этой системы при образовании раствора необходимо учитывать и изменения этих свойств за счет протекания реакции. Это сложная задача, но способы ее решения известны. Обычно общее изменение экстенсивных свойств системы представляют в виде суммы двух слагаемых. Так, например, для парциального мольного свойства компонента k это будет сумма $e_k = e_k^o + \Delta e_k^m$. Первое слагаемое считают зависимым только от давления и температуры и неизменяемым при изменении состава реакционного раствора — это так называемая стандартная часть (стандартная по отношению к изменяющемуся составу реакционного раствора). Второе слагаемое характеризует как раз изменение свойств за счет образования раствора из индивидуальных чистых веществ, по сути, это функция смешения. Обычно величина функции смешения какого-либо свойства гораздо меньше, чем само свойство, поэтому при расчетах изменений свойств системы за счет протекания в ней химической реакции без ущерба для точности можно учитывать только стандартную часть [2, с. 80].

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_k \nu_k (e_k^o + \Delta e_k^m) = \sum_k \nu_k e_k^o = \Delta_r e^{\text{ст}},$$

где $\Delta_r e^{\text{ст}}$ — стандартное мольное свойство E реакции.

Обычно вычисляют стандартную мольную энергию Гиббса реакции $\Delta_r g^{\text{ст}}$; стандартную мольную энтальпию реакции $\Delta_r h^{\text{ст}}$; стандартную мольную энтропию реакции $\Delta_r s^{\text{ст}}$.

Рассмотрим расчет стандартных мольных изменений некоторых экстенсивных свойств — изобарной теплоемкости, энтропии, энтальпии и энергии Гиббса за счет протекания химической реакции в идеальной газовой системе.

За счет протекающей в этом растворе химической реакции его состав постоянно меняется: уменьшаются количества исходных веществ, возрастают количества продуктов.

Расчет изменений экстенсивных свойств будет несколько отличаться в зависимости от функции, изменение которой нужно найти.

Вычислить стандартную мольную энтропию реакции при любой температуре T можно по формуле

$$\int_{298}^T \Delta_r s^{\text{ct}}(T) = \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p^{\text{ct}}(T)}{T} dT,$$

$$\Delta_r s_{(T)}^{\text{ct}} - \Delta_r s_{(298)}^{\text{ct}} = \int_{298}^T \frac{(\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2})}{T} dT,$$

где $\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k$; $\Delta_r b = \sum_k \nu_k b_k$; $\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k$; $\Delta_r c' = \sum_k \nu_k c'_k$.

Для вычисления стандартных мольных энтальпий и энергии Гиббса реакции применяют такой прием. Находят эмпирически свойства, характеризующие реакции образования химического соединения k из простых веществ: например, энтальпию образования соединения k из простых веществ $\Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ}$ или энергию Гиббса образования соединения k из простых веществ $\Delta g_{k, \text{обр}}^{\text{ct}}$. Затем по закону Гесса, используя линейную комбинацию реакций образования всех участников исследуемой реакции, вычисляют стандартную мольную энтальпию реакции при температуре 298 К и температуре T :

$$\Delta_r h^{\text{ct}} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}}^{\circ}; \quad \Delta_r h_{(298)}^{\text{ct}} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ};$$

$$\int_{298}^T \Delta_r h^{\text{ct}}(T) = \int_{298}^T \Delta_r c_p^{\text{ct}}(T) dT;$$

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{ct}} - \Delta_r h_{(298)}^{\text{ct}} = \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT.$$

При расчете стандартного мольного изменения энергии Гиббса реакции при температуре T можно использовать формулу

$$\Delta_r g_{(T)}^{\text{ct}} = \Delta_r h_{(T)}^{\text{ct}} - T \Delta_r s_{(T)}^{\text{ct}}.$$

При этом значения $\Delta_r s_{(T)}^{\text{ct}}$ и $\Delta_r h_{(T)}^{\text{ct}}$ должны быть известны.

Имеются и другие способы расчета $\Delta_r g^{\text{CT}}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r g^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = \sum_k \nu_k \left(\frac{\partial g_k^{\text{o}}}{\partial T} \right)_p = - \sum_k \nu_k s_k^{\text{o}}(T).$$

Интегрирование этого уравнения приводит к уравнению вида

$$\Delta_r g_{(T)}^{\text{CT}} = \Delta_r g_{(298)}^{\text{CT}} - \int_{298}^T \left[\Delta_r s_{(298)}^{\text{CT}} + \int_{298}^T \frac{\sum_k \nu_{kr} \Delta_r c_p^{\text{CT}}(T)}{T} dT \right] dT.$$

После интегрирования и преобразования выражения путем объединения числовых слагаемых, включающих температуру в определенной степени в коэффициенты, получим

$$\Delta_r g^{\text{CT}}(T) = \Delta_r h_{298}^{\text{CT}} - T \Delta_r s_{298}^{\text{CT}} - T \left[\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2} \right],$$

$$\text{где } \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 = M_0; \quad \frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T} = M_1; \quad \frac{T^2}{6} - \frac{298^2}{2} + \frac{298^3}{3T} = M_2;$$

$$\frac{1}{2T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} - \frac{1}{298T} = M_{-2}.$$

Коэффициенты M_0 ; M_1 ; M_2 ; M_{-2} , рассчитанные для разных температур, сведены в справочные таблицы. Этот метод расчета стандартной мольной энергии Гиббса реакции называется методом Темкина — Шварцмана.

3.1.2. Решение прямой задачи химического равновесия и определение факторов, влияющих на выход продукта в газовой системе

Вычисленные значения энергии Гиббса реакции можно подставить в определенное выражение для константы равновесия:

$$K_r^p = \exp \left(- \frac{\Delta_r g^{\text{CT}}}{RT} \right).$$

Обратная задача химического равновесия, которая заключалась в определении величины константы равновесия, решена. Теперь рассмотрим, как нужно решить прямую задачу нахождения равновесного состава системы.

Что такое выход продукта? Это либо мольная доля, либо число молей продукта. Запишем закон химического равновесия, например, для газовой реакции $A + B = C$:

$$K_r^p = \frac{p_C [p]}{p_A p_B} = \frac{[p] N_C}{p N_A N_B}.$$

Понятно, что мольная доля продукта всегда будет в числителе выражения закона химического равновесия. Чтобы определить, как влияют различные факторы на выход продукта, нужно четко понимать, как эти факторы влияют (и влияют ли) на величину константы равновесия.

Установлено, что мольная доля продукта в равновесной газовой смеси максимальна, если исходные вещества взяты в стехиометрических количествах.

Чтобы понять, как влияет (и влияет ли) на выход продукта температура, нужно провести анализ в условиях постоянства давления, следовательно, можно воспользоваться уравнением изобары:

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ct}}}{RT^2}.$$

Если рассмотреть реакцию, протекающую в идеальной газовой среде, то выражение закона химического равновесия будет иметь вид:

$$\left(\frac{\partial \ln \prod_k N_k^{\nu_k}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r h^{\text{ct}}}{RT^2}.$$

Если стандартная мольная энтальпия реакции не равна нулю, то температура будет оказывать влияние на выход продукта. При положительном значении стандартной мольной энтальпии реакции повышение температуры будет способствовать увеличению выхода продукта. Это следует не только из уравнения изобары Вант-Гоффа, но и из принципа смещения равновесия Ле Шателье для эндотермических реакций. Причем чем больше величина стандартной мольной энтальпии реакции, тем интенсивнее будет увеличиваться выход продукта реакции.

Когда мы рассматриваем влияние давления на выход продукта реакции, то прежде всего следует отметить, что давление не оказывает влияния на величину константы равновесия, выраженной через парциальные давления, т. е. $K_r^p \neq f(p)$. Значит, если известна K_r^p некоторой газовой реакции и в опыте изменяется давление, то изменение выхода продукта будет зависеть от типа реакции.

Запишем, например, законы химического равновесия для систем, в которых протекают идеальные газовые реакции:

1. $A + B = C$:

$$K_1^p = \frac{p_C [p]}{p_A p_B} = \frac{[p] N_C}{p N_A N_B}.$$

2. $A = B + C$:

$$K_2^p = \frac{p_C p_B}{p_A [p]} = \frac{p N_C N_B}{[p] N_A}.$$

Из этих уравнений видно, что так как величина константы равновесия не зависит от давления, то при увеличении давления выход продукта С в первой реакции будет увеличиваться, а во второй уменьшаться.

Можно получить такой же результат, если рассмотреть ту константу равновесия реакции, которая зависит от давления, т. е. константу равновесия, выраженную через мольные доли участников:

$$\left(\frac{\partial \ln K_r^N}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta_r v^{\text{CT}}.$$

Учитывая закон химического равновесия, можно записать

$$\left(\frac{\partial \ln \prod_k N_k^{v_k}}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r v^{\text{CT}}}{RT}.$$

Если $\Delta_r v^{\text{CT}} > 0$, то с ростом давления равновесный состав системы смещается в сторону уменьшения мольных долей продуктов реакции и увеличения мольных долей исходных веществ.

Теперь рассмотрим вопрос, как рассчитать равновесный состав системы. При этом возможно использование разных переменных: глубины реакции, плотности глубины реакции, равновесной мольной доли, степени термической диссоциации. Степенью термической диссоциации называется отношение

$$\alpha = \frac{\text{число продиссоциировавших молекул исходного вещества}}{\text{начальное число молекул исходного вещества}} = \frac{\Delta n_A}{n_{A,0}} = \frac{\xi}{n_0}.$$

Обычно реакции термической диссоциации рассматриваются относительно реагента, стехиометрический коэффициент которого равен 1. Например, это может быть реакция типа $A = 2B + C$. Главный принцип расчета заключается в том, что нужно записать закон химического равновесия для рассматриваемой реакции, а затем заменить равновесные концентрации всех участников реакции на равные им соотношения, содержащие одну переменную. Тогда мы получим уравнение с одной неизвестной и его легко решить. Далее в примерах решения типовых задач по этому разделу приведено подробное описание такого подхода к решению (примеры 2 и 3).

Контрольные вопросы

1. Что такое химическое равновесие и каковы его условия?
2. Приведите закон химического равновесия для нескольких гомогенных химических реакций.
3. Что такое константа химического равновесия? В чем она выражается?
4. Как связаны константы химического равновесия одной и той же реакции, если концентрации выражены в разных концентрационных шкалах?
5. Приведите уравнение изотермы Вант-Гоффа. Как по этому уравнению можно определить направление химической реакции?
6. Как зависит константа равновесия от температуры и давления?
7. Влияет ли природа растворителя на константу химического равновесия?
8. Приведите выражение закона химического равновесия для случая, когда в газовой системе имеются конденсированные фазы.
9. Что такое прямая и обратная задачи химического равновесия?
10. Как можно определить максимально возможный выход продукта?
11. Как будет зависеть теоретический выход продукта реакции от начальных концентраций исходных веществ?
12. Как будет зависеть теоретический выход продукта газовой реакции от введения в реакционную систему постороннего газа?
13. Как будет изменяться теоретический выход продукта реакции при увеличении температуры?
14. Как будет изменяться теоретический выход продукта реакции при изменении давления?
15. Какими способами можно решить обратную задачу химического равновесия?

3.1.3. Примеры решения задач

Пример 1. Необходимо получить выражение зависимости мольного теплового эффекта идеальной газовой реакции $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при $p = 1$ атм от температуры. Интервал температур, который нужно рассмотреть, от 400 до 1000 К. Найти значение мольной стандартной изобарной теплоемкости этой реакции при 500 К, используя два способа: расчетный и графический.

Решение

Решение этой задачи начнем с нахождения необходимых справочных данных, которые запишем в таблицу. Укажем стехиометрическое число ν_k каждого участника рассматриваемой нами реакции.

Эта форма представления справочных величин нам позволит кратко и удобно провести дальнейшие расчеты. При заполнении таблицы нужно быть внимательным, обращать внимание и на знаки коэффициентов температурного ряда теплоемкости, и на степени, которые обычно указаны в головке таблицы.

Вещество	ν_k	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^\circ$, кДж/моль	Коэффициенты уравнения $c_p^\circ(T) = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
CH ₃ OH	-1	-201,00	15,28	105,2	-31,04	-
O ₂	-1,5	0	31,46	3,39	-	-3,77
CO ₂	1	-393,51	44,14	9,04	-	-8,54
H ₂ O	2	-242,81	30	10,71	-	0,33

Стандартный мольный тепловой эффект рассматриваемой реакции довольно просто вычислить при 298 К. Он будет равен мольной стандартной энтальпии этой реакции при 298 К, которую можно вычислить по формуле

$$\Delta_r h_{(298)}^\circ = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}, 298}^\circ.$$

Проводим вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r h_{(298)}^\circ &= (-1) \cdot (-201,00) + (-1,5) \cdot 0 + 1 \cdot (-393,51) + 2 \cdot (-242,81) = \\ &= -676,13 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Чтобы получить уравнение температурной зависимости теплового эффекта реакции, нужно вначале получить температурную зависимость мольной стандартной изобарной теплоемкости реакции $\Delta_r c_p^\circ = f(T)$.

Рассчитываем суммы по коэффициентам температурного ряда стандартных мольных изобарных теплоемкостей веществ k участников реакции.

$$\Delta_r a = \sum_k \nu_k a_k = (-1) \cdot 15,28 + (-1,5) \cdot 31,36 + 44,14 + 2 \cdot 30 = 41,67 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\begin{aligned} \Delta_r b &= \sum_k \nu_k b_k = (-1) \cdot 105,2 \cdot 10^{-3} + (-1,5) \cdot 3,39 \cdot 10^{-3} + 9,04 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10,71 \cdot 10^{-3} = \\ &= -0,0798 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^2); \end{aligned}$$

$$\Delta_r c = \sum_k \nu_k c_k = (-1) \cdot (-31,04 \cdot 10^{-6}) + (-1,5) \cdot 0 + 0 + 2 \cdot 0 = 3,104 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^3);$$

$$\begin{aligned} \Delta_r c' &= \sum_k \nu_k c'_k = (-1) \cdot 0 + (-1,5) \cdot (-3,77) \cdot 10^5 + (-8,54 \cdot 10^5) + 2 \cdot 0,33 \cdot 10^5 = \\ &= -2,225 \cdot 10^5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^2). \end{aligned}$$

Зависимость стандартной мольной изобарной теплоемкости реакции от температуры имеет вид:

$$\Delta_r c_p^\circ = 41,67 - 0,0798T + 3,104 \cdot 10^{-5} T^2 - 2,225 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Воспользуемся уравнением Кирхгофа и найдем зависимость теплового эффекта от температуры:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r h^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p^\circ.$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\Delta_r h_{(T)}^\circ = \Delta_r h_{(298)}^\circ + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2}) dT;$$

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{сг}} = \Delta_r h_{(298)}^{\text{сг}} + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

При подстановке в эту формулу числовых значений получаем

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{сг}} = -676\,130 + 41,67(T - 298) + 0,5 \cdot (-0,0798)(T^2 - 298^2) +$$

$$+ 0,333 \cdot 3,104 \cdot 10^{-5}(T^3 - 298^3) - (-2,225 \cdot 10^5)(1/T - 1/298).$$

Преобразование последнего уравнения позволяет получить выражение зависимости мольного стандартного теплового эффекта реакции от температуры:

$$\Delta_r h_{(T)}^{\text{сг}} = -685\,914 + 41,67T - 0,0399T^2 + 1,034 \cdot 10^{-5}T^3 + 2,225 \cdot 10^5 1/T.$$

Если теперь в уравнение зависимости подставить значения температуры, то можно вычислить мольные стандартные тепловые эффекты реакции при разных температурах указанного температурного интервала. Затем можно получить графическую зависимость мольного стандартного теплового эффекта реакции от температуры (см. рисунок).

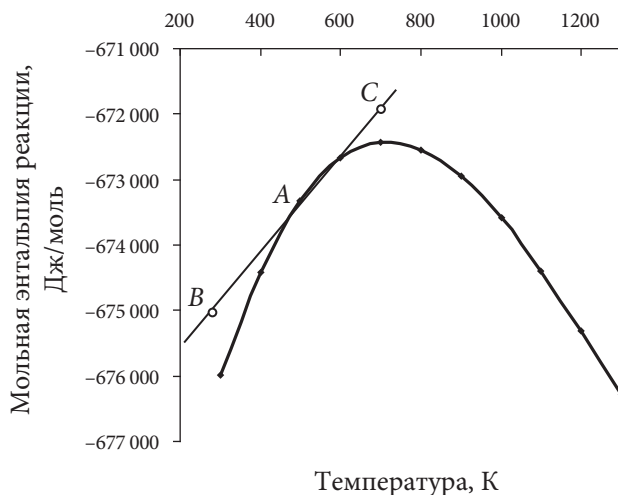
Для графического определения изобарной мольной теплоемкости реакции находим на кривой зависимости точку, соответствующую температуре 500 К (точка А), и проводим в этой точке касательную к линии зависимости стандартной мольной энтальпии реакции от температуры: линия ВС. Определяем координаты двух удаленных друг от друга точек, лежащих на касательной.

Точка В имеет координаты:

$$\Delta_r h_{(B)}^\circ = -675\,000 \text{ Дж/моль}; T_{(B)} = 320 \text{ К}.$$

Точка С имеет координаты:

$$\Delta_r h_{(C)}^\circ = -672\,100 \text{ Дж/моль}; T_{(C)} = 660 \text{ К}.$$



Производим расчет углового коэффициента касательной. Он численно равен тангенсу угла наклона к положительной оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta_r h_{(B)}^{\circ} - \Delta_r h_{(C)}^{\circ}}{T_{(B)} - T_{(C)}} = \frac{-675\,000 - (-672\,100)}{320 - 660} = 8,53.$$

Угловой коэффициент является размерной величиной, его размерность Дж/(моль · К).

Угловой коэффициент касательной, проведенной к зависимости стандартной мольной энтальпии реакции от температуры, равен частной производной

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial \Delta_r h^{\circ}}{\partial T} \right)_p, \text{ а это по определению стандартная мольная изобарная}$$

теплоемкость реакции. Следовательно, определенная графическим способом стандартная мольная изобарная теплоемкость реакции равна:

$$\Delta_r c_p^{\circ} = \left(\frac{\partial \Delta_r h^{\circ}}{\partial T} \right)_p = 8,53 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Расчетным способом вычислим стандартную мольную изобарную теплоемкость реакции по выведенному ранее уравнению температурной зависимости:

$$\begin{aligned} \Delta_r c_p^{\circ} &= 41,67 - 0,0798 \cdot 500 + 3,104 \cdot 10^{-5} \cdot 500^2 - 2,225 \cdot 10^{-5} \cdot 500^{-2} = \\ &= 8,64 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Сравнение показывает, что определенные графическим и расчетным способами стандартные мольные изобарные теплоемкости реакции практически совпадают.

Пример 2. При $T = 1000$ К и $p = 1$ атм протекает реакция термической диссоциации $\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$, причем исходное вещество пропан к моменту установления равновесия продиссоциировало на 86,8 %. Определите значение константы равновесия при этой температуре.

Решение

Обозначим участников реакции символично: $\text{C}_3\text{H}_8 — A$; $\text{H}_2 — B$; $\text{C}_3\text{H}_6 — C$.

Закон химического равновесия реакции будет иметь вид:

$$K_r^p = \frac{p_B p_C}{p_A [p]}.$$

В этом уравнении три неизвестные величины парциального давления, которые определяются по формуле $p_k = pN_k$. Заменив в законе химического равновесия парциальные давления на произведения общего давления в системе на мольные доли, получим

$$K_r^p = \frac{pN_B N_C}{[p]N_A}.$$

Все эти три мольные доли в момент равновесия $N_k^{\text{равн}}$ нам неизвестны, но мы можем их выразить через одну переменную — через степень термической диссоциации.

Данные для составления закона равновесия

Характеристики	Компонент		
	A	B	C
$n_{k,0}$, моль	n_0	0	0
$n_k^{\text{равн}}$, моль	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$
$\sum_k n_k$, моль	$n_0 + n_0\alpha$		
$N_k^{\text{равн}}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$

Теперь закон химического равновесия имеет следующий вид:

$$K_r^p = \frac{p \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)}{[p] \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right)} = \frac{p}{[p]} \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)};$$

$$K_r^p = \frac{1}{[p]} \frac{0,868^2}{(1 - 0,868^2)} = 3,05, \quad [p] = 1 \text{ атм.}$$

Пример 3. Представим, что константа равновесия реакции $A = 2B + C$, протекающей в газовой среде при температуре T и давлении 1 атм, равна K_r^p .

Найдите равновесный состав системы.

Решение

Обозначим число молей исходного, термически разлагающегося вещества A через n_0 . Известно, что глубина химической реакции связана со степенью термической диссоциации соотношением $\xi = n_0 \alpha$.

Характеристики	Компонент		
	A	B	C
$n_{k,0}$, моль	n_0	0	0
$n_k^{\text{равн}}$, моль	$n_0(1 - \alpha)$	$2n_0\alpha$	$n_0\alpha$
$\sum_k n_k$, моль	$n_0(1 - \alpha) + 2n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1 + 2\alpha)$		
$N_k^{\text{равн}}$	$\frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + 2\alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + 2\alpha}$

Для любого участника реакции k балансовое соотношение можно записать через степень термической диссоциации $n_k = n_{k,0} + \nu_k n_0 \alpha$.

Следует обратить внимание на то, что при правильной записи балансовых соотношений введенное нами число молей исходного вещества n_0 должно сократиться.

Закон химического равновесия рассматриваемой реакции имеет вид:

$$K_r^p = \frac{p_B^2 p_C}{p_A [p]^2} = \left(\frac{p}{[p]} \right)^2 \frac{N_B^2 N_C}{N_A}.$$

Уравнение для расчета степени термической диссоциации, а затем и состава равновесной смеси будет следующим:

$$K_r^p = \left(\frac{p}{[p]} \right)^2 \frac{4\alpha^3}{(1 - \alpha)(1 + 2\alpha)^2}.$$

Решив это уравнение, мы определим состав равновесной системы.

3.2. Электронная лабораторная работа

«Решение прямой и обратной задачи химического равновесия с использованием справочных данных»

Цели работы:

- изучить метод решения обратной задачи химического равновесия для газовой реакции без проведения эксперимента;
- получить навыки работы с таблицами термодинамических данных;
- научиться вычислять равновесную степень термической диссоциации;
- приобрести навыки проведения анализа полученных результатов.

Рекомендации по выполнению работы

Для реализации поставленных целей нужно аккуратно выполнять указания, которые даны в программе лабораторной работы, обращая внимание на размерность величин и на степени коэффициентов температурного ряда. Одной из причин возникающих ошибок является невнимательность, в частности, подстановка значений мольной энтальпии образования веществ в кДж, когда в таблице указаны Дж, или наоборот.

Другой причиной ошибок является некорректное считывание степени у коэффициентов температурного ряда. Следует помнить, что если в шапке таблицы указано, например, $b \cdot 10^3 = 508$, то значение коэффициента b , которое нужно подставить в расчетную таблицу, будет равно 0,508.

И наконец, можно ошибиться в знаке стехиометрического числа, забыв, что для исходных веществ принято использовать стехиометрический коэффициент с минусом. Перед выполнением работы нужно решить задачу, которая размещена в электронном курсе в каждом варианте учебного задания к лабораторной работе.

Пример учебного задания

1. Решите задачу

В газовой системе при температуре 900 К и давлении 1 атм протекает реакция $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$. Стандартная мольная энтальпия реакции при этой температуре равна $-129,59$ кДж/моль, а стандартная мольная энтропия реакции равна $-139,08$ Дж/(моль · К). Найдите максимально возможный выход пропана при этой температуре.

2. Выполните лабораторную работу

1. Определите величины энергии Гиббса реакции разложения гексана $C_6H_{14} = C_6H_{10 \text{ цикл}} + 2H_2$ по справочным данным в диапазоне температур 700–900 К, используя метод Темкина — Шварцмана.

2. Вычислите степень термической диссоциации гексана при $T = 800$ К и $p = 1$ атм.

3. Ответьте на вопросы: как влияет на величину степени термической диссоциации 1) увеличение температуры; 2) увеличение давления; 3) введение в систему постороннего газа.

Алгоритм выполнения лабораторной работы

Заполните таблицу программы справочными данными. Таблица имеет следующий вид:

Вещество	v_k	$\Delta h_{k, \text{обр}(298)}^{\text{CT}}$, кДж/моль	$s_k^{\text{CT}(298)}$, Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $c_{p,k}^{\text{CT}}(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + c'_k T^{-2}$			
				a	b	c	c'

В нижней строке таблицы появятся характеристики всей реакции:

- стандартная мольная энтальпия реакции при 298 К, $\Delta_r h_{(298)}^{\circ}$;
- стандартная мольная энтропия реакции при 298 К, $\Delta_r s_{(298)}^{\circ}$;
- суммы коэффициентов температурного ряда теплоемкостей компонентов реакции с учетом их стехиометрических чисел: $\Delta_r a$; $\Delta_r b$; $\Delta_r c$; $\Delta_r c'$.

Вся эта информация необходима для вычисления мольной энергии Гиббса по методу Темкина — Шварцмана. Студенту нужно просто ввести в соответствующие ячейки программы температуры, при которых необходимо вычислить константы равновесия, и программа вычислит эти константы по формулам:

$$\Delta_r g^{\text{CT}}(T) = \Delta_r h_{298}^{\text{CT}} - T \Delta_r s_{298}^{\text{CT}} - T \left[\Delta_r a M_o + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c M_2 + \Delta_r c' M_{-2} \right];$$

$$K_r^p = \exp \left(- \frac{\Delta_r g^{\text{CT}}}{RT} \right).$$

Значения коэффициентов в методе Темкина — Шварцмана в программе вычисляются для любого значения температуры по формулам:

$$\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 = M_o;$$

$$\frac{T}{2} - 298 + \frac{298^2}{2T} = M_1;$$

$$\frac{T^2}{6} - \frac{298^2}{2} + \frac{298^3}{3T} = M_2;$$

$$\frac{1}{2T} + \frac{1}{2 \cdot 298^2} - \frac{1}{298T} = M_{-2}.$$

Располагая значениями констант равновесия при разных температурах, во второй части лабораторной работы нужно найти величину степени диссоциации реагента и вычислить равновесный состав (т.е. равновесные мольные доли компонентов) при указанной в задании температуре. Для этого нужно записать закон химического равновесия, балансовые соотношения для всех участников реакции, их мольные доли. Все эти расчеты студент делает самостоятельно, без использования программы. Затем нужно проанализировать выражения для вычисления степени диссоциации и ответить на поставленные в задании к лабораторной работе вопросы.

Критерии получения положительной оценки за лабораторную работу:

- правильное введение справочных данных;
- корректное определение константы химического равновесия;
- правильное составление закона химического равновесия;
- корректное вычисление степени термической диссоциации;
- подробные и верные ответы на вопросы в отчете по лабораторной работе.

4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

4.1. Теоретические основы

4.1.1. Равновесие жидкость — пар

По разделу «Фазовые равновесия» предлагаются две лабораторные работы. Они касаются построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Первая из них описывает парожидкостное равновесие, вторая — равновесие в системе жидкость — твердое вещество.

Общие условия фазового равновесия в бинарной системе можно представить в виде следующих равенств:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)},$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(f)},$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)},$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(f)}.$$

Рассмотрим особенности парожидкостного равновесия. Хорошо известен экспериментально найденный закон Рауля: *парциальное давление пара компонента над раствором пропорционально мольной доле его в жидкой фазе*.

Принято смеси, поведение которых подчиняется этому закону при всех концентрациях компонентов 1 и 2, называть идеальными растворами.

Запишем математическое выражение этого закона:

$$p_k = p_k^{\circ} N_k^*.$$

Если графически изобразить зависимости, вытекающие из закона Рауля, то получим прямые линии, характеризующие зависимость давления пара любого компонента раствора и общего давления от мольной доли одного из компонентов (рис. 4.1):

$$p = p_1 + p_2 = p_1^{\circ}(1 - N_2^*) + p_2^{\circ} N_2^* = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ}) N_2^*.$$

Можно записать закон Рауля и для реальных растворов:

$$p_k = p_k^o a_k^{\text{ж}} = p_k^o N_k^{\text{ж}} \gamma_k^{\text{ж}};$$

$$p_k^{\text{реал}} = p_k^{\text{ид}} \gamma_k^{\text{ж}}.$$

Коэффициент активности — это функция концентрации, значит, зависимость парциальных давлений всех компонентов от мольной доли не будет линейной. Естественно, что и общее давление пара в случае реального раствора тоже не будет линейным.

Имеются отрицательные и положительные отклонения от закона Рауля (рис. 4.2). В случае, когда парциальное давление компонента раствора над реальным раствором оказывается больше, чем парциальное давление над идеальным раствором аналогичного состава ($p_k^{\text{реал}} > p_k^{\text{ид}}$), то отклонения принято называть положительными. Если наблюдается противоположная зависимость ($p_k^{\text{реал}} < p_k^{\text{ид}}$), то отклонения называют отрицательными.

Считается, что если взаимодействие между разнородными молекулами слабее, чем между однородными, то будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля ($\text{CCl}_4\text{--C}_6\text{H}_6$; $\text{CCl}_4\text{--CHCl}_3$; $\text{H}_2\text{O--CH}_3\text{OH}$). В противо-

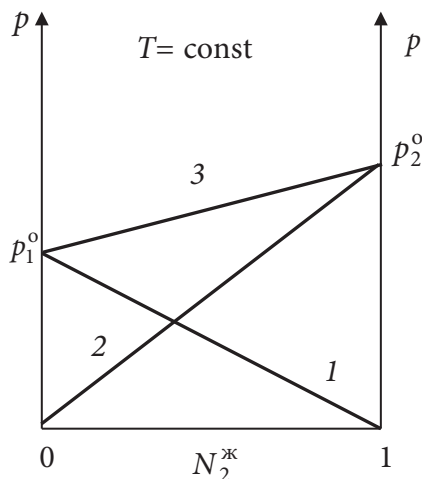


Рис. 4.1. Зависимость парциальных и общего давлений от состава раствора:

линия 1: $p_1 = p_1^o N_1^{\text{ж}} = p_1^o (1 - N_2^{\text{ж}})$;

линия 2: $p_2 = p_2^o N_2^{\text{ж}}$;

линия 3: $p = p_1 + p_2 = p_1^o + (p_2^o - p_1^o) N_2^{\text{ж}}$

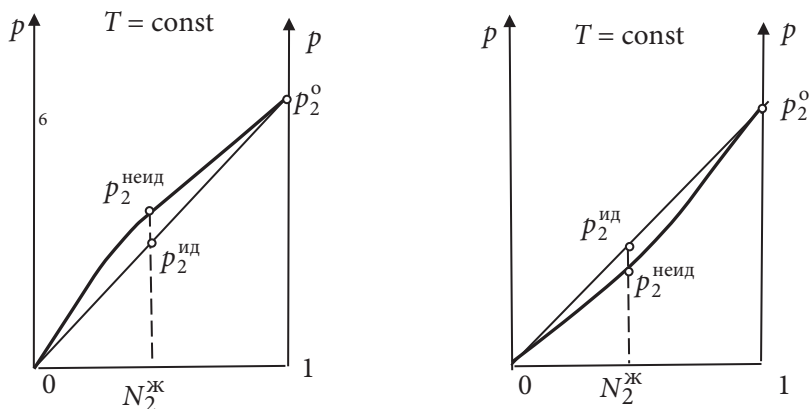


Рис. 4.2. Незначительные отклонения от закона Рауля

положном случае будут наблюдаться отрицательные отклонения ($\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$; $\text{CHCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6$; $\text{CHCl}_3-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$).

Также принято подразделять отклонения на незначительные и значительные. Знак и величина отклонения в поведении реального раствора определяются природой растворителя, а также природой растворенного вещества. Здесь имеют место как физические, так и химические причины, т. е. наличие в реальном растворе дипольного взаимодействия, наблюдаемая поляризация, возможное образование водородных связей, явления ассоциации, диссоциации и т. д.

Зависимость давления (и парциального для каждого компонента, и общего) от мольной доли одного из компонентов в жидкой фазе при значительных отклонениях от закона Рауля представлена на рис. 4.3.

Если учитывать все переменные, от которых зависят свойства системы и которые нужно отразить на диаграмме состояния, то такая диаграмма должна быть объемной. Однако часто просто фиксируют одну переменную, и тогда можно получить плоскую диаграмму состояния. Принято вариантность бинарной системы уменьшать на единицу, с учетом проведения опытов при построении диаграммы либо при постоянном давлении (ω_p), либо при постоянной температуре (ω_T). Тогда вариантность системы находится по формулам:

$$\omega_p = k - f + 1,$$

$$\omega_T = k - f + 1.$$

Отсюда следует, что для парожидкостного равновесия существуют два вида диаграмм: первая показывает области устойчивости фаз при переменных давлении и составе, вторая — при переменных температуре и составе. Именно второй тип диаграмм носит название диаграмм кипения. Как уже было упомянуто ранее, такие диаграммы можно построить по экспериментально полученным значениям составов жидкости и пара при разных температурах. Далее будет рассмотрен иной способ построения диаграмм кипения по диаграммам «давление — состав».

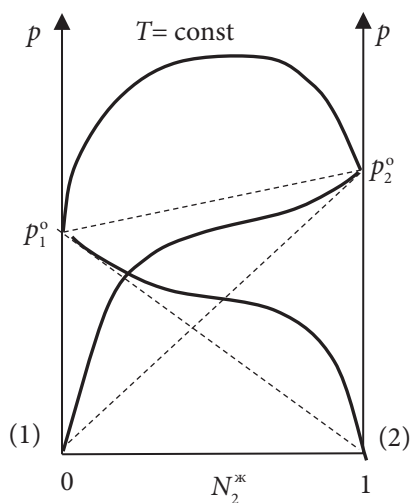


Рис. 4.3. Значительные отклонения от закона Рауля в системе сероуглерод (1) — ацетон (2)

Изображенную на рис. 4.4. диаграмму называют диаграммой «давление — состав». Линия $p_1^o h f b p_2^o$ называется линией жидкости, потому что именно по ней можно определить состав жидкой фазы. По линии $p_1^o g e c p_2^o$ можно определить состав пара. Точки на диаграмме выше линии жидкости отвечают состоянию системы, в котором стабильна жидкость. Точки ниже линии пара характеризуют состояние системы, в котором стабилен пар. Точки между этими двумя линиями попадают в область, в которой жидкость и пар находятся в равновесии.

Что будет происходить в системе, характеризуемой точкой a при понижении давления? При уменьшении давления до точки b система будет оставаться однофазной (жидкость). Естественно, состав жидкости не изменяется.

В точке b система станет двухфазной: жидкость и пар, состав которого соответствует точке c . Если дальше снизить давление до давления точки d , то состав жидкости при этом будет соответствовать точке e , состав пара, равновесного с жидкостью, — точке f . Если и далее понижать давление, то вся жидкость испарится (точка g). Состав последних капель этой жидкости будет соответствовать точке h , а далее, когда давление будет понижаться, в системе останется только пар.

Изотермические диаграммы, или диаграммы «давление — состав», бывают разных типов. Изображенная на рис. 4.4 изотермическая диаграмма показывает идеальное поведение жидкого раствора (линия жидкости является прямой линией). В случае реальных жидких растворов (рис. 4.5) на диаграммах «давление — состав» линии жидкости не будут прямыми линиями.

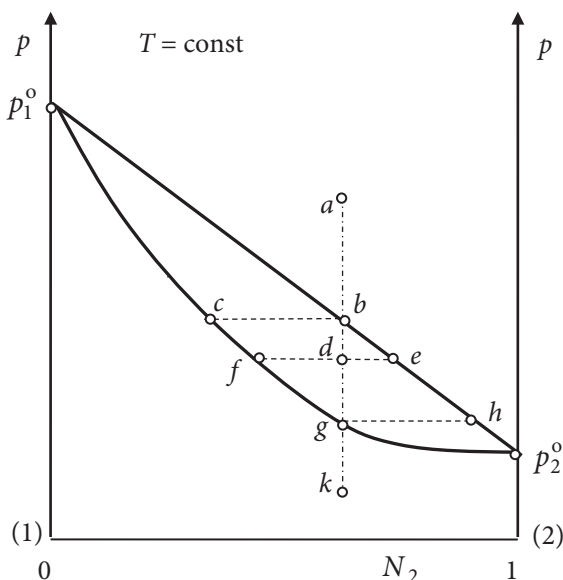


Рис. 4.4. Изотермическая фазовая диаграмма системы, подчиняющейся закону Рауля

На рис. 4.5 нанесена пунктиром линия жидкости, которая наблюдается в идеальном растворе. Рисунок 4.5, *а* характеризует систему, в которой для жидкого раствора имеются незначительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а рис. 4.5, *б* — систему, в которой есть незначительные положительные отклонения. На этих диаграммах линии жидкости обозначены $p_1^o a p_2^o$, а линии пара — $p_1^o b p_2^o$.

Для описания парожидкостных равновесий кроме рассмотренных изотермических диаграмм довольно широко применяются диаграммы кипения. Эти

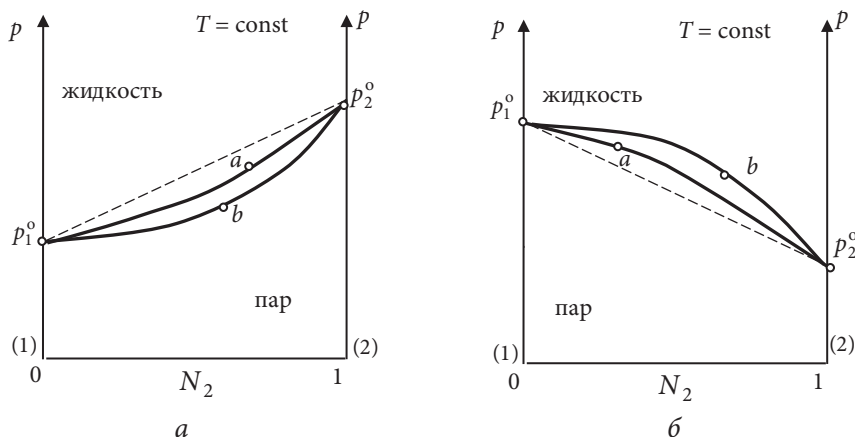


Рис. 4.5. Изотермические диаграммы с незначительными отклонениями свойств жидкой фазы от закона Рауля:
а — отрицательные отклонения; *б* — положительные отклонения

диаграммы часто получают опытным путем, но их можно построить по изотермическим диаграммам. На рис. 4.6 показан этот метод. Смысл используемого метода построения в том, что для исследуемой системы экспериментально получают несколько изотермических диаграмм при разных температурах, например, T_1, T_2, T_3 . Далее задают то давление, при котором потом будут строить изобарическую диаграмму. И в каждой изотермической диаграмме определяют составы жидкой и паровой фаз при этом давлении [2, с. 170].

На рис. 4.6 давление обозначено p , все изотермические диаграммы нанесены на одну координатную плоскость. Можно анализировать диаграммы и порознь. При давлении p , согласно анализу диаграмм, составы жидкой фазы соответствуют точкам a_1, a_2, a_3 , составы пара — точкам b_1, b_2, b_3 при температурах T_1, T_2, T_3 . На рис. 4.6, *б* по этим данным построена диаграмма кипения (расположена справа). Понятно, что для построения диаграммы были также использованы справочные данные о значениях температур кипения чистых компонентов при том давлении, при котором построена вся диаграмма.

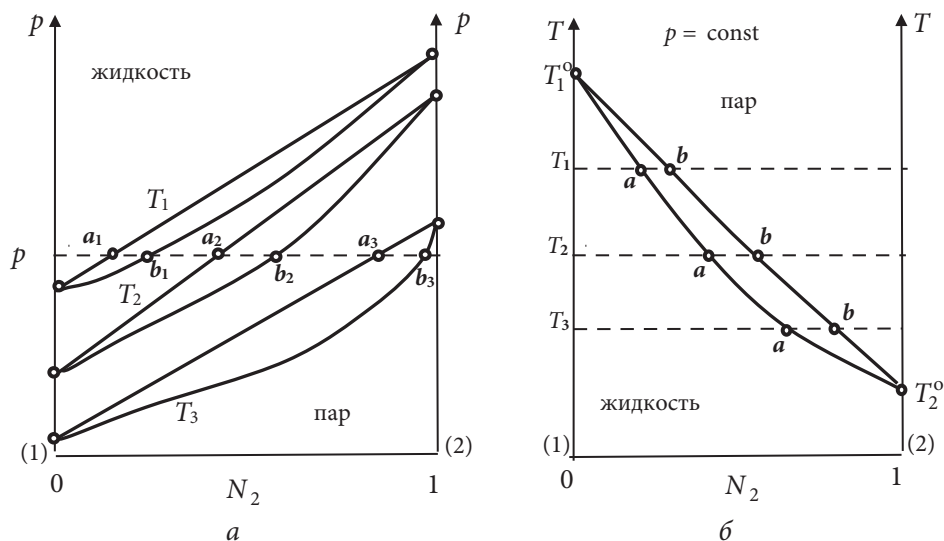


Рис. 4.6. Построение изобарических диаграмм по серии изотермических диаграмм: a — изотермические диаграммы; b — диаграмма кипения

Рассмотрим, какие области наблюдаются на диаграммах кипения. На рис. 4.7 показана диаграмма кипения такой системы, в которой у первого компонента более низкая температура кипения. В этом случае говорят, что первый компонент является более летучим, чем второй. Линия пара — это линия $T_1^o a T_2^o$. Выше линии пара находится область пара. Линия жидкости — это линия $T_1^o b T_2^o$. Ниже этой линии на диаграмме находится область жидкости. Между этими линиями располагается двухфазная область: тут одновременно присутствует и пар и жидкость. Составы фаз определяются по точкам пересечения ноды с линиями жидкости и пара.

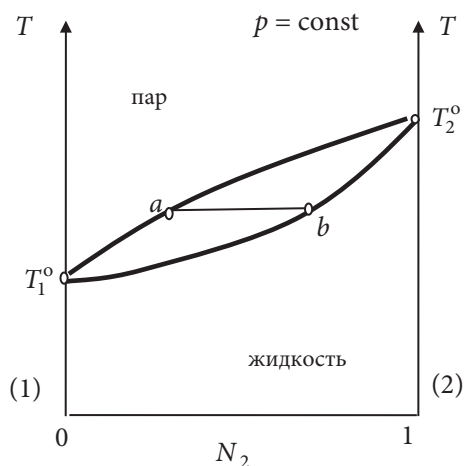


Рис. 4.7. Диаграмма кипения

4.1.2. Пример анализа диаграммы кипения

Обычно в лабораторной работе дается задание провести анализ полученной диаграммы кипения. Часто этот анализ вызывает затруднения. Проведем анализ рассматриваемой диаграммы кипения (рис. 4.8), более подробно освещая следующие моменты:

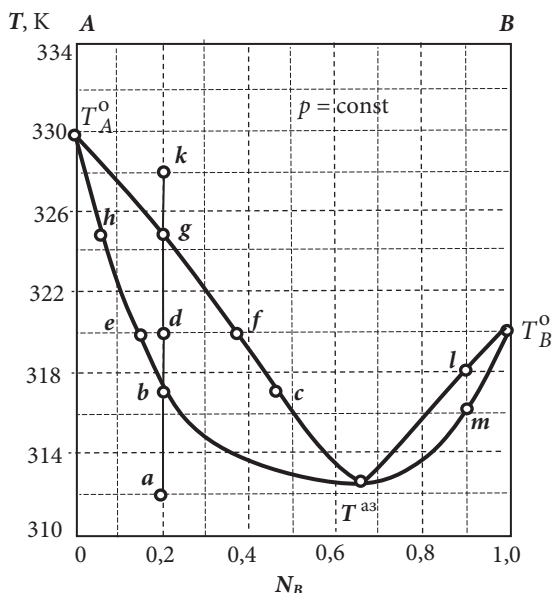


Рис. 4.8. Диаграмма кипения при $p = 1$ атм системы ацетон (компонент A) — сероуглерод (компонент B)

- 1) фазовое состояние отдельных областей диаграммы;
- 2) что происходит в системе при нагреве ее от исходного состава, например, характеризуемого точкой a при температуре 312 K, до достижения температуры 328 K;
- 3) чему равна молярная масса рассматриваемой системы, а также общее количество молей в системе состава точки a , если масса системы равна 1 кг;
- 4) чему равны массы компонентов разных фаз (жидкой и парообразной) в этой системе массой 1 кг в точке d и как их определить.

Назовем линии на диаграмме кипения: $T_A^o g f c T^{az} l T_B^o$ — это кривая зависимости выраженного в молярных долях состава пара от температуры; $T_A^o h e b T^{az} m T_B^o$ — это зависимость состава жидкой фазы от температуры.

Имеются гомогенные области: пар — область I, жидкость — область III. Гетерогенная область одна (область II) — это жидкость и пар. К особым точкам диаграммы относятся: T_A^o, T_B^o — температуры кипения компонентов A и B в чистом виде, а также температура кипения азеотропной смеси T^{az} , согласно диаграмме, ее состав соответствует $N_B = 0,66$.

При повышении температуры системы от a до b она представляет собой жидкость, содержащую оба компонента — и A, и B. При температуре 317 K, т. е. в точке b , начинается процесс кипения. В этот момент кипящая жидкость состава точки b равновесна с паром. Но состав пара не совпадает с составом жидкости, а соответствует составу точки c : $N_B^p = 0,45$.

Если сравнивать жидкость и пар по составу при одной температуре, то пар содержит больше сероуглерода (компонент B), а жидкость, соответственно, меньше. На диаграмме видно, что температура кипения у жидкости изменяется от температуры точки b до температуры точки h , или от 317 до 324,8 К. Именно при 324,8 К исчезнет последняя капля жидкой фазы. Состав этой капли будет такой же, как в точке h , при этом состав пара, находящегося при той же температуре, что и жидкость, будет таким же, как в точке g . Выше этой точки g система снова гомогенна — это пар.

Точка a имеет следующие характеристики: температура 312 К, мольная доля сероуглерода $N_B = 0,2$. В точке a система имеет следующую мольную массу:

$$M = M_A N_A + M_B N_B = 0,8 \cdot 0,058 + 0,2 \cdot 0,076 = 0,0616 \text{ кг/моль.}$$

Зная общую массу и мольную массу, определим общее число молей: $n = m/M = 1/0,0616 = 16,234$ моль.

Количество каждого компонента равно: $n_A = N_A n$ и $n_B = N_B n$.

$$n_A = 0,8 \cdot 16,234 = 12,987 \text{ моль; } n_B = 0,2 \cdot 16,234 = 3,247 \text{ моль.}$$

В точке d система состоит из жидкой фазы и равновесного с ней пара. Состав жидкой фазы — это точка e , а состав пара — точка f . Определим характеристики точки d : $N_B = 0,2$; $N_B^{\text{II}} = 0,37$; $N_B^{\text{I}} = 0,15$.

Применим правило рычага для определения относительных количеств сосуществующих в двухфазной системе фаз:

$$\frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{N_B - N_B^{\text{I}}}{N_B^{\text{II}} - N_B} = \frac{0,2 - 0,15}{0,37 - 0,2} = 0,294.$$

Известно, что общее число молей равно: $n^{\text{I}} + n^{\text{II}} = n = 16,234$ моль. Решая систему, получаем: $n^{\text{I}} = 12,545$ моль; $n^{\text{II}} = 3,688$ моль. Это общее число молей в разных фазах. Найдём теперь число молей компонента A и компонента B в этих фазах.

По диаграмме состав жидкости соответствует точке e , т. е.:

$$N_B^{\text{I}} = 0,15; \quad N_A^{\text{I}} = 1 - N_B^{\text{I}} = 0,85;$$

$$n_B^{\text{I}} = n^{\text{I}} N_B^{\text{I}} = 12,545 \cdot 0,15 = 1,882 \text{ моль;}$$

$$m_B^{\text{I}} = n_B^{\text{I}} M_B = 1,882 \cdot 0,076 = 0,143 \text{ кг;}$$

$$n_A^{\text{I}} = n^{\text{I}} N_A^{\text{I}} = 12,545 \cdot 0,85 = 10,663 \text{ моль;}$$

$$m_A^{\text{I}} = n_A^{\text{I}} M_A = 10,663 \cdot 0,058 = 0,618 \text{ кг.}$$

Состав паровой фазы согласно диаграмме можно определить по точке f :

$$N_B^n = 0,37; N_A^n = 1 - N_B^n = 0,63;$$

$$n_B^n = n^n N_B^n = 3,688 \cdot 0,37 = 1,364 \text{ моль};$$

$$m_B^n = n_B^n M_B = 1,364 \cdot 0,076 = 0,104 \text{ кг};$$

$$n_A^n = n^n N_A^n = 3,688 \cdot 0,63 = 2,324 \text{ моль};$$

$$m_A^n = n_A^n M_A = 2,325 \cdot 0,058 = 0,135 \text{ кг}.$$

4.1.3. Равновесие жидкость — твердое вещество

Плавление — это такое фазовое превращение, при котором твердая и жидкая фазы находятся в равновесии. Диаграмма плавкости — это графическое изображение, которое показывает в зависимости от концентраций и температур (при постоянном давлении) диапазон равновесного существования различных фаз. Мы будем рассматривать диаграммы плавкости в двухкомпонентных системах, поэтому на оси абсцисс будет указана концентрация в шкале мольных или массовых долей, а на оси ординат температура.

Причем при рассмотрении будем обозначать один компонент в общем виде A , а второй — B . Построение диаграмм плавкости в этой лабораторной работе основано на анализе *кривых охлаждения*. Кривая охлаждения — это зависимость температуры охлаждения системы от времени. Известно, что кривые охлаждения отличаются от состава системы.

Диаграмма плавкости — это графическое изображение в координатах «температура (ордината) — состав (абсцисса)». Каждую диаграмму плавкости строят при определенном постоянном давлении. Температура выражается в градусах Цельсия или Кельвина. Понятие «состав раствора» означает концентрацию раствора, выраженную в мольных или массовых долях одного из компонентов раствора. Обозначим компоненты, образующие систему, как A и B . В бинарной системе, как известно, концентрации компонентов связаны между собой: $N_A + N_B = 1$, и хотя числа на оси абсцисс указывают содержание какого-либо одного компонента (чаще всего B), нетрудно определить и другую мольную долю. Диаграммы плавкости обычно изображаются с двумя вертикальными осями.

Вверху диаграммы будет область расплава, которая содержит оба компонента. Фактически это раствор A и B при высокой температуре. На левой оси показаны характеристики, соответствующие мольной доле B , равной $N_B = 0$, т. е. чистому веществу A . Эта ось показывает температуру кристаллизации чисто-

го вещества *A*. Значит, на правой оси отложена температура кристаллизации чистого вещества *B*.

Диаграмма разбита на области, соответствующие равновесному существованию определенных фаз или их сочетаний. Обозначение фаз обычно указывается в соответствующей области диаграммы или в подписи к рисунку.

Исторически по этому разделу физической химии сложился свой тезаурус. Нодой на диаграммах состояния называют прямые, пересекающие двухфазные области диаграммы, проведенные параллельно оси концентраций, по сути, это изотермы. Перпендикуляр, опущенный на ось концентраций, называется вертикалью состава. Он позволяет определить состав в любой точке диаграммы.

Зависимость температуры начала кристаллизации от состава расплава называется линией ликвидуса (от лат. *liquor* — жидкость). Линия ликвидуса — это линия, выше которой на диаграмме плавкости существует только жидкая фаза, а кроме того, это зависимость температуры равновесной системы от состава жидкой фазы, т. е. $T = f(N_B^*)$.

Линии солидуса — это линии, ниже которых на диаграмме жидкая фаза существовать не может (первое определение). Иногда линию солидуса называют линией, показывающей зависимость состава твердой фазы от температуры равновесной системы (второе определение). В случае, когда в системе образуются твердые растворы, такое определение совпадает с приведенным ранее. Однако если в системах вещества нерастворимы в твердом виде, линия состава твердой фазы будет совпадать с осью ординат. Линия, ниже которой в системе не может быть жидкости, пройдет через эвтектическую точку. Тут два определения линии солидуса не совпадают. По уравнению Шредера для случая кристаллизации из идеального раствора чистого растворителя можно вывести уравнение линии ликвидуса:

$$\ln N_1^* = \frac{\Delta h_1^{\text{о, пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Здесь N_1^* — мольная доля растворителя в жидком растворе; $\Delta h_1^{\text{о, пл}}$ — мольная стандартная энтальпия плавления чистого растворителя; $T_1^{\text{о}}$ — температура кристаллизации чистого растворителя; T — температура начала кристаллизации раствора.

Лабораторная работа на эту тему исследует такую диаграмму плавкости, в которой компоненты системы растворимы в жидкой форме и полностью нерастворимы в твердой форме. Это довольно распространенный тип диаграмм плавкости. Такие диаграммы также можно назвать диаграммами плавкости с простой эвтектикой. В левой части диаграммы около оси концентрация вещества *A* гораздо больше, чем концентрация вещества *B*, это означает, что именно

вещество A будет в той части диаграммы растворителем. Уравнение Шредера для левой части диаграммы:

$$\ln N_A^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_A^{\text{о, пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right);$$

$$\ln(1 - N_B^{\text{ж}}) = \frac{\Delta h_A^{\text{о, пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_A^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right).$$

Выражая зависимость $T = f(N_B^{\text{ж}})$, получаем уравнение для левой ветви линии ликвидуса:

$$T = \frac{T_A^{\text{о, кр}} \Delta h_A^{\text{о, пл}}}{\Delta h_A^{\text{о, пл}} - RT_A^{\text{о, кр}} \ln N_A^{\text{ж}}} = \frac{T_A^{\text{о, кр}} \Delta h_A^{\text{о, пл}}}{\Delta h_A^{\text{о, пл}} - RT_A^{\text{о, кр}} \ln(1 - N_B^{\text{ж}})}.$$

В правой части диаграммы компонент B — растворитель. Уравнение Шредера для правой части диаграммы:

$$\ln N_B^{\text{ж}} = \frac{\Delta h_B^{\text{о, пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_B^{\text{о}}} - \frac{1}{T} \right);$$

$$T = \frac{T_B^{\text{о, кр}} \Delta h_B^{\text{о, пл}}}{\Delta h_B^{\text{о, пл}} - RT_B^{\text{о, кр}} \ln N_B^{\text{ж}}}.$$

Мы получили правую ветвь линии ликвидуса: $T = f(N_B^{\text{ж}})$.

Эти линии будут пересекаться в одной точке. Точка пересечения двух ветвей линий ликвидуса называется точкой *эвтектики*. Она показывает температуру и состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами двух чистых веществ. Расплав, соответствующий точке E , называется эвтектическим, а температура называется температурой эвтектики. Горизонталь, проходящая через точку эвтектики, — это эвтектическая горизонталь.

Графическое изображение обеих ветвей ликвидуса и эвтектической горизонтали дает диаграмму плавкости (рис. 4.9).

Как известно, каждая область диаграммы плавкости показывает на то, что в этой области находится в равновесии: существует одновременно при данных температуре и составе. Естественно, что при высоких температурах жидкая фаза будет располагаться вверху диаграммы. Причем по осям (до температуры кристаллизации чистых веществ A и B) это будут жидкие вещества A и B , а внутри диаграммы — расплав L_{AB} . Состав жидкого расплава находится следующим образом: опускаем вертикаль к оси концентраций и определяем мольную долю компонента B . Если необходимо определить значение мольной доли компонента A , то используем соотношение $N_A = 1 - N_B$.

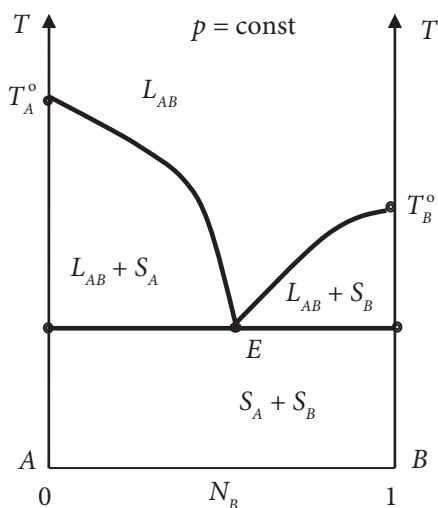


Рис. 4.9. Диаграммы с простой эвтектикой:

T_A^o, T_B^o — температуры кристаллизации чистых веществ A и B ; E — точка эвтектики;
 L_{AB} — область жидкого раствора (расплава) веществ A и B ; S_A — кристаллы вещества A ; S_B — кристаллы вещества B ; $L_{AB} + S_A$ — область, включающая в себя жидкий раствор и кристаллы вещества A ; $L_{AB} + S_B$ — область, включающая в себя жидкий раствор и кристаллы вещества B ; $S_A + S_B$ — область, включающая кристаллы вещества A и кристаллы вещества B

Внизу диаграммы при температурах, когда в системе жидкости нет, будет механическая смесь кристаллов A и кристаллов B .

Между этими двумя областями будут переходные области, в которых может находиться и жидкий раствор, содержащий оба компонента, и кристаллы чистого вещества. Это могут быть кристаллы A (в части диаграммы, примыкающей к оси чистого вещества A) и кристаллы B (в другой части, примыкающей к оси чистого вещества B).

В этом случае определить составы фаз опусканием перпендикуляра на ось концентраций нельзя. Рассмотрим, как определить состав фаз, находящихся в равновесии в двухфазной области. Возьмем, например, реальную систему кадмий (компонент A) — висмут (компонент B) (рис. 4.10). Через точку, в которой хотим определить состав (на рис. 4.10 это точка a), проводим ноду bc до пересечения с линиями, ограничивающими эту область. В нашем примере это ось, т. е. чистое вещество A слева и линия ликвидуса справа. Определим состояние системы в этих точках. Точка b расположена на оси чистого вещества A , но ниже температуры его кристаллизации, т. е. в этой точке находятся кристаллы чистого вещества A , мы обозначили их S_A . Точка c попадает на линию ликвидуса — линию, ограничивающую область расплава L_{AB} . Это означает, что в равновесии с кристаллами A мы имеем жидкую фазу — расплав (при той же температуре).

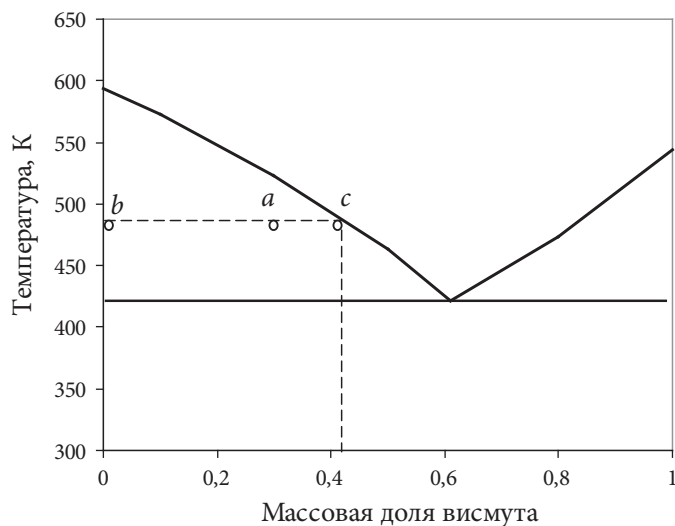


Рис. 4.10. Определение состава фаз по диаграмме плавкости кадмий — висмут

Состав расплава определяется путем опускания вертикали из точки c на ось концентраций. В примере, приведенном на рис. 4.10, состав жидкой фазы, определенный по диаграмме, $\varphi_B^* = 0,42$. Следовательно, в рассматриваемой точке переходной области в равновесии имеются кристаллы A и расплав, т.е. $L_{AB} + S_A$.

Из рис. 4.10 следует, что по мере понижения температуры состав жидкой фазы будет меняться. Действительно, при охлаждении расплава любого состава (находящегося под левой частью линии ликвидуса) возрастает количество выпавших кристаллов чистого вещества A , а жидкая фаза (расплав L_{AB}) при этом будет этим компонентом обедняться. Построения, приведенные на рис. 4.10, показывают также способ определения относительных количеств жидкой и твердой фаз.

Например, если рассматриваемую систему, содержащую массовую долю висмута 0,3 и имеющую температуру 350 °С, охладить до температуры до 220 °С, то состояние системы будет соответствовать на диаграмме точке a . При такой температуре в системе будут находиться в равновесии кристаллы A и расплав, содержащий компоненты A и B . Чтобы найти относительные количества равновесных фаз, используют правило рычага: отношение равновесных количеств фаз в двухфазной области обратно пропорционально отрезкам, на которые точка состава делит ноду, соединяющую эти фазы при данной температуре. Точка состава — это точка a . Нода — это отрезок bc . Равновесные фазы — кристаллы S_A и расплав L_{AB} . Следовательно, мы можем записать

$$\frac{m^*}{m^{TB}} = \frac{ba}{ac}.$$

Отрезки, на которые интересующая нас точка делит ноду, не измеряются линейкой, а «считываются» с диаграммы:

$$\frac{m^{\text{ж}}}{m^{\text{тв}}} = \frac{\Phi_{B(a)} - \Phi_{B(b)}}{\Phi_{B(c)} - \Phi_{B(a)}} = \frac{\Phi_B - \Phi_B^{\text{тв}}}{\Phi_B^{\text{ж}} - \Phi_B}.$$

В нашем примере $\frac{m^{\text{ж}}}{m^{\text{тв}}} = \frac{0,3 - 0}{0,42 - 0,3} = 2,5$.

Если мы хотим найти абсолютные количества разных фаз, а не их отношение, то для этого нам понадобится еще одно уравнение. Это может быть уравнение $m^{\text{ж}} + m^{\text{тв}} = m$, тогда получается система из двух уравнений с двумя неизвестными.

При выражении состава системы в мольных долях правило рычага нужно записывать не для масс, а для чисел молей:

$$\frac{n^{\text{ж}}}{n^{\text{тв}}} = \frac{N_{B(a)} - N_{B(b)}}{N_{B(c)} - N_{B(a)}} = \frac{N_B - N_B^{\text{тв}}}{N_B^{\text{ж}} - N_B}.$$

Вторым уравнением для определения абсолютных количеств веществ в разных фазах будет уравнение $n^{\text{ж}} + n^{\text{тв}} = n$.

При анализе любых диаграмм плавкости часто используют такое понятие, как *вариантность системы*. *Вариантностью системы* называется число независимых переменных, изменение которых не нарушает термодинамического равновесия системы. Вариантность любой системы рассчитывается по правилу равновесия фаз Гиббса и равна: $\omega = k - f + 2 - r$, где k — число компонентов; f — число фаз; r — число уравнений связи. Число «2» связано с тем, что при выводе правила равновесия фаз Гиббса предполагалась возможность изменения и температуры и давления. Когда рассматриваем диаграммы плавкости, то давление не изменяется, поэтому формула будет иметь другой вид: $\omega_p = k - f + 1 - r$. Если мы рассматриваем диаграмму с простой эвтектикой, то правило равновесия фаз будет следующим: $\omega_p = k - f + 1$.

Разберем более подробно процессы, происходящие в разных областях диаграммы плавкости при охлаждении системы. Часто такую диаграмму изображают рядом с кривыми охлаждения нескольких составов этой диаграммы (рис. 4.11).

Кривая охлаждения чистого вещества А. Первая из кривых охлаждения, показанных на рис. 4.11, является кривой охлаждения чистого вещества А. До температуры T_A^0 мы имеем жидкое чистое вещество А: $k = 1$; $f = 1$.

На линии кривой охлаждения такая вариантность отображается плавной линией: один параметр (температура) изменяется во времени, но количество фаз в системе не меняется: одна жидкая фаза.

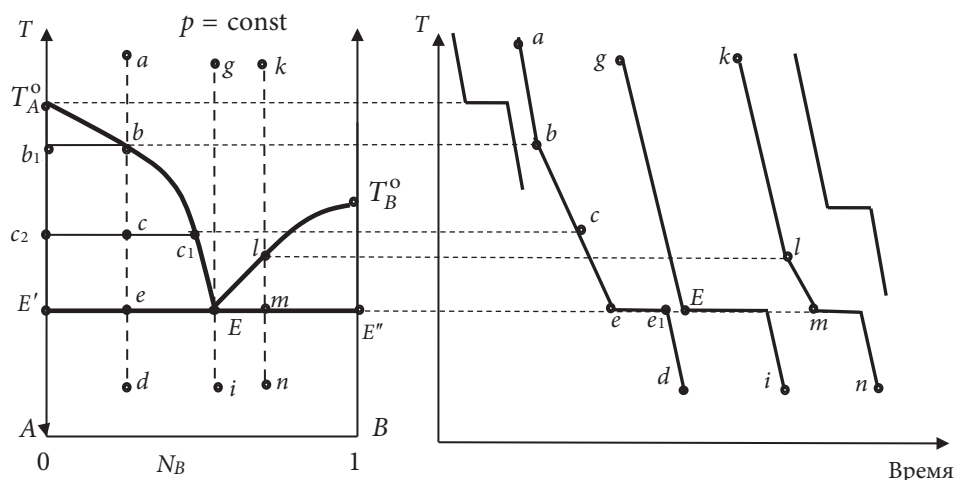


Рис. 4.11. Диаграмма плавкости и кривые охлаждения [5, с. 20]

При температуре T_A^0 в рассматриваемой системе начинается процесс кристаллизации чистого вещества А, наряду с имеющейся жидкой фазой появляется твердая фаза — кристаллы А: $k = 1; f = 2; \omega_p = 1 - 2 + 1 = 0$.

Система сразу становится безвариантной: в ней нельзя изменять ни один параметр без изменения числа фаз. Это будет соответствовать горизонтальному участку на кривой охлаждения. Время идет, но температура системы не меняется. Когда все жидкое вещество А закристаллизуется, в системе не будет жидкой фазы, тогда вариантность будет равна: $k = 1; f = 1; \omega_p = 1 - 1 + 1 = 1$. Это отразится на кривой охлаждения, температура будет плавно снижаться со временем.

Кривые охлаждения расплавов точки а и точки k. Рассмотрим их одновременно, так как и кривые, и явления, происходящие в системе при охлаждении подобных расплавов, похожи.

В точках а и k мы имеем жидкий раствор, содержащий оба компонента. В расплаве точки а больше компонента А, в расплаве точки k больше компонента В.

Участки ab и kl: жидкий расплав охлаждается:

$$k = 2; f = 1; \omega_p = k - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

По кривым охлаждения обычно трудно определить, при какой температуре вариантность системы была равна единице, а при какой — двум: и в том и в другом случае на кривой охлаждения имеется участок линии с плавным понижением температуры. Но особенность состоит в том, что при перемене вариантности изменяется наклон на кривой охлаждения.

Участок bce: при температуре, соответствующей точке b , в системе начинают образовываться кристаллы чистого вещества A :

$$k = 2; f = 2; \omega_p = 1.$$

При образовании этих кристаллов выделяется некоторое количество теплоты. Это изменяет ход кривой охлаждения. Линия как бы изменяет угол наклона и становится более пологой. Затем при охлаждении будут продолжаться выделяться из расплава кристаллы вещества A . При этом уже выпавшие кристаллы будут расти. Но раз вещество A в виде выпадающих кристаллов будет уходить из расплава двух веществ, то получается, что расплав будет обедняться веществом A (обогащаться веществом B). Состав расплава будет изменяться по линии bE до того момента, пока не станет эвтектическим. Получается, что состав жидкой фазы при охлаждении изменяется от точки b до точки E , а состав твердой фазы при охлаждении не меняется, это все те же кристаллы чистого вещества A ; последние капли расплава (жидкости) имеют состав точки E .

Участок lm: в системе, достигшей при охлаждении температуры точки l , начинают образовываться кристаллы чистого вещества B :

$$k = 2; f = 2; \omega_p = 1.$$

Далее при охлаждении расплава происходит возрастание числа кристаллов B и их дальнейший рост. Очевидно, что при этом расплав будет обедняться компонентом B — этот компонент уходит в твердую фазу. Состав расплава меняется по линии lE . Точка эвтектики E расположена одновременно на левой и на правой ветви линии ликвидуса. Получается, что при охлаждении и достижении системой температуры эвтектики в равновесии будут находиться три фазы — кристаллы вещества A , кристаллы вещества B , а также расплав эвтектического состава:

$$k = 2; f = 3; \omega_p = 0.$$

При температуре эвтектики в системе некоторое время происходит выпадение кристаллов из последних порций расплава эвтектического состава. Кристаллизация этого расплава происходит в виде мелкокристаллической смеси кристаллов чистых веществ A и B . При этом система безвариантна. На кривых охлаждения наблюдается горизонтальный участок.

Участок e₁d: охлаждение твердой фазы, состоящей из кристаллов A и кристаллов B :

$$k = 2; f = 2; \omega_p = 1.$$

Кривая охлаждения эвтектического состава. При охлаждении расплава точки g (эвтектического расплава) кривая охлаждения похожа на кривую

охлаждения чистого вещества. Но образующиеся из этого расплава кристаллы это не какое-то новое химическое вещество, а просто *механическая смесь кристаллов А и В, называемая твердой эвтектикой*. Установлено, что такая смесь обладает особыми свойствами: она имеет самую низкую во всей рассматриваемой системе температуру плавления. Кристаллы, выпадающие из этой смеси, имеют маленький размер. Дело в том, что при эвтектической температуре расплав становится одновременно насыщенным обоими компонентами. Когда один из них в какой-то точке расплава кристаллизуется, раствор вокруг него обедняется этим компонентом, но зато как бы обогащается другим. Естественно, второй компонент тоже начинает кристаллизоваться. Получается, что рядом с кристаллом первого компонента возникает и кристалл второго. Такое явление препятствует дальнейшему росту каждого из кристаллов. Поэтому появляется *мелкодисперсная смесь кристаллов* — эвтектика. Твердая эвтектика состоит из двух разных по природе твердых фаз: кристаллов А и кристаллов В. Ниже температуры эвтектики в равновесии существуют два вида кристаллов А и В, т. е. две разные твердые фазы. Твердую эвтектику нельзя считать отдельной фазой — это те же кристаллы А и В только очень маленького размера.

Контрольные вопросы

1. Какими уравнениями можно записать условия фазового равновесия в случае парожидкостной двухкомпонентной системы?
2. Какой должна быть диаграмма состояния двухкомпонентной системы? Каким образом можно прийти к ее «плоскому» варианту?
3. Сформулируйте закон Рауля.
4. Как можно графически проиллюстрировать закон Рауля?
5. Для каких систем справедлив закон Рауля? Какие бывают отклонения от закона Рауля?
6. Что такое диаграмма «давление — состав»? Какими уравнениями описываются линии на этой диаграмме?
7. Что позволяет определить правило рычага?
8. Какой вид имеет диаграмма «давление — состав» в случае неидеального поведения жидкого раствора?
9. Сформулируйте законы Коновалова — Гиббса.
10. Как можно получить диаграмму кипения из серии изотермических диаграмм?
11. Покажите, как можно получить уравнения линий кипения и конденсации для диаграмм кипения.
12. Как зависит температура кристаллизации раствора от его состава?
13. Какую форму имеет уравнение Шредера для идеального раствора и случая, когда выкристаллизовывается чистый растворитель?

14. Расскажите о диаграммах плавкости. Каковы основные элементы этих диаграмм?
15. Что такое кривые охлаждения и какие они бывают?
16. Какой вид имеет диаграмма плавкости с простой эвтектикой?
17. Укажите области стабильного существования фаз на диаграмме плавкости системы с простой эвтектикой.

4.2. Электронные лабораторные работы

4.2.1. Построение и анализ диаграмм кипения в бинарных системах

Цели работы:

- изучить теоретический материал о парожидкостном равновесии в бинарной системе;
- овладеть навыками анализа диаграмм состояния при таком равновесии;
- научиться строить диаграмму кипения по серии изотермических диаграмм.

Задания

1. Проанализировать шесть изотермических диаграмм и построить по ним диаграмму кипения системы, в которой не образуется азеотроп.
2. Построить и проанализировать диаграмму кипения системы, в которой образуется азеотроп.

Рекомендации по проведению работы

Программа, в которой студенту предстоит работать, позволяет получить достаточное количество данных для построения диаграмм кипения. Для проведения работы необходимо:

- войти по гиперссылке в свой вариант работы;
- в заданиях 1 и 2 последовательно проанализировать шесть диаграмм «давление — состав» изучаемой системы, снятых при разных температурах;
- ввести полученные данные в соответствующие ячейки;
- отыскать в справочнике и ввести в программу данные о температурах кипения чистых компонентов растворов.

Примерный вид диаграмм, которые нужно проанализировать, приведен на рис. 4.12, рядом с диаграммой находится таблица, в которую следует ввести полученные данные.

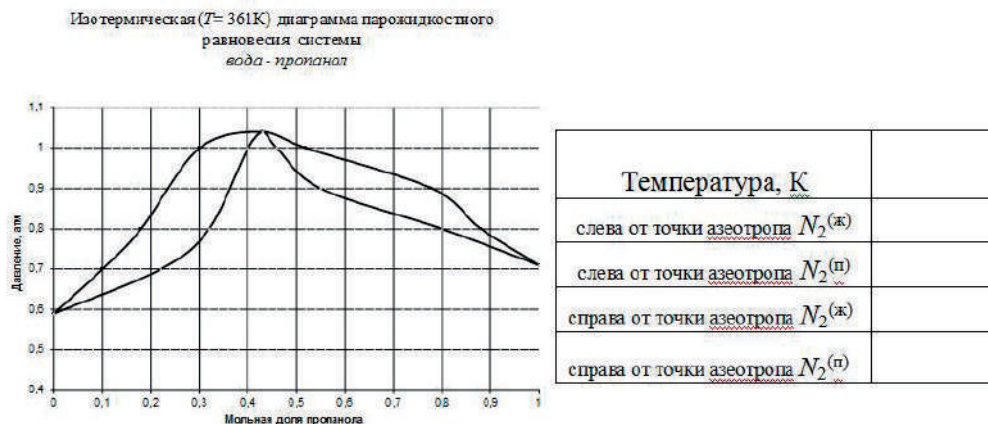


Рис. 4.12. Снимок с экрана монитора с программой лабораторной работы

По всем введенным данным программа автоматически построит диаграмму кипения исследуемой системы.

При работе нужно помнить следующее:

- на экране монитора работать можно только на голубом поле таблицы;
- при наборе дробного числа нужно использовать запятую (а не точку);
- нужно вводить 0,0013, а не $1,3 \cdot 10^{-3}$; или 100 000, а не $1 \cdot 10^6$. В случае больших значений степеней удобно выражать число следующим образом: например, число 0,000678 можно представить как 6,78E-04, а число 120 000 — как 1,2E + 05.

Первая часть лабораторной работы заключается в построении диаграммы кипения. Во второй части работы нужно проанализировать полученную диаграмму. Такой пример подробно рассмотрен ранее в п. 4.1.2.

Пример учебного задания

1. Решите задачу

На основании данных рефрактометрического исследования (измерения показателей преломления жидкостей) постройте диаграмму плавкости системы бензол — пропанол.

Смесь №	1	3	4	5	6	7	8
Мольная доля пропанола в жидкой смеси, N_2^*	0	0,05	0,22	0,41	0,56	0,82	1
Показатель преломления жидкой смеси, n^*	1,501	1,495	1,476	1,454	1,436	1,406	1,385
Температура кипения, К	404	348	345	344,5	345	347	350
Показатель преломления пара (конденсата), $n^п$	1,501	1,481	1,461	1,454	1,447	1,421	1,385

2. Выполните лабораторную работу

1. Исследуя систему толуол (компонент 1) — дихлорметан (компонент 2), по приведенным в лабораторной работе изотермическим диаграммам системы постройте диаграмму кипения при давлении в системе, равном 1,5 атм.

2. Проанализируйте полученную диаграмму плавкости, отвечая на вопросы, приведенные в программе.

Критерии получения положительной оценки за лабораторную работу:

- корректное нахождение температур кипения чистых веществ при указанном давлении;
- построение диаграммы кипения, правильное обозначение областей и особых точек на диаграмме;
- правильное вычисление вариантности системы в каждой из позиций;
- корректное описание процесса нагревания системы одного из составов;
- правильные иллюстрации применения правила рычага и закона Коновалова — Гиббса;
- корректное решение задачи.

4.2.2. Построение и анализ диаграмм плавкости бинарной системы с простой эвтектикой

Цели работы:

- изучить материал о фазовом равновесии между жидкой и твердой фазами в бинарной системе;
- приобрести навыки построения диаграмм плавкости по кривым охлаждения;
- научиться анализировать полученную диаграмму.

Пример учебного задания

1. Решите задачу

Известно, что в твердом состоянии вещества AgBr (компонент А) и KBr (компонент В) нерастворимы друг в друге, а в жидком состоянии они образуют идеальный раствор. Постройте диаграмму состояния этой системы, располагая следующими данными: температура кристаллизации чистого вещества А равна 697 К, а чистого вещества В — 1003 К. Мольные энтальпии плавления чистых веществ А и В равны соответственно 12,6 кДж/моль и 29,0 кДж/моль.

2. Выполните лабораторную работу

1. Исследуя систему олово — цинк, по приведенным в лабораторной работе кривым охлаждения постройте диаграмму плавкости.

2. Проанализируйте полученную диаграмму плавкости:

- обозначьте области на диаграмме, укажите число и природу фаз, находящихся в равновесии в каждой области, и вычислите вариантность системы в каждой из областей;
- обозначьте особые точки на диаграмме и вычислите вариантность системы в каждой из указанных точек;
- обозначьте и укажите линии ликвидуса, солидуса и эвтектическую горизонталь;
- опишите процесс охлаждения расплава в опыте № 5, вычислите составы равновесных фаз в этом опыте при температуре 250 °С; общая масса системы во всех опытах 2 кг.

Критерии получения положительной оценки за лабораторную работу:

- построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости;
- обозначение областей и особых точек на диаграмме и правильное указание того, что там находится;
- правильное вычисление вариантности системы в каждой из позиций;
- правильное обозначение линий ликвидуса, солидуса и эвтектической горизонтали;
- корректное описание процесса охлаждения одного из расплавов;
- правильное вычисление количества жидкой фазы при определенной температуре.

Рекомендации по проведению работы

В лабораторной работе исследуются разные системы:

- свинец — сурьма;
- олово — цинк;
- кадмий — висмут;
- алюминий — кремний;
- геленит — анортит;
- фаялит — магнетит;
- форстерит — шпинель.

Эта работа относится к виртуальным лабораторным работам, но если бы нужно было ее проделать реально, то ход опыта представлял бы следующую последовательность действий. Точные навески чистых твердых веществ (например, вещество *A* — свинец, вещество *B* — сурьма) в количествах, необходимых для задания разных составов смеси, помещаются в подходящий для нагрева тигель (фарфоровый или платиновый). Затем смеси нагреваются в соответствующей печи до температуры выше температуры плавления веществ. Температура нагрева такова, чтобы содержимое тигля полностью расплавилось. Далее

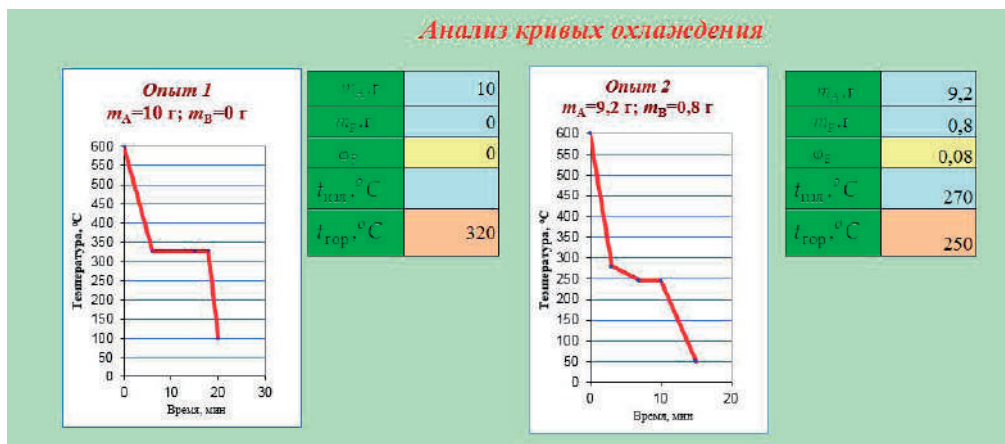


Рис. 4.13. Снимок с экрана монитора с программой лабораторной работы

расплавленные смеси медленно охлаждают, фиксируя при этом изменение температуры во времени. Для этого используют либо термометр (при невысоких температурах), либо термопару.

При составлении диаграммы плавкости нужно внимательно проанализировать кривые охлаждения каждой расплавленной смеси веществ (каждого жидкого расплава). На рис. 4.13 представлено, как это выглядит в программе.

В расположенную справа от кривой охлаждения таблицу необходимо ввести следующие значения: массу первого компонента; массу второго компонента.

В ячейке, окрашенной в программе желтым цветом, появится значение массовой доли второго компонента, т.е. свинца. Далее нужно ввести температуру, при которой плавный ход кривой изменяется, т.е. появляется излом. Следует отметить, что на некоторых кривых охлаждения никаких изломов не будет. Если изломов на кривой охлаждения нет, в таблицу ничего вводить не нужно. Если на кривой охлаждения имеется горизонтальный участок, то его температуру нужно ввести в ячейку оранжевого цвета. По значениям температур, введенным вами в таблицы, после анализа всех имеющихся кривых охлаждения программа автоматически построит диаграмму плавкости системы свинец — сурьма.

Это первая часть лабораторной работы. Во второй части нужно проанализировать полученную диаграмму. В разделе «Теоретическая часть» приведены краткие сведения о различных типах диаграмм и о термическом анализе. В разделе «Результаты эксперимента» приведены кривые охлаждения исследуемой системы.

Если масштаб приведенных кривых охлаждения недостаточен для точного «считывания» значений температуры, его легко увеличить в верхнем меню, сделав вместо 100 %, например, 200 %.

В отчете по лабораторной работе не требуется приводить все кривые охлаждения — нужно построить по ним диаграмму плавкости, включить ее в отчет

и проанализировать. Но одну кривую охлаждения (ее номер указан в задании) нужно привести и сделать анализ процессов, наблюдаемых в системе при изменении температуры.

В разделе «Задания по лабораторной работе» даны задания, которые нужно выполнить.

Для этой лабораторной работы разработан бланк отчета. Можно воспользоваться этим бланком, а можно оформить отчет в произвольной форме, в соответствии с логикой изложения в бланке.

5. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

5.1. Теоретические основы

5.1.1. Теория быстрой коагуляции Смолуховского

Теоретический материал рассматриваемых лабораторных работ представлен в лекциях по курсу.

Коагуляция — слипание частиц дисперсной фазы с образованием более крупных агрегатов.

Процесс коагуляции приводит к постепенному уменьшению суммарной концентрации частиц v_{Σ} коллоидного раствора: $dv_{\Sigma} / d\tau < 0$ (τ — время после начала коагуляции). Вычисление скорости коагуляции (v , $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) сводится к подсчету числа столкновений первичных и более сложных (двойников, тройников и т. д.) частиц, образующихся в процессе коагуляции:

$$v = -dv_{\Sigma} / d\tau.$$

Знак «–» стоит потому, что концентрация частиц со временем уменьшается, а скорость всегда положительна.

Степень коагуляции α :

$$\alpha = \frac{Z_{\text{эф}}}{Z},$$

где Z — общее число столкновений частиц в единицу времени; $Z_{\text{эф}}$ — число эффективных столкновений (т. е. столкновений, приводящих к коагуляции) в единицу времени.

Если $\alpha = 0$, коагуляция не происходит, коллоидный раствор агрегативно устойчив.

Если $\alpha = 1$, происходит быстрая коагуляция, т. е. каждое столкновение частиц приводит к их агрегации.

Если $0 < \alpha < 1$, то наблюдается медленная коагуляция, т. е. не все столкновения частиц приводят к агрегации.

Кинетику быстрой коагуляции по М. Смолуховскому по аналогии с реакцией второго порядка можно описать следующим соотношением:

$$v = -dv_{\Sigma}/d\tau = kv_{\Sigma}^2,$$

где k — константа скорости коагуляции ($\text{м}^3/\text{с}$), определяемая диффузией.

Интегрирование уравнения в пределах от исходной концентрации частиц v_0 в начальный момент времени до v_{Σ} во время τ позволяет найти зависимость концентрации частиц от времени после начала быстрой коагуляции:

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau}.$$

Константу скорости коагуляции теоретически определить трудно, поэтому Смолуховский ввел вспомогательную функцию θ — *время половинной коагуляции*, т. е. время, в течение которого общая концентрация частиц v_{Σ} уменьшается до половины от начальной концентрации v_0 первичных частиц. Определим θ , а затем через нее — общую концентрацию частиц:

$$\theta = \frac{1}{k \cdot v_0},$$

$$v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}.$$

Последняя формула при ее преобразовании указывает путь экспериментального определения времени половинной коагуляции. Представив эту формулу в виде

$$\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = 1 + \frac{1}{\theta}\tau$$

и построив графическую зависимость $\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = f(\tau)$, по угловому коэффициенту

прямой, в случае расположения экспериментальных точек именно по прямой линии, можно найти время половинной коагуляции. Угловой коэффициент будет численно равен тангенсу угла наклона, с одной стороны, и обратной величине времени половинной коагуляции — с другой.

Общее число частиц в единице объема v_{Σ} представляет собой совокупность одинарных, двойных, тройных и т. д. агрегатов:

$$v_{\Sigma} = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}.$$

Ряд $v_s = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$ является суммой геометрической прогрессии со знаменателем q , равным дроби

$$q = \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta}.$$

Используя эту величину, можно вычислить числа одинарных, двойных и тройных частиц в разные моменты времени.

Для этого используют формулу для m -го члена геометрической прогрессии. Число частиц каждого порядка определяется как

$$v_m = v_1 \frac{(\tau/\theta)^{m-1}}{(1 + \tau/\theta)^{m+1}}.$$

Следовательно, число одинарных частиц вычисляется по формуле $v_1 = v_s(1 - q)$, число двойных частиц — по формуле $v_2 = v_1 \frac{(\tau/\theta)}{(1 + \tau/\theta)^3}$, а число тройных частиц — по формуле $v_3 = v_1 \frac{(\tau/\theta)^2}{(1 + \tau/\theta)^4}$.

Анализируя эти соотношения, можно предположить, что в процессе коагуляции общее число частиц и число одинарных частиц уменьшается, а число двойных, тройных и т. д. частиц проходит через максимум.

5.1.2. Оптические свойства дисперсных систем. Закон Рэлея

Рассеяние света — возникновение вторичного излучения в результате вынужденных колебаний электронов под действием электромагнитного поля в местах неоднородности среды.

При рассеянии света энергия падающего луча, поглощаясь, не переходит в тепловую, а снова испускается частицами в разных направлениях. Это связано с тем, что переменное электрическое поле световой волны возбуждает частицу дисперсной фазы, индуцируя в ней переменный дипольный момент. Частица становится источником собственного излучения.

Теория светорассеяния была развита английским физиком Рэлеем. Она применима к системам, содержащим сферические, не поглощающие свет частицы, диаметр которых $\leq 0,1$ длины падающего света.

Если рассматривать рассеяние света под углом в 90° по отношению к падающему свету, уравнение Рэлея имеет вид:

$$I_{\text{рас}} = \frac{24\pi^3 \cdot v \cdot V^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot I_0, \quad (5.1)$$

где $I_{\text{рас}}$ — интенсивность света, который рассеивается единицей объема дисперсной системы, Дж/(м³ · с); I_0 — интенсивность света, падающего от источника, Дж/(м³ · с); v — частичная концентрация, т.е. количество частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсионной среды, число частиц/м³; V — объем одной частицы, м³; λ — длина волны падающего света в дисперсионной среде, м; n — показатель преломления дисперсной фазы; n_0 — показатель преломления дисперсионной среды.

Из уравнения (5.1) следует, что интенсивность света, рассеянного единицей объема дисперсной системы, оказывается тем выше, чем больше интенсивность падающего света, размер частиц, разность между показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, частичная концентрация, но тем меньше длина волны падающего света.

Явление светорассеяния наблюдается в ультрамикрорегетерогенных и в меньшей степени в микрогетерогенных системах.

Для характеристики степени рассеяния световой волны часто пользуются величиной, которую называют «мутность» (τ):

$$\tau = I_{\text{рас}} / I_0.$$

Используя уравнение Рэлея, можно в ряде случаев определить размеры частиц дисперсной фазы.

Согласно уравнению Рэлея (5.1), интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны для частиц, диаметр которых не превосходит $0,1\lambda$. Для таких частиц можно записать соотношение оптической плотности (D) и длины волны следующим образом:

$$D \approx 1/\lambda^4.$$

Экспериментально установлено, что при увеличении размера частиц указанное соотношение не соблюдается: интенсивность рассеянного света, мутность и оптическая плотность обратно пропорциональны длине волн в степени \tilde{n} , меньшей, чем четвертая ($1 < \tilde{n} < 4$), т.е.

$$I_{\text{рас}}, \tau, D \approx 1/\lambda^{\tilde{n}}.$$

Если в уравнении Рэлея принять, что

$$24\pi^3 \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 = \text{const},$$

$$v, V = \text{const},$$

то для частиц разных размеров получим

$$D = k \cdot \lambda^{\tilde{n}}, \quad (5.2)$$

где \tilde{n} — показатель дисперсности системы.

Уравнение (5.2) называется эмпирическим уравнением Геллера.

Чтобы рассчитать эмпирическую величину \tilde{n} , уравнение Геллера преобразуют к логарифмическому виду:

$$\lg D = \lg k + \tilde{n} \lg \lambda. \quad (5.3)$$

В соответствии с уравнением (5.3) зависимость $\lg D = f(\lg \lambda)$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен \tilde{n} . Определив графическим методом \tilde{n} , можно установить диаметр частиц суспензии, пользуясь графиком на основе таблицы Геллера (рис. 5.1).

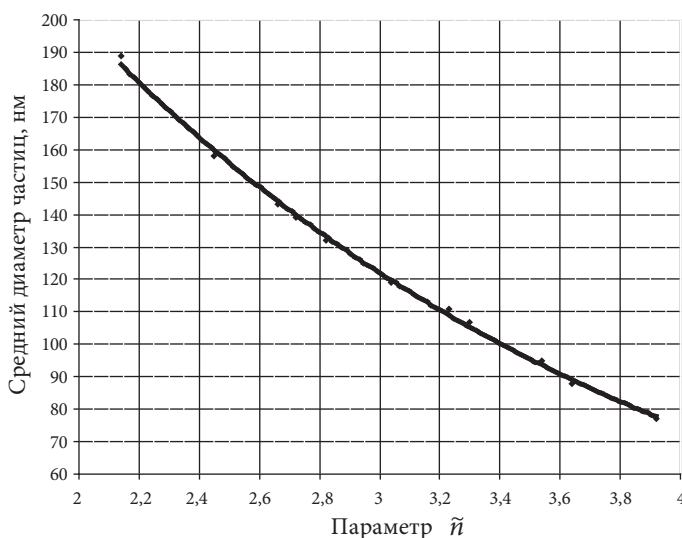


Рис. 5.1. Зависимость среднего диаметра частиц от параметра \tilde{n}

5.1.3. Адсорбция

Адсорбция — самопроизвольный процесс, который сопровождается уменьшением поверхностной энергии, поверхностного натяжения, в результате которого идет перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой.

Адсорбат — это вещество, которое перераспределяется в поверхностном слое.

Адсорбент — это вещество, на поверхности которого происходит адсорбция.

Теория Ленгмюра является фундаментальным вкладом в теорию адсорбции. Она позволяет учесть отклонения от закона Генри, связанные с ограниченной

поверхностью адсорбента. Выводы изотермы Ленгмюра базируются на трех постулатах:

1) адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата, образуя на поверхности адсорбента мономолекулярный слой;

2) адсорбционные центры энергетически эквипотенциальны, т. е. равны по своей энергии;

3) адсорбируемые молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Аналитическим выражением изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра в широкой области концентраций (или давлений) на энергетически эквипотенциальной поверхности являются следующие уравнения:

$$A = A_{\infty} \frac{kc}{1 + kc} \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} \frac{kp}{1 + kp} \quad (\text{для газов}),$$

где k — константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбента с адсорбатом (чем сильнее это взаимодействие, тем выше константа адсорбционного равновесия); A_{∞} — емкость адсорбционного монослоя или число адсорбированных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента (*величина предельной адсорбции* при монослойном заполнении поверхности адсорбента молекулами адсорбата). Обычно изотерма Ленгмюра имеет вид, представленный на рис. 5.2.

При очень малых заполнениях поверхности адсорбента, когда концентрация $c \rightarrow 0$ или давление $p \rightarrow 0$, из уравнения Ленгмюра получаем

$$A = A_{\infty} kc \quad \text{или} \quad A = A_{\infty} kp.$$

Таким образом, в области низких концентраций (или давлений) уравнение Ленгмюра переходит в уравнение Генри (рис. 5.2, область I). При больших концентрациях или давлениях, когда $kc \gg 1$ или $kp \gg 1$, получаем $A = A_{\infty}$, т. е. величина адсорбции перестает зависеть от давления или концентрации адсорбата (рис. 5.2, область III). Здесь наблюдается полное насыщение поверхности молекулами адсорбата.

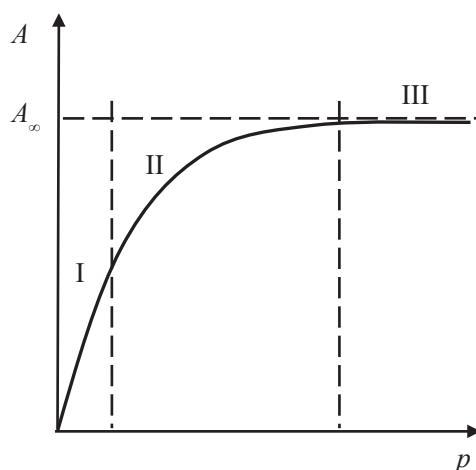


Рис. 5.2. Изотерма адсорбции

Изотерма Ленгмюра обычно решается графическим путем. Для этого уравнение Ленгмюра приводится к линейной форме:

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{1}{A_{\infty}}c \quad \text{или} \quad \frac{p}{A} = \frac{1}{A_{\infty}k} + \frac{1}{A_{\infty}}p.$$

Полученные линейные зависимости в координатах $\left(\frac{c}{A}\right) = f(c)$ или $\left(\frac{p}{A}\right) = f(p)$ (рис. 5.3) позволяют определить константу адсорбционного равновесия (k) и величину предельной адсорбции (A_{∞}).

Определяем тангенс угла наклона прямой по двум точкам на прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(p/A)_B - (p/A)_A}{(p)_B - (p)_A}.$$

Угловой коэффициент позволит рассчитать значение предельной адсорбции, так как $\operatorname{tg} \alpha = 1/A_{\infty}$, следовательно, $A_{\infty} = 1/\operatorname{tg} \alpha$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{A_{\infty}k}$, откуда мы находим константу адсорбционного обмена k .

Значение предельной адсорбции позволяет рассчитать удельную поверхность адсорбента:

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} N_A S_0,$$

где S_0 — площадь, занимаемая одной молекулой; N_A — число Авогадро.

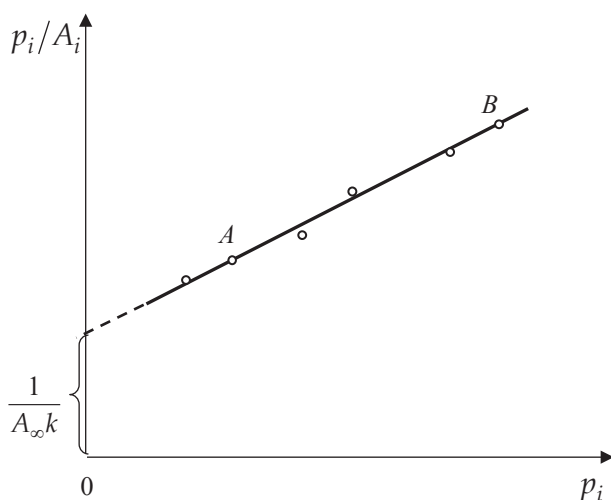


Рис. 5.3. Графическое решение изотермы Ленгмюра

При адсорбции обычно выделяется теплота, поэтому значения адсорбции по мере роста температуры уменьшаются (рис. 5.4).

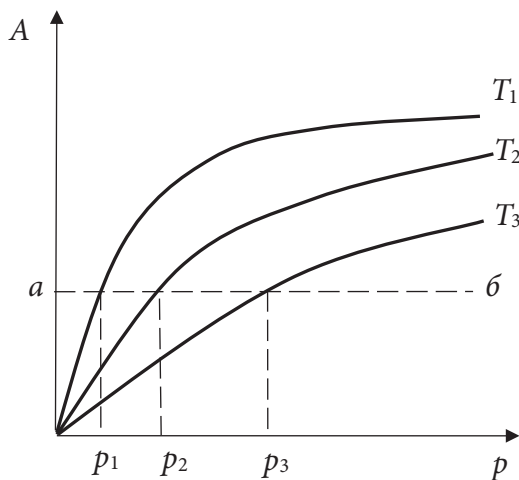


Рис. 5.4. Изотермы адсорбции при различных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)

Установив экспериментальную зависимость постоянной k от температуры, можно определить энтальпию адсорбции в соответствии с уравнением Вант-Гоффа:

$$\Delta h = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right).$$

Зная значения констант при различных температурах, можно рассчитать энтальпию адсорбции Δh графически, используя интегральную форму этого уравнения: $\ln k = -\frac{\Delta h}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$

Необходимо построить графическую зависимость $\ln k = f(1/T)$ (рис. 5.5). Угловой коэффициент прямой (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс) будет равен множителю $-\Delta h/R$. Это позволит рассчитать мольную энтальпию адсорбции.

Тангенс угла наклона ($\text{tg } \beta$) находим по координатам двух точек на прямой (отношение противолежащего катета к прилежащему).

Далее мы рассчитываем мольную энтальпию адсорбции: $\Delta h = -8,314 \cdot \text{tg } \beta$. Значение энтальпии мы получаем в Дж/моль.

Для построения изостеры $p = f(T)$ необходимо провести на графике изотерм горизонтальную линию при указанных значениях адсорбции, пересекающую несколько изотерм (например, линию ab на рис. 5.4); определить значения

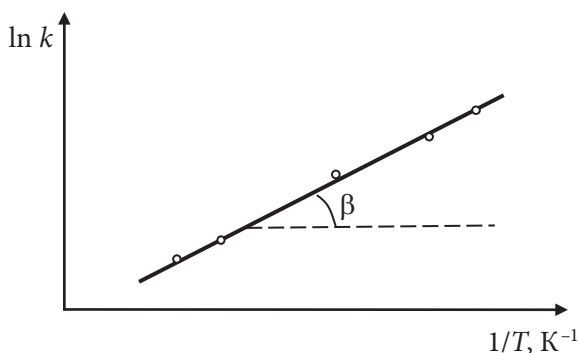


Рис. 5.5. Зависимость натурального логарифма константы адсорбционного обмена от обратной температуры

давлений при пересечении изотерм p_1, p_2, p_3 . Затем нанести полученные данные на график в координатах давление — температура. Проводя эту операцию несколько раз, можно получить серию изотерм адсорбции (рис. 5.6).

Если представить эти данные в других координатах, а именно как функцию $\ln p = f(1/T)$, то по получаемой зависимости можно определить дифференци-

альные изостерические теплоты адсорбции. Ведь уравнение $\ln p = -\frac{q_A}{R} \frac{1}{T} + \text{const}$

в указанных координатах линейно, и угловой коэффициент позволит найти дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции. На рис. 5.7 приведен пример для одного значения адсорбции.

Так, например, построив зависимости $\ln p = f(1/T)$, соответствующие разным значениям адсорбции ($A_1 < A_2 < A_3$), по угловым коэффициентам прямых найдем несколько значений изостерической дифференциальной теплоты адсорбции.

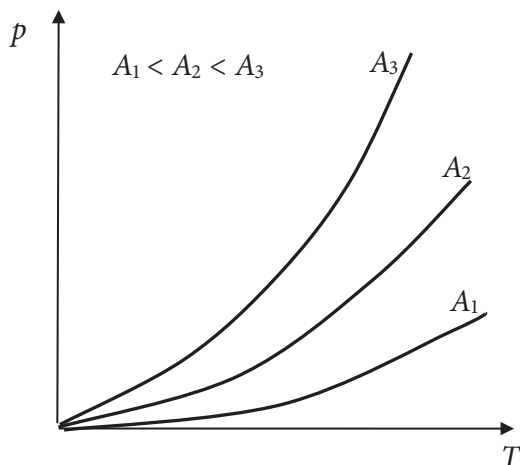


Рис. 5.6. Изостеры адсорбции

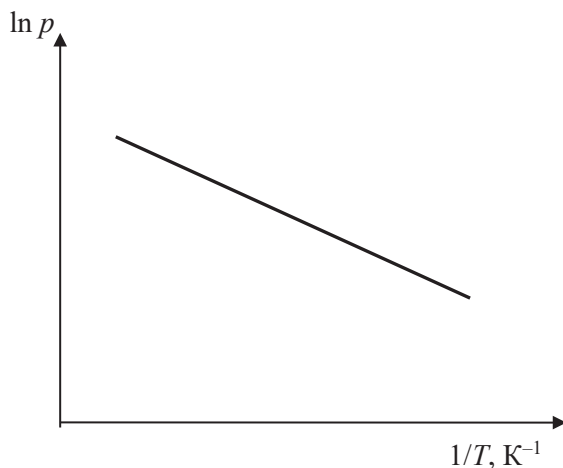


Рис. 5.7. Функция $\ln p = f(1/T)$

5.1.4. Адсорбционное равновесие ПАВ на границе жидкость — газ

Избыточная, или гиббсовская, адсорбция (Γ) — это избыток компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности.

Рассмотрим расчет гиббсовской адсорбции с использованием изотермы поверхностного натяжения и методику определения размеров молекулы ПАВ.

Связь между гиббсовской (Γ) адсорбцией растворенного вещества, т. е. избытка растворенного вещества в поверхностном слое, и изменением поверхностного натяжения раствора устанавливает фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right), \quad (5.4)$$

где c — концентрация ПАВ; σ — поверхностное натяжение.

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что концентрирование вещества в поверхностном слое или переход его в объемную фазу определяется знаком производной $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$.

Предельное значение этой производной при $c \rightarrow 0$, взятой со знаком «минус», называется *поверхностной активностью* g :

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

В зависимости от поверхностной активности все вещества подразделяют на три класса:

— поверхностно-активные вещества (ПАВ). Для них характерно уменьшение поверхностного натяжения, $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) < 0$, $\Gamma > 0$ (мыла, спирты, амины, органические кислоты);

— поверхностно-инактивные вещества. Для них характерно увеличение поверхностного натяжения, $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right) > 0$, $\Gamma < 0$ (неорганические соединения в водных растворителях);

— поверхностно-индифферентные вещества. Они не влияют на поверхностное натяжение, $\Gamma = 0$ (неорганические кислоты, щелочи, соли).

Зависимость поверхностного натяжения всех указанных классов растворов от концентрации растворенного вещества изображена на рис. 5.8.

Большинство органических веществ являются ПАВ. Они представляют собой дифильные молекулы, содержащие гидрофильную полярную группу и олиофильную углеводородную цепь (рис. 5.9).

Если поместить дифильную молекулу в полярную среду (например, воду), то неполярные части молекул будут выталкиваться полярными молекулами на поверхность (рис. 5.10).

По мере увеличения концентрации ПАВ поверхность полярной жидкости все в большей степени заменяется углеводородной поверхностью (рис. 5.10, а и б).

Зная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества, можно рас-

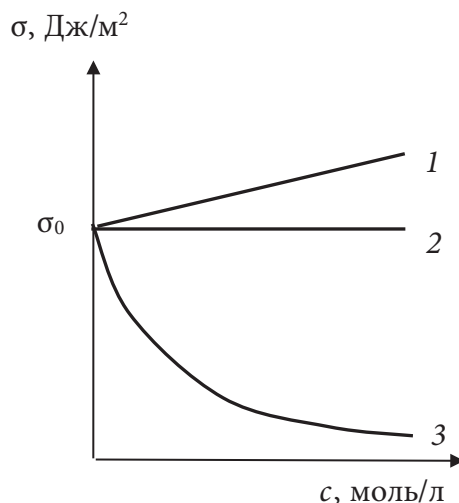


Рис. 5.8. Зависимость изменения поверхностного натяжения раствора от концентрации растворенного вещества: 1 — поверхностно-инактивные вещества; 2 — поверхностно-индифферентные вещества; 3 — поверхностно-активные вещества

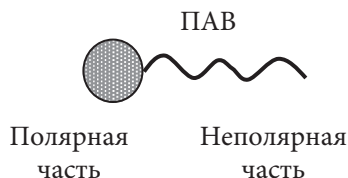


Рис. 5.9. Условное строение молекулы ПАВ

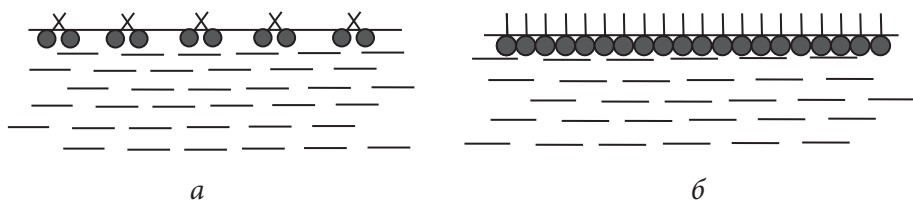


Рис. 5.10. Зависимость ориентации молекул ПАВ от их концентрации на поверхности жидкости:
а — небольшая концентрация; б — большая концентрация

считать изотерму адсорбции ПАВ методом графического дифференцирования экспериментальной кривой $\sigma = f(c)$.

Для построения изотермы адсорбции ПАВ нужно располагать значениями гиббсовской адсорбции для разных значений концентраций ПАВ. Для этого в точках на кривой $\sigma = f(c)$, соответствующих выбранным концентрациям, проводят касательные и определяют угловые коэффициенты, которые соответствуют значениям производных $\partial\sigma/\partial c$ в этих точках (рис. 5.11).

Расчет частной производной $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T$ или углового коэффициента проводят по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{c_A - c_B} = \left(\frac{d\sigma}{dc}\right),$$

где $(c_A; \sigma_A)$ и $(c_B; \sigma_B)$ — координаты двух произвольных точек А и В на касательной (рис. 5.11).

Такое определение повторяют несколько раз при различных концентрациях поверхностно-активного вещества. Затем, зная значения производных

$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T$, рассчитывают величины Γ

по уравнению Гиббса (5.4) и строят изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 5.12).

Уравнение Ленгмюра позволяет определить размеры ПАВ в поверхностном слое. Для этого необходимо найти предельное значение адсорбции Γ_∞ или по графику изотермы адсорбции, или провести касательную к зависимости

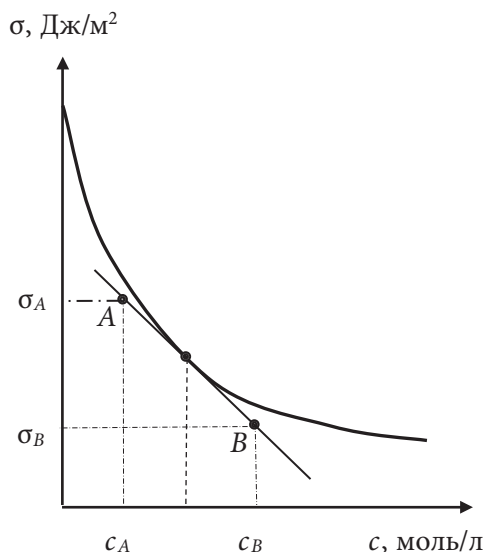


Рис. 5.11. Графическое определение поверхностной активности ПАВ по изотерме поверхностного натяжения

поверхностного натяжения при высоких концентрациях, определить тангенс угла наклона и рассчитать предельную адсорбцию по уравнению (5.4).

Зная значение Γ_{∞} , можно определить некоторые размеры молекулы ПАВ.

На рис. 5.13 изображены схематично молекулы ПАВ на границе раздела фаз.

Площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S_0) (рис. 5.13), находят по формуле

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}.$$

Длину молекулы (δ) ПАВ или толщину адсорбционного слоя (рис. 5.13) следует определить по формуле

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho},$$

где N_A — число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; M — молярная масса вещества ПАВ; ρ — плотность вещества ПАВ.

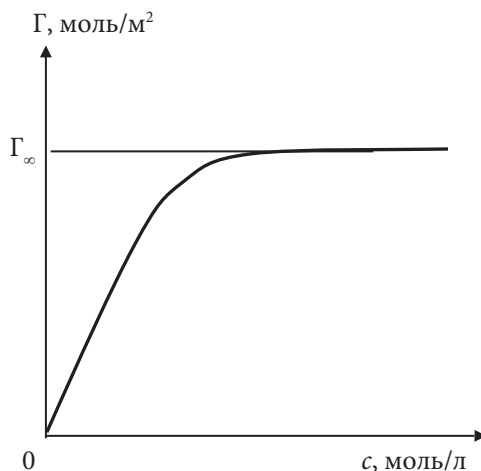


Рис. 5.12. Изотерма адсорбции Ленгмюра

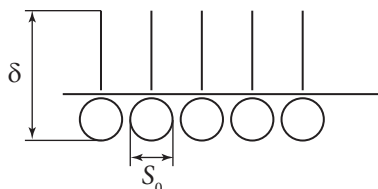


Рис. 5.13. Размеры поверхностного слоя

Контрольные вопросы

1. Что понимают под коагуляцией?
2. Что такое степень коагуляции?
3. При какой степени коагуляции наблюдается быстрая коагуляция?
4. Напишите уравнение кинетики быстрой коагуляции Смолуховского.
5. Что такое время половинной коагуляции?
6. Напишите уравнение, показывающее взаимосвязь времени быстрой коагуляции с константой скорости коагуляции.
7. Укажите единицы измерения времени быстрой коагуляции и константы скорости коагуляции.
8. Что понимают под рассеянием света?
9. Кем была предложена теория светорассеяния?
10. Перечислить, от каких параметров зависит интенсивность рассеяния света.

11. Для каких дисперсных систем (согласно классификации по размеру частиц) характерно явление светорассеяния?
12. Как рассчитать эмпирическую величину показателя степени дисперсности?
13. Какую зависимость необходимо построить для определения эмпирической величины по уравнению Геллера?
14. Как определить радиус частиц по эмпирической величине показателя степени дисперсности?
15. Что такое адсорбция?
16. В каких координатах строится изотерма адсорбции?
17. Написать линейную зависимость уравнения Ленгмюра.
18. Как по уравнению Ленгмюра определить постоянную константу адсорбционного обмена и значение предельной адсорбции?
19. Что понимают под предельной адсорбцией?
20. Как рассчитать удельную поверхность адсорбента?
21. Указать единицы измерения удельной поверхности адсорбента.
22. Как рассчитать энтальпию адсорбции, зная значения констант адсорбции при различных температурах?
23. В каких единицах измерения рассчитывается энтальпия адсорбции?
24. Указать, в каких координатах строятся изостеры адсорбции.
25. Как определить изостерическую теплоту адсорбции?
26. Приведите определение поверхностного натяжения, укажите единицы его измерения.
27. На какие группы можно разделить все вещества по своему влиянию на поверхностное натяжение?
28. Дать определение адсорбции.
29. На чем основано измерение поверхностного натяжения жидкостей методом максимального давления пузырька воздуха?
30. Дайте определение поверхностной активности.
31. Какова природа поверхностной активности ПАВ?
32. Что понимают под гиббсовской адсорбцией? По какому уравнению она рассчитывается?
33. Как можно определить предельную гиббсовскую адсорбцию?

5.1.5. Примеры решения задач

Пример 1. Проверьте применимость теории Смолуховского к быстрой коагуляции частиц золя золота, используя экспериментальные данные по зависимости общей частичной концентрации золя золота v_{τ} от времени τ .

τ, c	0	60	120	180	300
$v_{\tau} \cdot 10^{-14}, 1/m^3$	5,22	4,35	3,63	3,38	2,75

Определите:

- 1) время половинной коагуляции и константу скорости коагуляции графическим методом;
- 2) зависимость общего числа частиц, числа одинарных, двойных и тройных частиц от времени.

Полученные зависимости изобразите графически.

Решение

После преобразования уравнения Смолуховского $v_{\Sigma} = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}$ к линейному виду $\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = 1 + \frac{1}{\theta} \tau$ очевидно, что зависимость $\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = f(\tau)$ должна представлять

собой прямую линию, если для рассматриваемой системы теория Смолуховского применима. Переведем экспериментальные данные условия задачи в нужный для проверки теории быстрой коагуляции Смолуховского формат.

τ, c	0	60	120	180	300
v_0/v_{Σ}	1,000	1,200	1,438	1,544	1,898

Построим график зависимости $\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = f(\tau)$ (рис. 5.14).

Анализ рис. 5.14 показывает, что линейная зависимость $\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = f(\tau)$ соблюдается, т. е. теория быстрой коагуляции Смолуховского к данной системе применима.

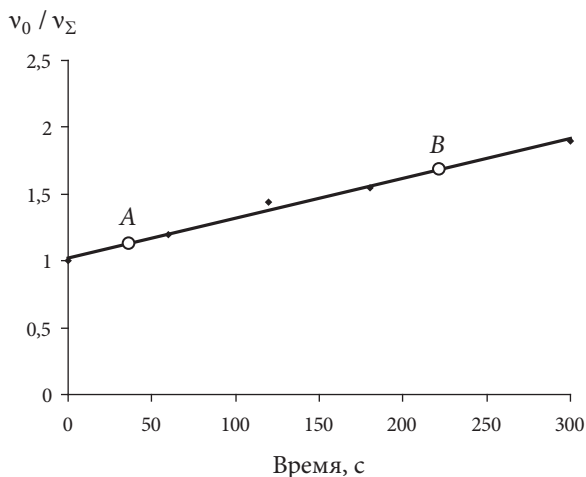


Рис. 5.14. Зависимость отношения v_0/v_{Σ} от времени

Определим время половинной коагуляции (θ) по тангенсу угла наклона прямой на рис. 5.14, используя координаты двух точек, лежащих на прямой.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\theta} = \frac{(v_0 / v_\tau)_A - (v_0 / v_\tau)_B}{\tau_A - \tau_B} = \frac{1,2 - 1,8}{60 - 250} = 0,003 \text{ с}^{-1}; \quad \theta = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{1}{0,003} = 333 \text{ с}.$$

Константу скорости коагуляции можно найти из формулы $\theta = \frac{1}{k \cdot v_0}$:

$$k = \frac{1}{\theta v_0} = \frac{1}{333 \cdot 5,22 \cdot 10^{14}} = 5,75 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Используя найденное значение времени половинной коагуляции, рассчитаем значения знаменателя геометрической прогрессии $q = \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta}$, а также количества одинарных, двойных и тройных частиц

в разные моменты времени по общей формуле $v_m = v_1 \frac{(\tau/\theta)^{m-1}}{(1 + \tau/\theta)^{m+1}}$. Пример

вычислений числа одинарных, двойных и тройных частиц при времени 60 с:

$$q = \frac{\tau/\theta}{1 + \tau/\theta} = \frac{60/333,3}{1 + 60/333,3} = 0,153;$$

$$v_1 = v_\Sigma (1 - q) = 4,35 \cdot 10^{14} (1 - 0,153) = 3,68 \text{ м}^{-3};$$

$$v_2 = v_1 \frac{(\tau/\theta)}{(1 + \tau/\theta)^3} = 3,68 \frac{60/333,3}{(1 + 60/333,3)^3} = 0,40 \text{ м}^{-3};$$

$$v_3 = v_1 \frac{(\tau/\theta)^2}{(1 + \tau/\theta)^4} = 3,68 \frac{(60/333,3)^2}{(1 + 60/333,3)^4} = 0,06 \text{ м}^{-3}.$$

Остальные данные по вычислениям сведены в таблицу. Зависимости числа одинарных, двойных и тройных частиц от времени коагуляции представлены на рис. 5.15–5.17.

$\tau, \text{с}$	0	60	120	180	300
q	0	0,153	0,265	0,351	0,474
$v_1 \cdot 10^{-14}, \text{м}^{-3}$	5,22	3,68	2,67	2,19	1,45
$v_2 \cdot 10^{-14}, \text{м}^{-3}$	0,00	0,40	0,38	0,32	0,19
$v_3 \cdot 10^{-14}, \text{м}^{-3}$	0,00	0,06	0,10	0,11	0,06

Из рис. 5.15–5.17 видно, что общее число частиц и число одинарных частиц уменьшается, а число двойных, тройных частиц проходит через максимум.

Пример 2. На фотоколориметре определена оптическая плотность неокрашенного золя канифоли при различных длинах волн падающего света.

λ , нм	415	485	527	685
D	0,195	0,126	0,099	0,048

1. Постройте зависимость $\lg D = f(\lg \lambda)$ и определите характеристику дисперсности \tilde{n} .

2. Определив графическим методом \tilde{n} , установите радиус частиц золя, используя таблицу Геллера или данные рис. 5.1.

Решение

Эмпирическое уравнение Геллера принимает линейный вид, если представить его в логарифмической форме: $\lg D = \lg k + \tilde{n} \lg \lambda$.

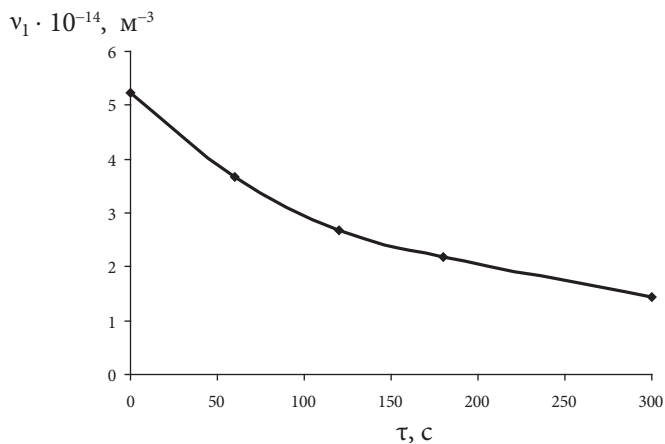


Рис. 5.15. Зависимость числа одинарных частиц от времени

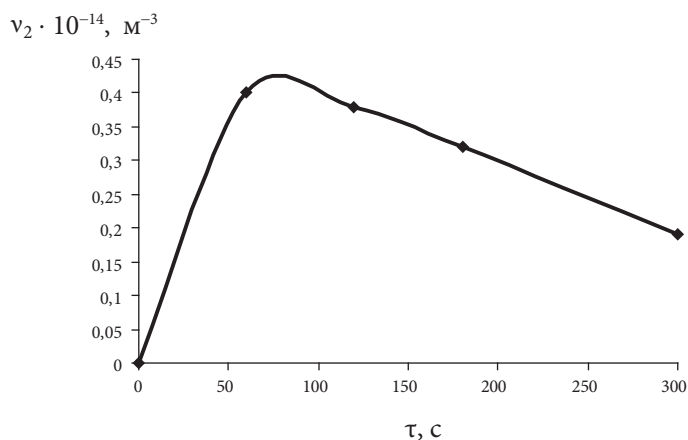


Рис. 5.16. Зависимость числа двойных частиц от времени

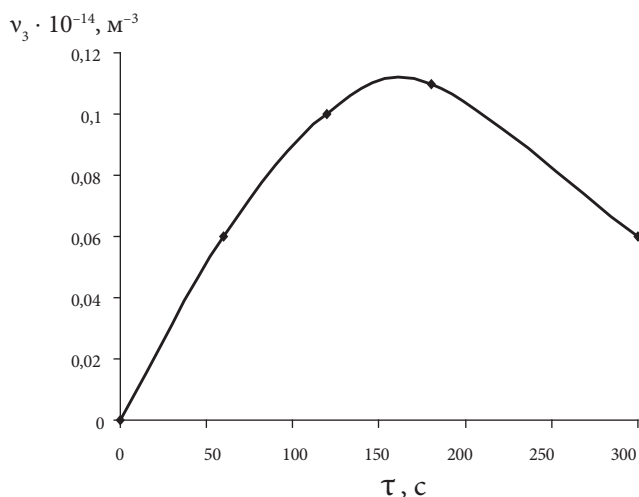


Рис. 5.17. Зависимость числа тройных частиц от времени

Для определения характеристики дисперсности прологарифмируем данные условия задачи и построим графическую зависимость логарифма оптической плотности от логарифма длины волны падающего света (рис. 5.18).

$\lg \lambda$	2,6180	2,6857	2,7218	2,8357
$\lg D$	-0,70	-0,90	-1,00	-1,32

Характеристика дисперсности равна угловому коэффициенту прямой с обратным знаком. Находим угловой коэффициент прямой по координатам двух точек:

$$\tilde{n} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1,32 - 0,7}{2,8357 - 2,6180} = 2,85.$$

Из рис. 5.1, составленного по таблице Геллера, следует, что диаметр частиц равен 132 нм. Средний радиус частиц золя канифоли $r = 132/2 = 66$ нм.

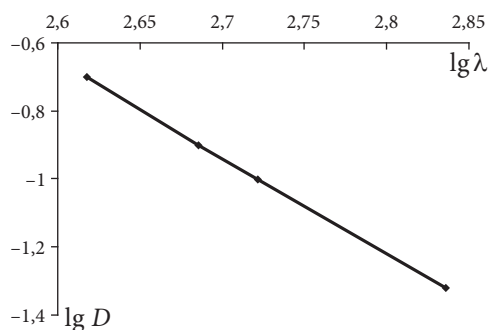


Рис. 5.18. График зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны

Пример 3. Известна зависимость удельной адсорбции аргона на графитированной саже от давления при различных температурах.

$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1	2	3	4	5
A , моль/кг при $T = 120 \text{ К}$	0,113	0,172	0,209	0,233	0,251
A , моль/кг при $T = 125 \text{ К}$	0,074	0,122	0,155	0,180	0,198
A , моль/кг при $T = 130 \text{ К}$	0,050	0,086	0,114	0,136	0,154

На основе экспериментальных данных:

- 1) постройте изотермы адсорбции при трех указанных температурах;
- 2) постройте графики линейной зависимости уравнения Ленгмюра;
- 3) определите константы уравнения Ленгмюра при трех указанных температурах;
- 4) зная значение предельной адсорбции при температуре 130 К, рассчитайте удельную поверхность адсорбента, приняв, что площадь, занимаемая одной молекулой аргона на поверхности, равна $0,132 \text{ нм}^2$;
- 5) постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ и по нему определите энтальпию адсорбции;
- 6) составьте таблицу зависимости давления от температуры и постройте три изостеры адсорбции для $A = 0,05 \text{ моль/кг}$; $A = 0,1 \text{ моль/кг}$ и $A = 0,15 \text{ моль/кг}$;
- 7) определите дифференциальные изостерические теплоты для трех значений адсорбции, указанных в пункте 6.

Решение

Используя экспериментальные данные, строим три изотермы адсорбции аргона на графитированной саже (рис. 5.19).

Для построения линейных зависимостей уравнения Ленгмюра при трех указанных температурах (120 К, 125 К и 130 К) необходимо перевести экспериментальные данные в формат, соответствующий координатам $\frac{p}{A}$; p . Составим таблицу данных для построения линейной зависимости уравнения Ленгмюра при различных температурах.

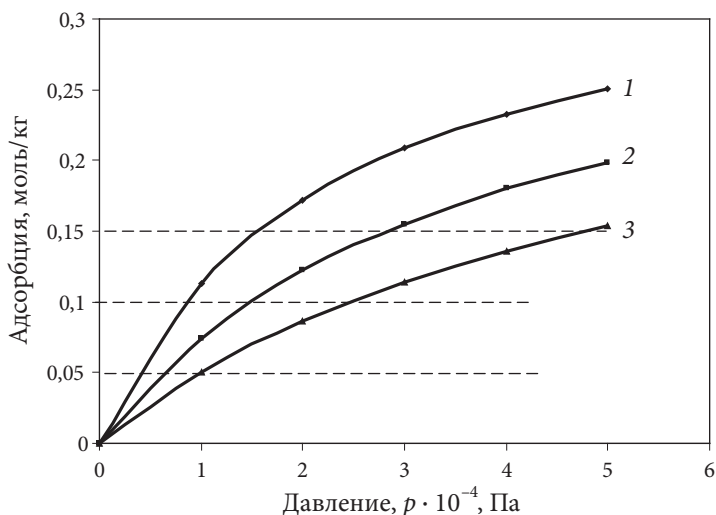


Рис. 5.19. Изотермы адсорбции аргона на графитированной саже при температурах:
1 — 120 К; 2 — 125 К; 3 — 130 К

$(p/A) \cdot 10^{-4}, \text{Па} \cdot \text{кг/моль}$	$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$				
	1	2	3	4	5
При температуре 120 К	8,85	11,59	14,35	17,17	19,92
При температуре 125 К	13,51	16,39	19,35	22,22	25,25
При температуре 130 К	20,00	23,26	26,32	29,41	32,47

Строим линейные зависимости уравнения Ленгмюра при трех указанных температурах в координатах $\frac{p}{A}$; p (рис. 5.20).

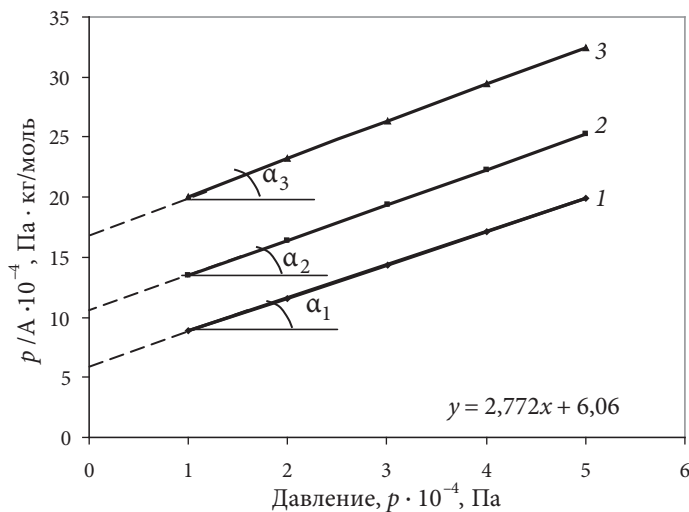


Рис. 5.20. Линейные зависимости уравнения Ленгмюра:
1 — при $T = 120 \text{ К}$; 2 — при $T = 125 \text{ К}$; 3 — при $T = 130 \text{ К}$

Проведем расчет констант уравнения Ленгмюра, используя данные рис. 5.20. Найдем тангенсы углов наклона каждой линейной зависимости по координатам двух произвольно выбранных точек, лежащих на каждой прямой:

$$\text{— при } T = 120 \text{ К } \operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{(14,35 - 8,85) \cdot 10^4}{(3 - 1) \cdot 10^4} = 2,75 \text{ кг/моль};$$

$$\text{— при } T = 125 \text{ К } \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{(19,35 - 13,51) \cdot 10^4}{(3 - 1) \cdot 10^4} = 2,92 \text{ кг/моль};$$

$$\text{— при } T = 130 \text{ К } \operatorname{tg} \alpha_3 = \frac{(26,32 - 20,00) \cdot 10^4}{(3 - 1) \cdot 10^4} = 3,16 \text{ кг/моль}.$$

Зная значения тангенсов углов наклона, рассчитаем предельную адсорбцию для указанных температур:

— при $T = 120$ К предельная адсорбция $A_{\infty} = \frac{1}{2,75} = 0,36$ моль/кг;

— при $T = 125$ К $A_{\infty} = \frac{1}{2,92} = 0,34$ моль/кг;

— при $T = 130$ К $A_{\infty} = \frac{1}{3,16} = 0,32$ моль/кг.

По отрезкам, отсекаемым продолжением прямых на оси ординат (рис. 5.20), определим константы адсорбционного обмена при указанных температурах.

При $T = 120$ К $\frac{1}{k \cdot A_{\infty}} = 6,0 \cdot 10^4$ (Па · кг)/моль, тогда постоянная k при

120 К будет равна: $k = \frac{1}{6 \cdot 10^4 \cdot 0,36} = 0,462 \cdot 10^{-4}$ Па⁻¹.

При $T = 125$ К $\frac{1}{k \cdot A_{\infty}} = 10,5 \cdot 10^4$ (Па · кг)/моль, тогда постоянная k при

125 К равна: $k = \frac{1}{10,5 \cdot 10^4 \cdot 0,34} = 0,28 \cdot 10^{-4}$ Па⁻¹.

При $T = 130$ К $\frac{1}{k \cdot A_{\infty}} = 17 \cdot 10^4$ (Па · кг)/моль, тогда постоянная k при

130 К равна: $k = \frac{1}{17 \cdot 10^4 \cdot 0,32} = 0,184 \cdot 10^{-4}$ Па⁻¹.

Следует отметить, что процесс вычислений будет более точным и значительно сократится по времени, если использовать компьютерное построение зависимостей и описание их с помощью линий тренда с указанием уравнений этих линий на координатной плоскости рисунка. Так, например, уравнение линии тренда для зависимости 1 на рис. 5.20 будет иметь вид: $y = 2,772x + 6,06$. Это означает, что угловой коэффициент прямой будет равен 2,772 кг/моль, а отрезок, отсекаемый продолжением линии на оси ординат, составит $6,06 \cdot 10^4$ (Па · кг)/моль.

Зная значение предельной адсорбции при температуре 130 К, найдем удельную поверхность адсорбента.

Площадь, занимаемая одной молекулой аргона, составляет 0,132 нм², или при переводе в систему СИ она будет равна: $S_0 = 0,132 \cdot 10^{-18}$ м². Тогда удельная поверхность адсорбента равна:

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty, 130 \text{ К}} \cdot S_0 \cdot N_A = 0,32 \cdot 0,132 \cdot 10^{-18} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 0,25 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Зная значения констант при различных температурах, можно рассчитать энтальпию адсорбции Δh графически, используя интегральную форму уравнения Вант-Гоффа $\ln k = -\frac{\Delta h}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$ Переведем экспериментальные данные в нужный формат и построим графическую зависимость $\ln k = f(1/T)$ (рис. 5.21).

$T, \text{ K}$	120	125	130
$1/T, \text{ K}^{-1}$	0,0083	0,008	0,0077
$k \cdot 10^4, \text{ Па}^{-1}$	0,46	0,28	0,18
$\ln k$	-9,9869	-10,4833	-10,9251

Судя по уравнению линии тренда, указанному на рис. 5.21, тангенс угла наклона прямой равен 1563,7 К, следовательно, мольная энтальпия адсорбции равна:

$$\Delta h = R \cdot \text{tg} \alpha = -8,314 \cdot 1563,7 = 13\,000,6 \text{ Дж/моль.}$$



Рис. 5.21. Зависимость натурального логарифма константы адсорбции от обратной температуры

Для построения изостер при разных значениях адсорбции «считаем» с зависимостей на рис. 5.19 значения давлений и температур при трех значениях адсорбции: $A = 0,05$ моль/кг, $A = 0,1$ моль/кг и $A = 0,15$ моль/кг. Для этого проведем три горизонтальные линии на этом рисунке с указанными величинами адсорбции (рис. 5.19) и заполним вспомогательную таблицу.

$A, \text{ моль/кг}$	$T, \text{ K}$	$p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$
0,05	130	1,00
	125	0,62
	120	0,35

Окончание таблицы

A, моль/кг	T, К	$p \cdot 10^{-4}$, Па
0,1	130	2,47
	125	1,49
	120	0,84
0,15	130	4,76
	125	2,82
	120	1,55

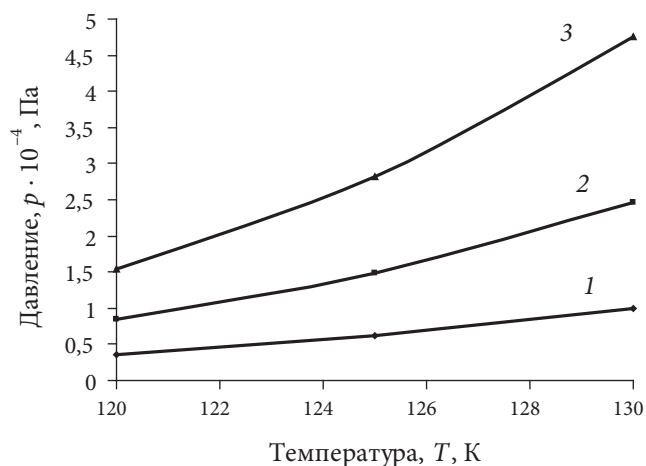


Рис. 5.22. Изостеры:

1 — A = 0,05 моль/кг; 2 — A = 0,1 моль/кг; 3 — A = 0,15 моль/кг

Согласно интегральному уравнению $\ln p = -\frac{q_A}{R} \frac{1}{T} + \text{const}$, которое линейно

в координатах $\ln p; 1/T$, через угловой коэффициент прямой можно найти дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции q_A . Для этого переведем полученные из анализа рис. 5.19 значения в требуемый формат и построим графические зависимости натуральных логарифмов давления от обратной температуры (рис. 5.23).

A, моль/кг	$1/T, K^{-1}$	$\ln p$, Па
0,05	0,0077	9,21
	0,008	8,73
	0,0083	8,16

Окончание таблицы

A, моль/кг	1/T, K ⁻¹	ln p, Па
0,1	0,0077	10,12
	0,008	9,61
	0,0083	9,04
0,15	0,0077	10,77
	0,008	10,25
	0,0083	9,65

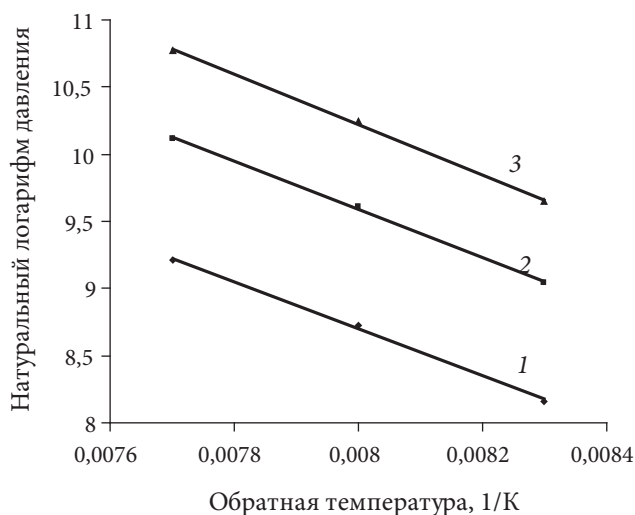


Рис. 5.23. Зависимость натурального логарифма давления от обратной температуры:

1 — A = 0,05 моль/кг; 2 — A = 0,1 моль/кг; 3 — A = 0,15 моль/кг

По угловым коэффициентам (рис. 5.23) найдем значения изостерической дифференциальной теплоты адсорбции. Угловым коэффициентом численно равен тангенсу угла наклона, но в отличие от тангенса он имеет размерность, что важно при вычислении изостерической дифференциальной теплоты адсорбции. Для адсорбции A = 0,05 моль/кг угловой коэффициент равен:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{9,21 - 8,16}{0,0077 - 0,0083} = -1750 \text{ K}, \text{ тогда дифференциальная изостерическая}$$

теплота адсорбции равна:

$$q_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha_1 = -8,314 \cdot (-1750) = 14\,549 \text{ Дж/моль.}$$

Для адсорбции $A = 0,1$ моль/кг $\operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{10,12 - 9,04}{0,0077 - 0,0083} = -1800$ К, тогда

$$q_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha_2 = -8,314 \cdot (-1800) = 14\,965 \text{ Дж/моль.}$$

Для адсорбции $A = 0,15$ моль/кг $\operatorname{tg} \alpha_3 = \frac{10,77 - 9,65}{0,0077 - 0,0083} = -1867$ К, тогда

$$q_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha_2 = -8,314 \cdot (-1867) = 15\,522 \text{ Дж/моль.}$$

Анализируя полученные результаты, можно заметить, что дифференциальная изостерическая теплота адсорбции слабо зависит от величины адсорбции, т.е. от степени заполнения поверхности. Это свидетельствует о том, что поверхность графитированной сажи достаточна однородна.

Пример 4. Для водного раствора уксусно-этилового эфира (ПАВ) при 298 К получены экспериментальные данные по зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации эфира.

c , моль/м ³	0	1,6	3,2	15,6	23,4	31,2	47,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	71,96	71,48	71,00	67,89	66,20	64,69	62,00

По этим данным:

- 1) постройте изотерму поверхностного натяжения;
- 2) рассчитайте и постройте изотерму адсорбции ПАВ методом графического дифференцирования экспериментальной кривой $\sigma = f(c)$;
- 3) найдите предельное значение адсорбции Γ_∞ ;
- 4) определите площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S_0), и длину молекулы (δ) ПАВ или толщину адсорбционного слоя.

Решение

Построим изотерму поверхностного натяжения (рис. 5.24).

Данные для построения изотермы адсорбции получим путем графического дифференцирования экспериментальной зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Для этого выберем на кривой $\sigma = f(c)$ 5–6 точек и проведем через эти точки касательные к кривой. Затем, взяв две произвольные точки на каждой касательной, определим угловые коэффициенты этих линий. Угловые коэффициенты, с одной стороны, равны тангенсам углов наклона касательных, а с другой — частным производным поверхностного натяжения по концентрации ПАВ при постоянных давлении и температуре.

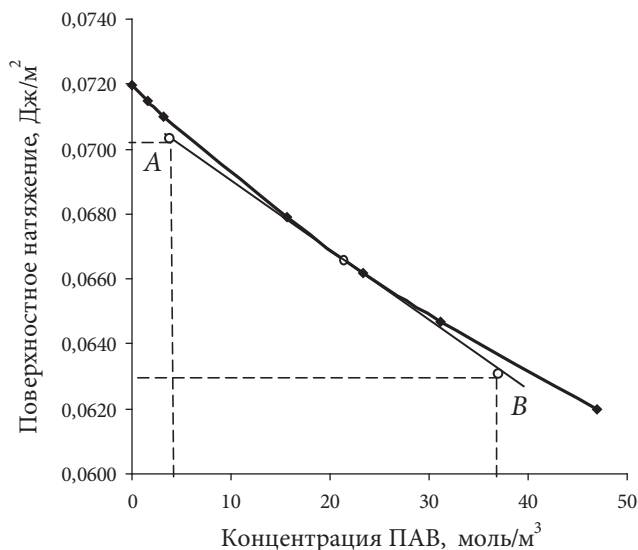


Рис. 5.24. Изотерма поверхностного натяжения и касательная к ней

Расчет углового коэффициента каждой касательной проводят по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{c_A - c_B} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{p, T},$$

где $(c_A; \sigma_A)$ и $(c_B; \sigma_B)$ — координаты двух произвольных точек A и B на касательной.

На рис. 5.24 приведена для примера касательная к концентрации 20 моль/м³. Координаты точек следующие: точка A (6; 0,07), точка B (32,5; 0,064), тогда угловой коэффициент данной касательной будет равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,07 - 0,064}{6 - 32,5} = -0,000226.$$

И снова имеем безразмерный тангенс угла наклона и размерный угловой коэффициент:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{p, T} = -0,000226 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}.$$

Зная значения этой производной, рассчитываем величину адсорбции Γ по уравнению Гиббса для концентрации 20 моль/м³:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{p, T} = -\frac{20}{8,314 \cdot 298} \cdot (-0,000226) = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Аналогичным образом проводим касательные к остальным концентрациям и определяем их угловые коэффициенты и значения адсорбций. Далее строим изотерму адсорбции $\Gamma = f(c)$ (рис. 5.25).

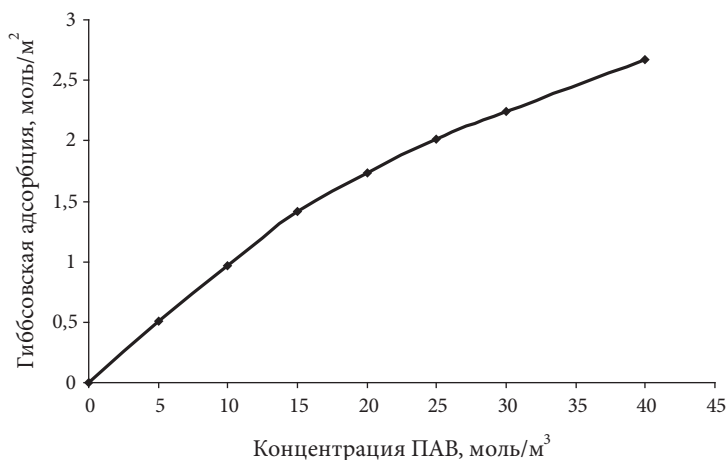


Рис. 5.25. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Анализ рис. 5.25 показывает, что в эксперименте не удалось достичь предельной адсорбции, изотерма адсорбции Ленгмюра еще не вышла на горизонтальный участок. Руководствуясь данными эксперимента, найдем угловой коэффициент касательной к зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ при самых высоких значениях концентраций. Получается, что

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_{p,T} = -0,000303 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{моль}}. \text{ Значит, приблизительное значение предельной}$$

адсорбции равно:

$$\Gamma_{\infty} = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_{p,T} = -\frac{45}{8,314 \cdot 298} \cdot (-0,000303) = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Уравнение Ленгмюра позволяет определить размеры ПАВ в поверхностном слое.

Зная значение Γ_{∞} , определяем площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S_0):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1}{5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 3,28 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2.$$

Можно также найти длину молекулы (δ) ПАВ или толщину адсорбционного слоя:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho} = \frac{5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,08811}{900} = 0,538 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

5.2. Электронные лабораторные работы

5.2.1. Кинетика быстрой коагуляции

Цели работы:

- определить время половинной коагуляции;
- определить константу скорости коагуляции;
- получить и построить зависимости общего числа частиц, числа одинарных, двойных и тройных частиц от времени.

Пример задания

Известны значения общей частичной концентрации золя от времени.

Время, с	0	10	20	30	40
$v_{\Sigma} \cdot 10^{-14}, \text{м}^{-3}$	21	16,1	13,1	11,05	9,55

Определите время половинной коагуляции и константу скорости коагуляции. Постройте и проанализируйте зависимости числа одинарных, двойных и тройных частиц от времени.

Рекомендации по выполнению работы

В ячейки расположенной в программе таблицы необходимо ввести данные учебного задания.

Для проверки теории Смолуховского нужно изобразить графически зависимость v_0/v_{Σ} от времени. Программа построит такую зависимость автоматически. Если экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, то можно сделать вывод о применимости теории Смолуховского к данной системе и определить время половинной коагуляции θ .

Введя необходимые данные, считанные с графика, в соответствующие ячейки программы, получаем значение тангенса угла наклона и время половинной коагуляции.

Затем в программе появляется таблица с данными по вычислению знаменателя прогрессии и числа одинарных, двойных и тройных частиц в системе при разных значениях времени.

Далее программа строит графические зависимости всех этих форм от времени. Эти зависимости нужно проанализировать.

Можно увидеть, что в процессе коагуляции общее число частиц и число одинарных частиц уменьшается, а число двойных, тройных и т. д. частиц проходит через максимум.

В отчете по работе должны быть:

1. Название, цели работы, краткая теоретическая часть.
2. Все таблицы из работы.
3. Графическая зависимость для определения времени половинной коагуляции.
4. Примеры расчета константы коагуляции и времени половинной коагуляции.
5. Графические зависимости числа одинарных, двойных и тройных частиц от времени.
6. Выводы по работе.

5.2.2. Оптические свойства дисперсных систем

Цели работы:

- изучить оптические свойства дисперсных систем;
- найти средний размер частиц дисперсной фазы золя.

Пример задания

В ходе лабораторной работы был получен золь канифоли. На фотоэлектроколориметре определена оптическая плотность неокрашенного золя на разных длинах волн. Толщина кюветы $L = 0,5$ см. Получены экспериментальные данные зависимости оптической плотности (D) от длины волны падающего света (λ).

Длина волны, нм	415	485	527	600	685
Оптическая плотность	0,315	0,177	0,131	0,08	0,05

Найдите средний размер частиц дисперсной фазы золя.

Рекомендации по выполнению работы

В ходе эксперимента был получен золь канифоли. На фотоэлектроколориметре определена оптическая плотность неокрашенного золя на разных длинах волн. Толщина кюветы $L = 0,5$ см, т. е. получены экспериментальные данные зависимости оптической плотности (D) от длины волны (λ). Эти данные необходимо ввести в ячейки таблицы, появившейся в программе лабораторной работы. Автоматически по этим данным будет построена графическая зависимость.

Для того чтобы определить показатель дисперсности системы в эмпирическом уравнении Геллера, программа построит имеющуюся экспериментальную зависимость в логарифмической форме $\lg D = f(\lg \lambda)$. По угловому коэффициенту получаемой прямой линии легко найти показатель дисперсности, а затем по таблицам Геллера или по зависимости, построенной на основании этой таблицы, определить размер частиц золя.

Чтобы определить величину углового коэффициента, нужно выбрать две точки на прямой и внести их координаты в указанные в программе ячейки.

Рассчитав угловой коэффициент, который равен показателю дисперсности \tilde{n} , можно найти средний диаметр частиц дисперсной фазы золя канифоли по таблице Геллера или по графической зависимости, построенной по данным этой таблицы.

В отчете по работе должны быть:

1. Название, цели работы, краткая теория теоретическая часть.
2. Таблица по варианту учебного задания для построения графика и для построения логарифмической зависимости.
3. Графическая зависимость оптической плотности от длины волны $D = f(\lambda)$.
4. Логарифмическая зависимость $\lg D = f(\lg \lambda)$ с указанием координат точек, по которым находим угловой коэффициент, и пример его расчета.
5. Размер частиц, определенный по таблице Геллера или по графической зависимости, полученной по данным этой таблицы.

5.2.3. Исследование адсорбции бензола на графитированной саже

Эта и следующая лабораторные работы связаны общей темой, их нужно выполнять последовательно, так как вторая из перечисленных работ основана на использовании данных, полученных в первой.

Цели работы:

- исследовать адсорбцию бензола на графитированной саже;
- построить изотермы адсорбции для трех различных температур;
- построить линейные зависимости уравнения Ленгмюра для каждой изотермы и найти предельные значения адсорбций и констант адсорбционного обмена для каждой из трех рассматриваемых температур;
- определить размеры молекул.

Пример задания

По экспериментальным зависимостям адсорбции бензола на графитированной саже от давления, приведенным в программе лабораторной работы при следующих значениях давления, Па: 0; 10; 30; 50; 70, постройте изотермы адсорбции для трех различных температур.

Применив линейную форму уравнения Ленгмюра, определите предельное значение адсорбции и константу адсорбционного обмена при каждой из трех указанных температур. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента на поверхности при $T = 313 \text{ K}$.

$p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	0	10	30	50	70
$A_{293}, \text{моль/кг}$	0	0,0086	0,0204	0,0281	0,0335
$A_{303}, \text{моль/кг}$	0	0,0051	0,0132	0,0194	0,0242
$A_{313}, \text{моль/кг}$	0	0,0031	0,0084	0,0129	0,0167

Построив график зависимости $\ln K$ от $1/T$, определите мольную теплоту адсорбции H . Для значений адсорбции 0,01 моль/кг, 0,015 моль/кг и 0,02 моль/кг постройте изостеры, по которым определите графически дифференциальные теплоты адсорбции.

Рекомендации по выполнению работы

В программе работы приведены графические зависимости адсорбции бензола на графитированной саже от давления и таблица, в которую, работая с этими зависимостями, нужно ввести необходимые данные в соответствии с учебным заданием.

Давление, $p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	0	20	40	50	70
$A_{293}, \text{моль/кг}$					
$A_{303}, \text{моль/кг}$					
$A_{313}, \text{моль/кг}$					

Для проверки применимости уравнения Ленгмюра к этой системе по данным таблицы в программе автоматически строятся зависимости, характеризующие линейную форму уравнения Ленгмюра

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{kA_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}} p, \text{ т. е. } \frac{p}{A} = f(p).$$

Если экспериментальные точки будут расположены вдоль прямой линии, то можно будет сделать вывод о применимости уравнения Ленгмюра и вычислить по этому уравнению величину предельной адсорбции и константу Ленгмюра.

На каждом из трех рисунков в программе будет приведено уравнение линии тренда, по которому легко определяется и угловой коэффициент прямой, и отрезок, который эта прямая отсекает на оси ординат. Эти значения нужно ввести в соответствующие ячейки программы (внимательно). В таблице, расположенной справа, появятся значения предельной адсорбции и константы уравнения Ленгмюра.

В отчете по работе должны быть:

1. Название, цель работы, построенные графики изотерм адсорбции.

2. Пример расчета предельных значений адсорбции, констант адсорбционного обмена при каждой из температур и расчет размеров молекул.

3. Выводы по работе, отражающие характер изменения адсорбции с ростом температуры.

5.2.4. Изучение энергетических характеристик адсорбции бензола на графитированной саже с построением изостеры адсорбции

Цели работы:

- научиться определять энергетические характеристики процесса адсорбции;
- определить мольную энтальпию адсорбции Δh ;
- построить три изостеры для разных значений A (указанных в задании);
- определить графически дифференциальные изостерические теплоты адсорбции для этих значений A .

Рекомендации по выполнению работы

Эта работа является продолжением эксперимента, начатого в лабораторной работе 5.2.3, поэтому в ней используются определенные там величины.

В начале работы необходимо ввести в соответствующие ячейки таблицы данные о значениях константы Ленгмюра при разных температурах.

Температура, К	293	303	313
Константа Ленгмюра, Па ⁻¹			

Графическая зависимость натурального логарифма константы Ленгмюра от обратной температуры позволит определить величину мольной энтальпии адсорбции, так как справедливо соотношение

$$\ln k = -\frac{\Delta h}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$$

В программе предусмотрено размещение уравнения линии тренда на координатной плоскости рисунка с зависимостью $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. По этому уравнению можно легко найти угловой коэффициент и вычислить мольную теплоту адсорбции.

Для нахождения изостерических теплот адсорбции программа предлагает рассмотреть увеличенный фрагмент изотерм, который позволяет с большей

точностью определить нужные параметры и ввести их затем в соответствующие ячейки таблицы.

A_1 , моль/кг 0,006	T , К	$p \cdot 10^{-4}$, Па
	293	
	303	
	313	

Получаемые по введенным данным изостеры изображаются на рисунке.

Чтобы определить дифференциальные изостерические теплоты адсорбции,

используется уравнение $\ln p = -\frac{q_A}{R} \frac{1}{T} + \text{const}$. Из анализа этого уравнения сле-

дует, что необходимо построить графическую зависимость $\ln p = f(1/T)$. Программа строит эти зависимости на трех соответствующих рисунках. На каждом рисунке приведены уравнения линий тренда, что позволит вычислить дифференциальные изостерические теплоты.

В отчете по работе должны быть:

1. Название, цель работы.
2. График зависимости $\ln k = f(1/T)$ с последующим определением и примером расчета энтальпии адсорбции.
3. Графики изостер адсорбции при трех указанных в задании значениях адсорбции.
4. Графическое определение изостерических теплот адсорбции.
5. Анализ полученных результатов.

5.2.5. Исследование адсорбционного равновесия ПАВ на границе жидкость — газ

Цели работы:

- изучение материала по адсорбционному равновесию поверхностно-активных веществ на границе жидкость — газ;
- определение предельного значения гиббсовской адсорбции;
- определение размеров молекулы ПАВ.

Пример задания

Известны значения поверхностного натяжения в растворах пропионовой кислоты с различной концентрацией при 298 К.

Концентрация, моль/м ³	0	0,15	0,35	0,8	1,5	4
Поверхностное натяжение, Дж/м ²	0,0720	0,0706	0,0687	0,0654	0,0616	0,0514

Постройте изотерму адсорбции ПАВ $\Gamma = f(c)$. По методу касательных обработайте полученную кривую и определите угловые коэффициенты касательных, а затем и значения гиббсовской адсорбции. Постройте изотерму адсорбции. Найдите размеры молекул.

Рекомендации по выполнению работы

Для того чтобы программа построила график зависимости поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества, необходимо ввести в соответствующие ячейки программы значения экспериментальных данных из учебного задания.

К полученной кривой $\sigma = f(c)$ в 8–10 точках нужно провести касательные и определить тангенс угла наклона каждой касательной. В программе предусмотрена работа с *движущейся касательной* (она расположена на координатной плоскости и имеет черный цвет), о работе с ней было сказано ранее.

Следует выбрать точку на зависимости $\sigma = f(c)$, к которой нужно провести касательную. Затем внесите данные о концентрации раствора, соответствующей выбранной точке, в соответствующую ячейку таблицы программы.

c , моль/м ³			
Абсцисса точки A			
Ордината точки A			
Абсцисса точки B			
Ордината точки B			
Угловой коэффициент			
Адсорбция $\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²			

Далее необходимо выделить касательную (черная линия на рисунке) и подвести ее к нужной точке кривой. Двигая один край этой черной линии, нужно установить такое ее положение, чтобы она соответствовала положению касательной в этой точке. Затем, не двигая касательную, необходимо мысленно выбрать на ней две точки A и B , удаленные друг от друга, определить координаты этих точек (абсциссы и ординаты) и внести их в таблицу. Программа автоматически вычислит значение углового коэффициента касательной. Далее нужно передвинуть черную линию к следующей точке кривой, установить ее положение как касательной уже к новой точке и повторить процедуру «считывания» координат двух точек на касательной. Затем по формуле

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right).$$

вычислить величину адсорбции.

По данным первой и последней строк таблицы строится графическая зависимость адсорбции от концентрации ПАВ, т. е. изотерма адсорбции.

Уравнение Ленгмюра позволяет определить размеры ПАВ в поверхностном слое.

Зная значение Γ_{∞} , можно определить площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз (S_0):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}.$$

Можно также найти длину молекулы (δ) ПАВ или толщину адсорбционного слоя:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho},$$

где M — молярная масса ПАВ; ρ — плотность массы ПАВ.

В отчете по работе должны быть:

1. Название, цели работы, краткая теоретическая часть.
2. Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации $\sigma = f(C)$ с несколькими касательными.
3. Пример одного расчета углового коэффициента касательной при определенной концентрации и расчет гиббсовской адсорбции при данной концентрации
4. Итоговая таблица зависимости адсорбции от концентрации.
5. График изотермы адсорбции $\Gamma = f(C)$.
6. Расчет размеров молекул.

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ССЫЛОК

1. Пригожин И. Р., Дефей Р. Химическая термодинамика. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 533 с.
2. Степановских Е. И., Брусницына Л. А., Маскаева Л. Н. Химическая термодинамика в вопросах и ответах. Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2014. 204 с.
3. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л. : Химия, 1970. 256 с.
4. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов : справочник. Л. : Химия, 1981. 264 с.
5. Степановских Е. И. Анализ диаграмм плавкости // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. 2018. 7 февр. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/View-Meta/13708> (дата обращения: 05.05.2021).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Алексеева Т. А. Коллоидная химия. ЭОР УрФУ № 13839 / Т. А. Алексеева // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. — 2019. — 2 апр. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13839> (дата обращения: 05.05.2021).

Афанасьев Б. Н. Физическая химия : учеб. пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. — Санкт-Петербург : Лань, 2012. — 464 с. — ISBN 978-5-8114-1402-4.

Бажин Н. М. Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. — Москва : Химия. КолосС, 2004. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-3917-1.

Брусницына Л. А. Физическая химия. ЭОР УрФУ № 13668 / Л. А. Брусницына // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. — 2018. — 16 янв. — URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13668> (дата обращения: 05.05.2021).

Булатов Н. К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н. К. Булатов, А. Б. Лундин. — Москва : Химия, 1984. — 336 с.

Гамбург Ю. Д. Химическая термодинамика : учеб. пособие / Ю. Д. Гамбург. — Москва : Лаборатория знаний, 2016. — 237 с. — ISBN 978-5-906828-74-3.

Еремин В. В. Основы физической химии : учеб. пособие : в 2 ч. — Ч. 1 : Теория / В. В. Еремин [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 320 с. — ISBN 978-5-9963-0535-3(41).

Краснов К. С. Физическая химия : учеб. пособие для вузов : в 2 кн. — Кн. 1 : Строение вещества. Термодинамика / К. С. Краснов. — 3-е изд., испр. — Москва : Высш. школа, 2001. — 512 с. — ISBN 5-06-004025-9.

Кудряшева Н. С. Физическая химия : учебник для бакалавров / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — Москва : Юрайт. 2012. — 340 с. (Серия : Бакалавр. Базовый курс). — ISBN 978-5-9916-1293-7.

Марков В. Ф. Коллоидная химия: примеры и задачи : учеб. пособие / В. Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына [и др.]. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 188 с. — ISBN 978-5-7996-1435-5.

Михайлов В. А. Химическое равновесие : учеб. пособие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, М. Н. Савинкова [и др.]. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 197 с. — ISBN 9785947747560.

Назаров В. В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие для вузов / В. В. Назаров, А. С. Гродский, А. Ф. Моргунов [и др.]. — Москва : Академкнига, 2007. — 374 с. — ISBN 978-5-94628-267-3.

Степановских Е. И. Физическая химия. ЭОР УрФУ № 13732 / Е. И. Степановских // Урал. федер. ун-т. Портал информ.-образоват. ресурсов : [сайт]. — 2018. — 10 нояб. URL: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13732> (дата обращения: 05.05.2021).

Стромберг А. Г. Физическая химия : учебник для хим. специальностей вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — Москва : Высш. школа, 2001. — 527 с. — ISBN 5-06-003627-8.

Шершавина А. А. Индивидуальные задания по коллоидной химии : учеб. пособие / А. А. Шершавина. — Минск : Новое знание, 2008. — 276 с. — ISBN 978-9-8547-5322-5.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Термодинамические свойства простых веществ и соединений в водных растворах

$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ — стандартная молярная энтальпия образования данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К; $s_{k, 298}^{\text{ст}}$ — стандартная молярная энтропия вещества вида k при 298 К. Изобарная молярная теплоемкость вещества вида k при температуре T в указанном интервале температур выражается уравнением, Дж / (моль · К):

$$\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T) = a + bT + c'T^{-2} + cT^2.$$

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
<i>Простые вещества</i>					
Ag (крист.)	0	42,55	23,97	5,27	–0,25
Al (крист.)	0	28,33	20,67	12,38	–
Br ₂ (ж.)	0	152,21	75,69	–	–
Br ₂ (г.)	30,91	245,37	37,32	0,50	–1,26
C (алмаз)	1,83	2,37	9,12	13,22	–6,19
C (графит)	0	5,74	16,86	4,77	–8,54
C (г.)	716,67	157,99	20,80		
Cl (г.)	121,34	165,08	23,14	– 0,67	–0,96
Cl [–] (г.)	–233,63	153,25	20,79	–	–
Cl ₂ (г.)	0	222,98	37,03	0,67	–2,85

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{CT}}$ кДж/моль	$S_{k, 298}^{\text{CT}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{CT}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
H (г.)	217,98	114,6	20,79	–	–
H ₂ (г.)	0	130,52	27,28	3,26	0,5
I ₂ (крист.)	0	116,14	40,12	49,79	–
I (г.)	106,76	180,67	10,07	0,68	0,46
I [–] (г.)	–195,02	169,15	20,79	–	–
I ₂ (г.)	62,43	260,6	37,4	0,59	–0,71
K (крист.)	0	64,18	5,61	81,17	–
Li (крист.)	0	28,24	6,86	46,44	3,51
Mg (крист.)	0	32,68	22,30	10,63	–0,42
N ₂ (г.)	0	191,5	27,88	4,27	–
Na (крист.)	0	51,21	16,82	37,82	–
O ₂ (г.)	0	205,04	31,46	3,39	–3,77
S (г.)	278,81	167,75	23,67	–	–
S ₂ (г.)	128,37	228,03	36,11	1,09	–3,51
Sr (крист.)	0	55,69	22,22	13,89	–
Zn (крист.)	0	41,63	22,38	10,04	–
Неорганические соединения					
AgBr (крист.)	–100,42	107,11	33,18	64,43	–
AgCl (крист.)	–126,78	96,23	62,26	4,18	–11,30
AgI (крист.)	–61,92	115,48	24,35	100,83	–
AgNO ₃ (крист.)	–124,52	140,92	36,65	189,12	–
AlBr ₃ (крист.)	–513,38	180,25	49,95	169,58	–
AlCl ₃ (крист.)	–704,17	109,29	77,12	47,83	–
Al ₂ O ₃ (корунд)	–1675,69	50,92	114,56	12,89	–34,31
BaCO ₃ (крист.)	–1210,85	112,13	86,90	48,95	–11,97
BaCl ₂ (крист.)	–859,39	123,64	71,13	13,97	–
Ba(NO ₃) ₂ (крист.)	–992,07	213,80	125,73	149,37	–16,78

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$S_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
ВaO (крист.)	–553,54	70,29	53,30	4,35	–8,28
Вa(OH) ₂ (крист.)	–943,49	100,83	70,71	91,63	–
ВaSO ₄ (крист.)	–1458,88	132,21	141,42	0,0	–35,27
Вi ₂ O ₃ (крист.)	–570,70	151,46	103,51	33,47	–
CO (г.)	–110,53	197,55	28,41	4,1	–0,46
CO ₂ (г.)	–393,51	213,66	41,14	9,04	–8,54
COCl ₂ (г.)	–219,5	283,64	67,15	12,03	–9,04
COS (г.)	–141,7	231,53	48,12	8,45	–8,2
CaCO ₃ (крист.)	–1206,33	91,71	104,52	21,92	–25,94
CaCl ₂ (крист.)	–795,92	108,37	71,88	12,72	–2,51
Ca(NO ₃) ₂ (крист.)	–938,76	193,30	122,88	153,97	–17,28
CaO (крист.)	–635,09	38,07	49,62	4,52	–6,95
Ca(OH) ₂ (крист.)	–985,12	83,39	105,19	12,01	–19,0
CaSO ₄ (крист.)	–1436,28	106,69	70,21	98,74	–
Ca ₃ (PO ₄) ₂ – α	–4120,82	235,98	201,84	166,02	–20,92
CdCl ₂ (крист.)	–390,79	115,27	61,25	40,17	–
CdO (крист.)	–258,99	54,81	48,24	6,38	–4,90
CdS (крист.)	–156,90	71,13	53,97	3,77	–
CoCl ₂ (крист.)	–312,34	109,29	60,29	61,09	–
CrO ₃ (крист.)	–590,36	73,22	82,55	21,67	–17,49
Cr ₂ O ₃ (крист.)	–1140,36	81,17	119,37	9,20	–15,65
CuCl (крист.)	–137,24	87,02	38,27	34,38	–
CuCl ₂ (крист.)	–205,85	108,07	67,44	17,56	–
CuO (крист.)	–162,00	42,63	43,83	16,77	–5,88
CuS (крист.)	–53,14	66,53	44,35	11,05	–

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{CT}}$ кДж/моль	$S_{k, 298}^{\text{CT}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{CT}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
CuSO ₄ (крист.)	-770,90	109,20	78,53	71,96	–
Cu ₂ O (крист.)	-173,18	92,93	56,57	29,29	–
Cu ₂ S (крист.)	-79,50	120,92	39,25	130,54	–
Fe ₂ O ₃ (крист.)	-322,16	87,45	97,74	72,13	-12,89
Fe ₃ O ₄ (крист.)	-1117,13	146,19	86,27	208,92	–
HBr (г.)	-36,38	198,58	26,15	5,86	1,09
HCN (г.)	132,00	201,71	39,37	11,30	-6,02
HCl (г.)	-92,31	186,79	26,53	4,6	1,09
HJ (г.)	26,36	206,48	26,32	5,94	0,92
HNCS (г.)	127,61	248,03	26,48	76,99	-34,18
H ₂ O (ж.)	-285,83	69,95	39,02	76,64	11,96
H ₂ O (г.)	-241,81	188,72	30,00	10,71	0,33
H ₂ O ₂ (ж.)	-187,86	109,60	53,60	117,15	–
H ₂ O ₂ (г.)	-135,88	234,41	52,30	11,88	-11,88
H ₂ S (г.)	-20,6	205,7	29,37	15,4	
KBr (крист.)	-393,80	95,94	48,37	13,89	–
KCl (крист.)	-436,68	82,55	41,38	21,76	3,22
KJ (крист.)	-327,90	106,40	38,84	28,92	4,93
K ₂ CO ₃ (крист.)	-1150,18	155,52	80,29	109,04	–
KOH (крист.)	-424,72	79,28	42,66	76,96	–
K ₂ SO ₄ (крист.)	-1433,69	175,56	120,37	99,58	-17,82
MgCO ₃ (крист.)	-1095,85	65,10	77,91	57,74	-17,41
MgO (крист.)	-601,49	27,07	48,98	3,14	-11,44
MgSO ₄ (крист.)	-287,42	91,55	106,44	46,28	-21,90
NH ₃ (г.)	-45,94	192,66	29,80	25,48	-1,67

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$S_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
NO (г.)	91,26	210,64	29,58	3,85	–0,59
NO ₂ (г.)	34,19	240,06	41,16	11,33	–7,02
N ₂ O (г.)	82,01	219,83	45,69	8,62	–8,53
N ₂ O ₄ (г.)	11,11	304,35	83,89	39,75	–14,90
N ₂ O ₅ (г.)	13,30	355,65	127,45	16,54	–32,85
NaBr (крист.)	–361,41	86,82	47,92	13,31	–
NaCl (крист.)	–411,12	72,13	45,94	16,32	–
NaF (крист.)	–573,63	51,30	43,51	16,23	–1,38
NaHCO ₃ (крист.)	–947,30	102,10	44,89	143,89	–
NaI (крист.)	–287,86	98,32	48,88	12,05	–
NaNO ₃ (крист.)	–466,70	116,50	25,69	225,94	–
NaOH (крист.)	–426,35	64,43	7,34	125,00	13,38
Na ₂ CO ₃ (крист.)	–1130,80	138,80	70,63	135,6	–
NiCl ₂ (крист.)	–304,18	98,07	73,27	13,23	–4,98
PCl ₃ (г.)	–287,02	311,71	80,11	3,1	7,99
PCl ₃ (ж.)	–320,91	218,49	131,38	–	–
PCl ₅ (г.)	–374,89	364,47	129,49	2,93	–16,40
SO ₂ (г.)	–296,9	248,07	46,19	7,87	–7,7
SO ₂ Cl ₂ (г.)	–363,17	311,29	87,91	16,15	–14,23
SO ₂ Cl ₂ (ж.)	–394,13	216,31	133,89	–	–
SO ₃ (г.)	–395,85	256,69	64,98	11,75	–16,37
ZnCO ₃ (крист.)	–812,53	80,33	38,91	138,07	–
ZnCl ₂ (крист.)	–415,05	111,46	60,67	23,01	–
ZnCl ₂ (г.)	–265,68	276,56	60,25	0,84	–
ZnO (крист.)	–348,11	43,51	48,99	5,1	–9,12
ZnS (крист.)	–205,18	57,66	49,25	5,27	–4,85

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$, кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$, Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Органические соединения					
CH ₄ (г.) метан	−74,85	186,27	14,32	74,66	−17,43
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	226,75	200,82	20,44	66,65	−26,48
C ₂ H ₄ (г.) этилен	52,3	219,45	11,32	122,01	−37,9
C ₂ H ₆ (г.) этан	−84,67	229,49	5,75	175,11	−57,85
C ₃ H ₄ (г.) пропадиен	192,13	243,93	13,05	175,31	−71,17
C ₃ H ₄ (г.) метилацетилен	185,43	248,11	18,45	151,36	60,17
C ₃ H ₆ (г.) циклопропан	53,30	237,44	−14,94	268,91	−105,90
C ₃ H ₆ (г.) пропилен	20,41	266,94	12,44	188,38	−47,60
C ₃ H ₈ (г.) пропан	−103,85	269,91	1,72	270,75	−94,48
C ₄ H ₆ (г.) бутадиен	110,16	278,74	8,08	273,22	−111,75
C ₄ H ₈ (г.) циклобутан	26,65	265,39	−24,43	365,97	−140,88
C ₄ H ₈ (г.) 1-бутен	−0,13	305,6	21,47	258,4	−80,84
C ₄ H ₈ (г.) цис-2-бутен	−5,69	300,83	8,56	269,08	82,98
C ₄ H ₈ (г.) транс-2-бутен	−11,17	296,45	8,38	307,54	−148,26
C ₄ H ₈ (г.) 2-метилпропен	−16,90	293,59	7,08	321,63	−166,07
C ₄ H ₁₀ (г.) бутан	−126,15	310,12	18,23	303,56	−92,65
C ₅ H ₁₀ (ж.) циклопентан	−105,97	204,40	126,82	−	−
C ₅ H ₁₀ (г.) циклопентан	−77,24	292,88	−42,43	475,30	−182,51

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p,k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
C_5H_{10} (г.) 1-пентен	–20,92	345,81	7,48	424,0	–232,1
C_5H_{12} (ж.) пентан	173,33	262,85	172,90	–	–
C_5H_{12} (г.) пентан	–146,44	348,95	6,90	425,93	–154,39
C_6H_6 (г.) бензол	82,93	269,2	–21,09	400,12	–169,87
C_6H_6 (ж.) бензол	49,03	173,26	59,50	255,01	–
C_6H_{10} (г.) циклогексен	–40,17	310,45	105,02	–	–
C_6H_{12} (ж.) циклогексан	–156,23	204,35	156,48	–	–
C_6H_{12} (г.) циклогексан	–123,14	298,24	–51,71	598,77	–230,00
n - C_6H_{12} (г.) 1-гексен	–41,67	384,64	8,63	514,63	–282,0
$C_5H_9 \cdot CH_{3\text{цикл}}$ (г.) метилциклопентан	–106,69	339,9	–50,14	638,0	–365,0
C_6H_{12} (г.) <i>транс</i> -2-гексен	–84,05	315,0	8,32	487,0	–
C_6H_{14} (ж.) гексан	–198,82	296,02	194,93	–	–
C_6H_{14} (г.) гексан	–167,19	388,40	8,66	505,85	–184,43
C_7H_8 (ж.) толуол	12,01	220,96	59,62	326,98	–
C_7H_8 (г.) толуол	50,00	320,66	–21,95	476,85	–190,33
C_7H_{16} (ж.) гептан	–224,54	328,79	138,91	–	–
C_7H_{16} (г.) гептан	–187,78	427,90	10,00	587,14	–215,56
C_7H_{16} (г.) 2,3-диметилпентан	45,6	910,2	12,30	775,0	–848,0
o - C_8H_{10} (ж.) <i>о</i> -ксилол	–24,43	246,02	187,86	–	–
o - C_8H_{10} (г.) <i>о</i> -ксилол	19,00	352,75	0,04	504,59	–193,55

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$m\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г.) <i>м</i> -ксилол	17,24	357,69	–11,30	526,64	–204,76
$n\text{-C}_8\text{H}_{10}$ (г.) <i>н</i> -ксилол	17,95	352,42	–10,67	521,03	–200,66
C_8H_{10} (г.) этилбензол	29,79	360,45	–15,61	548,82	–220,37
C_8H_{18} (г.) октан	–208,45	466,73	6,91	741,9	–397,27
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$ (г.) пропилбензол	7,82	400,58	–29,95	742,07	–452,3
C_9H_{12} (г.) изопропилбензол (кумол)	3,93	388,57	–38,40	772,46	–482,99
C_9H_{20} (г.) нонан	–229,03	505,68	8,73	578,7	487,56
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (г.) <i>п</i> -дизопропил- бензол	5,67	679,0	97,8	88,0	–541,0
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (г.) додекан	–286,69	622,54	14,19	844,82	593,08
CH_2O (г.) формальдегид	–115,9	218,75	18,82	58,38	–15,61
CH_2O_2 (ж.) муравьиная кислота	–424,76	128,95	99,04	–	–
CH_2O_2 (г.) муравьиная кислота	–387,80	248,77	19,40	142,80	–47,50
CH_4O (ж.) метанол	–238,57	126,78	81,60	–	–
CH_4O (г.) метанол	–201,00	239,76	15,28	105,2	–34,04
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (г.) ацетальдегид	–166,00	264,20	13,00	153,50	–53,70
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (крист.) щавелевая кислота	–829,94	120,08	109,00	–	–
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ж.) уксусная кислота	–484,09	159,83	123,43	–	–

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$ кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$ Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (г.) уксусная кислота	-434,84	282,5	14,82	196,7	-77,7
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (ж.) этанол	-276,98	160,67	111,96	–	–
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (г.) этанол	-234,80	281,38	10,99	204,70	-74,20
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (г.) диметиловый эфир	184,05	267,06	16,18	183,90	-58,70
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (г.) пропанол	-257,53	324,80	13,10	277,50	-98,44
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ж.) ацетон	-248,11	200,44	125,00	–	–
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (г.) ацетон	-217,57	294,93	22,47	201,80	-63,50
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (ж.) бутанол	-325,56	225,73	183,26	–	–
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (г.) бутанол	-274,43	363,17	14,68	358,10	-129,00
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (крис-т.) фенол	-164,85	144,01	134,70	–	–
CCl_4 (ж.) тетрахлорметан	-132,84	216,19	131,70	–	–
CCl_4 (г.) тетрахлорметан	-100,42	310,12	59,36	97,00	-49,57
CHCl_3 (ж.) трихлорметан	-132,21	202,92	116,30	–	–
CHCl_3 (г.) трихлорметан	-101,25	295,64	29,50	148,90	-90,70
CH_2Cl_2 (ж.) дихлорметан	-124,26	178,66	100,00	–	–
CH_2Cl_2 (г.) дихлорметан	-95,39	270,24	22,09	111,30	-46,36
CH_3Cl (г.) хлорметан	-66,31	234,17	15,57	92,74	-28,31
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (ж.) хлорбензол	10,79	209,20	145,60	–	–

Вещество	$\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\text{ст}}$, кДж/моль	$s_{k, 298}^{\text{ст}}$, Дж/(моль · К)	Коэффициенты уравнения $\Delta c_{p, k}^{\text{ст}}(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (г.) хлорбензол	51,84	313,46	–3,09	388,92	–166,25
CH_5N (г.) метиламин	–23,01	242,59	14,70	132,60	–41,08
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ (г.) диметиламин	–18,83	272,96	4,54	242,10	–86,84
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ (г.) триметиламин	–23,85	288,78	1,60	341,00	–129,30
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (ж.) пиридин	99,96	177,90	132,72	–	–
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (г.) пиридин	140,16	282,80	–18,45	370,10	–154,30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (ж.) нитробензол	15,90	224,26	186,0	–	–
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж.) анилин	31,09	191,29	190,79	–	–
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (г.) анилин	86,86	319,20	–6,00	439,40	–185,30

**Мольные изменения энтальпии
и энтропии при фазовых превращениях**

Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta h_k^{\alpha, \alpha \rightarrow \beta}$, кДж/моль	$\Delta s_k^{\alpha, \alpha \rightarrow \beta}$, Дж/(моль · К)
	α	β			
Неорганические вещества					
Ag	крист.	ж.	1235,08	11,30	9,17
Al	крист.	ж.	933,52	10,80	11,55
Br ₂	ж.	г	332,35	29,56	88,93
J ₂	крист.	ж.	386,75	15,78	40,82
	ж.	г	458,65	41,83	91,19
K	крист.	ж.	336,35	2,336	6,91
Mg	крист.	ж.	922	8,482	9,2
Na	крист.	ж.	371,01	2,599	7,009
S	ж.	г	717,75	9,2	12,85
Zn	крист.	ж.	692,73	7,24	10,46
	ж.	г	1179,35	115,39	97,85
AgBr	крист. I	ж.	697	8,79	12,60
AgCl	крист.	ж.	728	13,23	18,17
AgJ	крист. I, куб	ж.	827	9,42	11,39
AgNO ₃	крист. I	ж.	482,85	12,1	25,16
AlCl ₃	крист.	ж.	465,65	35,34	76,62
BaCO ₃	крист. (α)	крист. (β)	1079	18,80	17,42
	крист. (β)	крист. (γ)	1241	3,06	2,47
BaCl ₂	крист. (α)	крист. (β)	1198	16,96	14,15
	крист. (β)	ж.	1235	15,99	12,94
Ba(NO ₃) ₂	крист.	ж.	868,7	25	29
BaO	крист.	ж.	2198	57,8	26,3
Ba(OH) ₂	крист.	ж.	681	15,57	23,0
BaSO ₄	крист.	ж.	1623	40,6	25,1

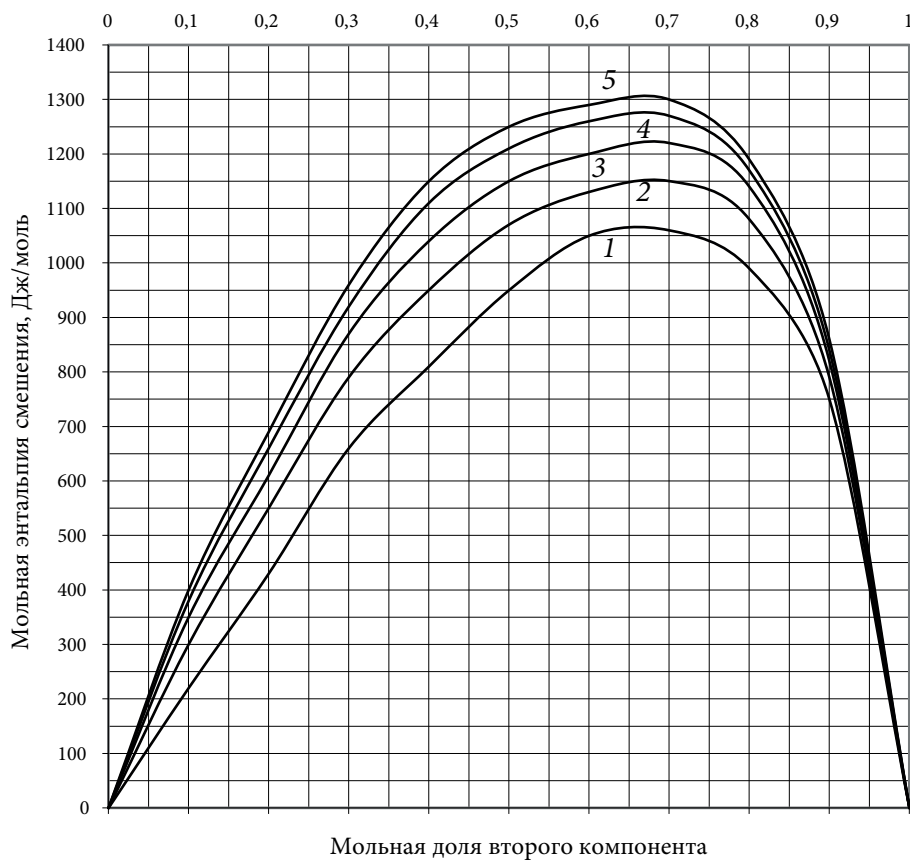
Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta h_k^{o, \alpha \rightarrow \beta}$, кДж/моль	$\Delta s_k^{o, \alpha \rightarrow \beta}$, Дж/(моль · К)
	α	β			
Bi_2O_3	крист. I, куб	ж.	1101	16,70	15,16
CS_2	ж.	г.	319,39	26,79	83,90
CaCO_3	крист. (арагонит)	крист. (кальцит)	323	0,188	0,582
CaCl_2	крист.	ж.	1055	28,39	25,88
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	крист.	ж.	834	21,3	25,5
CaO	крист.	ж.	2888	79,5	27,545
CoCl_2	крист.	ж.	1013	38,5	8,71
CrO_3	крист.	ж.	470	14,2	30,3
CuO	крист.	ж.	1720	55,7	32,36
CuS	крист.	г.	1383	316,1	228,4
Cu_2O	крист.	ж.	1515	64,27	42,41
Fe_2O_3	крист. (α)	крист. (β)	950	0,67	0,71
	крист. (β)	крист. (γ)	1050	0	0
Fe_3O_4	крист. (α)	крист. (β)	900	0	0
	крист. (β)	ж.	1870	138,2	73,9
HCN	ж.	г.	298,8	25,234	84,45
HNO_3	ж.	г.	298,15	38,19	131,42
H_2O	ж.	г.	373,15	40,683	109,02
H_2O_2	ж.	г.	431	43,1	100
KBr	крист.	ж.	1001	25,163	25,08
KCl	крист.	ж.	1044	26,301	25,192
KJ	крист.	ж.	958	24,07	25,1
K_2CO_3	крист.	ж.	1174	27,6	23,5
KOH	крист. (α)	крист. (β)	517±5	6,45	12,5
	крист. (β)	ж.	678	8,92	13,4
K_2SO_4	крист. (α)	крист. (β)	855	8,96	10,46
	крист. (β)	ж.	1341	36,82	27,46
N_2O_4	ж.	г.	294	38,56	131,17

Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta h_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$, кДж/моль	$\Delta s_k^{\circ, \alpha \rightarrow \beta}$, Дж/(моль · К)
	α	β			
N_2O_5	ж.	г.	306	54,0	176,7
NaBr	крист.	ж.	1023	26,17	25,615
NaCl	крист.	ж.	1074	28,18	26,239
NaF	крист.	ж.	1269	33,45	26,38
NaJ	крист.	ж.	933	23,65	25,309
NaOH	крист. (α)	крист. (β)	566	6,36	11,246
	крист. (β)	ж.	592,3	6,36	10,730
Na_2CO_3	крист. (α)	крист. (β)	723,15	0,690	0,954
	крист. (β)	ж.	1123	37,68	26,431
$NiCl_2$	крист.	ж.	1282,35	77,33	60,29
$PbCl_2$	крист.	ж.	768	23,86	31,07
SO_2Cl_2	ж.	г.	342,65	28,05	82,1
$ZnCl_2$	крист.	ж.	590	10,26	17,36

Органические вещества

CCl_4 тетрахлорметан	ж.	г.	349,88	30,02	85,79
$CHCl_3$ хлороформ	ж.	г.	334,35	29,52	88,3
CH_2Cl_2 дихлорметан	ж.	г.	313,25	28,05	89,6
CH_2O_2 муравьиная кислота	ж.	г.	298,15	46,55	156,17
CH_4O метиловый спирт	ж.	г.	337,77	35,29	104,7
CH_5N метиламин	ж.	г.	266,75	27,6	103,58
CH_3NO_2 нитрометан	ж.	г.	298,15	38,26	128,37
C_2H_6O этиловый спирт	ж.	г.	351,47	39,3	111,8
$C_2H_6O_2$ этиленгликоль	ж.	г.	470,39	48,6	103,4

Вещество	Состояние		Температура, К	$\Delta h_k^{o, \alpha \rightarrow \beta}$, кДж/моль	$\Delta s_k^{o, \alpha \rightarrow \beta}$, Дж/(моль · К)
	α	β			
C_2H_7N диметиламин	ж.	г.	279,95	26,4	94,2
C_3H_6O ацетон	ж.	г.	329,28	29,107	88,3
$C_3H_6O_2$ пропионовая кислота	крист. ж.	ж. г.	250,75 298,15	7,5 57,3	29,9 68,4
C_3H_8O пропиловый спирт	ж.	г.	370,35	41,248	111,3
C_4H_8 бутан	ж.	г.	272,65	22,408	82,2
$C_4H_{10}O$ бутиловый спирт	ж.	г.	390,83	43,17	110,4
C_5H_{10} циклопентан	ж.	г.	222,41	27,315	84,8
C_5H_{12} пентан	ж.	г.	309,22	25,797	83,5
C_5H_5N пиридин	ж.	г.	388,38	35,136	90,5
C_6H_6 бензол	ж.	г.	353,25	30,78	87,2
C_6H_{12} циклогексан	ж.	г.	353,88	29,98	84,7
C_6H_{14} гексан	ж.	г.	341,89	24,872	84,4
C_6H_5Cl хлорбензол	ж.	г.	404,85	36,55	90,3
C_6H_6O фенол	крист. ж.	ж. г.	314,06 454,99	11,522 40,74	36,7 89,5
C_6H_7N анилин	ж.	г.	457,55	44,560	97,4
$C_6H_5NO_2$ нитробензол	крист. ж.	ж. г.	278,9 484	11,64 40,796	41,7 84,3
C_7H_8 толуол	ж.	г.	383,77	33,205	86,5
C_8H_{10} о-ксилол	ж.	г.	417,56	36,84	88,2

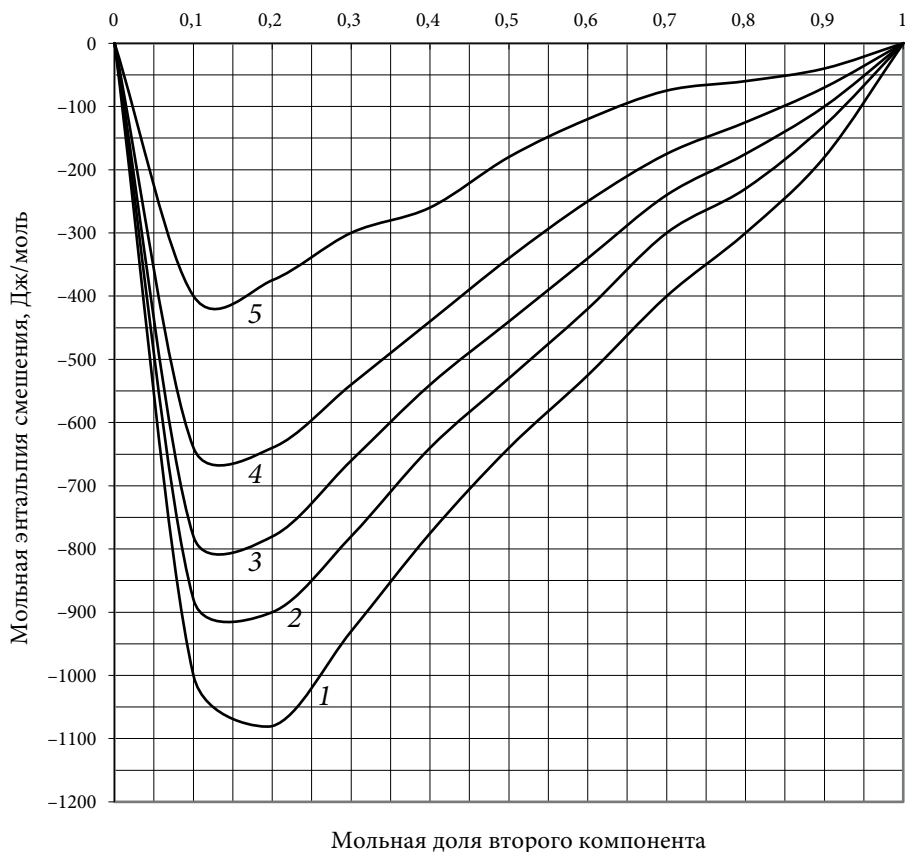


Зависимость мольной энthalпии смешения раствора пропанол — бензол от мольной доли бензола [3, с. 147] при различных температурах:
 линия 1 — 298 К; линия 2 — 303 К; линия 3 — 308 К; линия 4 — 313 К; линия 5 — 308 К

Мольная доля этанола, N_2	Мольная изобарная теплоемкость раствора пропанол — бензол* при температуре		
	305 К	310 К	315 К
0	145,6	148,2	150,0
0,1	149,2	153,2	158,9
0,2	150,9	155,7	162,8
0,3	151,4	157,2	164,0
0,4	151,0	156,9	164,1
0,5	149,5	155,6	162,5
0,6	148,0	153,8	160,2

Мольная доля этанола, N_2	Мольная изобарная теплоемкость раствора пропанол — бензол* при температуре		
	305 К	310 К	315 К
0,7	145,9	151,6	157,3
0,8	143,8	149,0	153,9
0,9	140,9	145,1	149,3
1,0	137,0	138,1	139,2

*Источник: [4, с. 235].

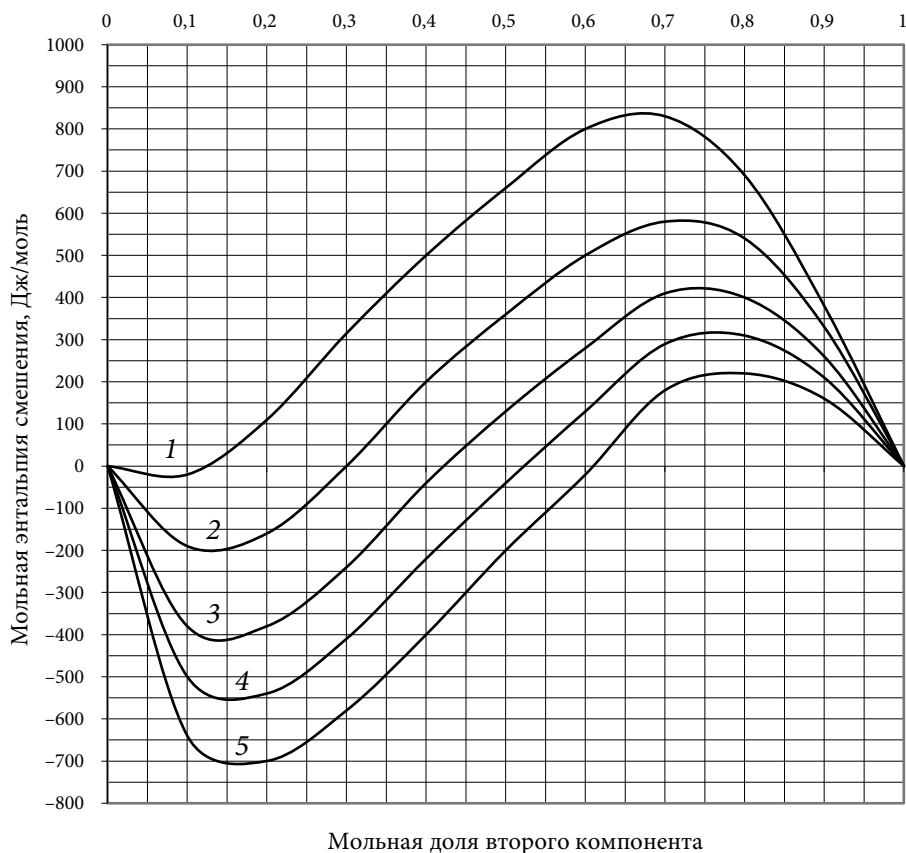


Зависимость мольной энтропии смешения раствора вода — этанол от мольной доли этанола [3, с. 65–66] при различных температурах: линия 1 — 273 К; линия 2 — 288 К; линия 3 — 298 К; линия 4 — 308 К; линия 5 — 323 К

Мольная доля этанола, N_2	Мольная изобарная теплоемкость раствора вода — этанол* при температуре		
	298 К	303 К	313 К
0	75,3	75,6	76,0
0,1	90,4	92,5	94,7
0,2	95,4	97,6	100,0
0,3	98,0	100,3	103,4
0,4	100,0	101,8	103,8
0,5	102,9	105,2	107,8
0,6	106,0	108,0	110,4

Мольная доля этанола, N_2	Мольная изобарная теплоемкость раствора вода — этанол* при температуре		
	298 К	303 К	313 К
0,7	107,0	109,1	111,9
0,8	109,7	112,1	115,3
0,9	111,6	114,3	117,9
1,0	112,0	115,3	119,0

*Источник: [4, с. 202].



Зависимость мольной энтальпии смешения раствора вода — ацетон от мольной доли ацетона [3, с. 68–69] при различных температурах: линия 1 — 293 К; линия 2 — 308 К; линия 3 — 323 К; линия 4 — 343 К; линия 5 — 363 К

Мольная доля этанола, N_2	Мольная изобарная теплоемкость раствора вода — ацетон* при температуре				
	298 К	303 К	308 К	313 К	323 К
0	75,3	75,6	75,9	76,0	76,3
0,1	89,3	89,6	90,2	90,4	90,8
0,2	94,4	94,9	95,7	96,0	96,4
0,3	101,5	102,0	103,1	103,5	104,0
0,4	107,0	107,7	109,0	109,4	110,0
0,5	111,2	111,8	113,5	114,0	114,7
0,6	115,1	115,8	117,8	118,4	119,1

Мольная доля этанола, N_2	Мольная изобарная теплоемкость раствора вода — ацетон* при температуре				
	298 К	303 К	308 К	313 К	323 К
0,7	118,1	118,9	121,1	121,8	122,6
0,8	121,4	123,9	124,07	125,5	126,3
0,9	123,3	124,3	127,0	127,9	128,8
1,0	125,0	127,0	129,0	130,0	131,0

*Источник: [4, с. 203].

Учебное издание

Степановских Елена Ивановна
Алексеева Татьяна Анатольевна
Брусницына Людмила Александровна

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Н. В. Чапаева*
Корректор *Н. В. Чапаева*
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

Подписано в печать 23.03.2022 г. Формат 70 × 100 1/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,61.
Уч.-изд. л. 8,5. Тираж 30 экз. Заказ 38

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

