

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Российский государственный университет нефти и газа  
(национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Факультет химической технологии и экологии

Кафедра физической и коллоидной химии

## **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Под редакцией профессора В.А. Винокурова**

Рекомендовано методической комиссией факультета химической технологии и экологии в качестве учебного пособия для студентов химических специальностей

Москва 2020

ББК 74.58  
И 65

**Авторский коллектив:** Н.А. Сваровская, С.Н.Бабаев, В.И. Фролов, В.Д. Стыценко, А.А.Новиков.

**Рецензенты:** Заведующий кафедрой химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, профессор, д.х.н. Караханов Р.А.

**Лабораторный практикум по физической химии:** учебное пособие /Под редакцией д.х.н, профессора В.А.Винокурова. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. – 100 с.

**ISBN.....**

Лабораторный практикум, предназначенный для подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 – "Химическая технология" и 18.03.02 – "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии", включает основные теоретические вопросы курса по термохимии, фазовому равновесию однокомпонентных систем, коллигативным свойствам разбавленных растворов, термодинамике растворов, фазовому равновесию бинарных растворов, фазовому равновесию в конденсированных системах, электрохимии растворов, кинетике, катализу и задачи для самостоятельного решения. Представлено описание четырнадцати лабораторных работ с их подробным описанием, необходимым для освоения базовых навыков работы в химической лаборатории, пять из которых являются новыми и публикуются впервые; остальные существенным образом модифицированы как в технике оформления эксперимента, так и в методике обработки экспериментальных данных.

## Содержание

Содержание.....	3
<b>1. Введение.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Термохимия.....</b>	<b>8</b>
1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	8
2. Задачи для самостоятельного решения.....	12
3. Практическая часть.....	13
Лабораторная работа №1 – Определение теплоты нейтрализации.....	13
Лабораторная работа №2 – Определение теплоты растворения соли в воде .....	26
4. Контрольные вопросы.....	41
<b>3. Фазовое равновесие однокомпонентных систем.....</b>	<b>43</b>
1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	43
2. Задачи для самостоятельного решения.....	48
3. Практическая часть.....	50
Лабораторная работа №3 – Определение температурной зависимости давления насыщенных паров и теплоты испарения индивидуальных жидкостей.....	50
Лабораторная работа №4 – Определение теплоты испарения индивидуальных жидкостей.....	63
4. Контрольные вопросы.....	67
<b>4. Коллигативные свойства разбавленных растворов .....</b>	<b>69</b>
1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	80
3. Практическая часть.....	80
Лабораторная работа №5 – Определение молекулярной массы растворённого вещества эбулиоскопическим методом.....	80
Лабораторная работа № 6 – Определение молекулярной массы растворённого вещества криоскопическим методом.....	91

4. Контрольные вопросы.....	101
<b>5.Термодинамика растворов. Определение парциальных молярных теплот растворения солей.....</b>	<b>104</b>
1.Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	104
2.Задачи для самостоятельного решения.....	114
3.Практическая часть .....	115
Лабораторная работа №7– Определение парциальных молярных теплот растворения солей.....	115
4. Контрольные вопросы.....	117
<b>6.Фазовые равновесия бинарных растворов .....</b>	<b>120</b>
1.Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	120
2.Задачи для самостоятельного решения.....	141
3.Практическая часть.....	143
Лабораторная работа №8– Исследование равновесия «двухкомпонентный раствор– пар» для полностью смешивающихся жидкостей, не образующих азеотропных смесей.....	143
Лабораторная работа № 9 – Исследование равновесия «раствор – пар» полностью смешивающихся жидкостей, образующих азеотропные смеси .....	149
Лабораторная работа № 10 – Изучение взаимной растворимости жидкостей ограниченно смешивающихся друг с другом.....	150
4. Контрольные вопросы.....	152
<b>7. Фазовые равновесия в конденсированных системах. Термический анализ.....</b>	<b>154</b>
1.Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	154
2.Задачи для самостоятельного решения.....	165
3.Практическая часть.....	168

Лабораторная работа № 11(вариант 1) – Исследование равновесия «жидкость - твердое вещество» для двухкомпонентной системы (с одной эвтектикой, без твердых растворов и химических соединений).....	168.
Лабораторная работа № 11(вариант 2) – Исследование равновесия «жидкость - твердое вещество» для двухкомпонентной системы (с одной эвтектикой, без твердых растворов и химических соединений).....	189
4. Контрольные вопросы.....	191
<b>8.Электрохимия растворов.....</b>	<b>192</b>
1.Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	192
2.Задачи для самостоятельного решения.....	200
3.Практическая часть.....	
Лабораторная работа №13 – Определение константы диссоциации слабого электролита методом электропроводности.....	200
4. Контрольные вопросы.....	209
<b>9.Кинетика химических реакций .....</b>	<b>210</b>
1.Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	210
2.Задачи для самостоятельного решения.....	223
3.Практическая часть.....	227
Лабораторная работа № 14(вариант1) – Изучение кинетики гидролиза уксусного ангидрида с использованием метода электропроводности.....	227
Лабораторная работа № 14(вариант2)– Фотометрическое изучение кинетики разложения комплексного триоксалата марганца.....	241
4. Контрольные вопросы.....	244
<b>10. Катализ химических реакций.....</b>	<b>246</b>
1.Вопросы теоретического курса для подготовки к работе.....	246
3.Практическая часть.....	
Лабораторная работа № 15 – Каталитическое разложение гидропероксидов.....	249.

3. Контрольные вопросы.....258

**ПРИЛОЖЕНИЕ**.....

## 1. Введение

Настоящий практикум по физической химии включает лабораторные работы по разделам курса «Физическая химия»: термохимии, фазовому равновесию однокомпонентных систем, коллигативным свойствам разбавленных растворов, термодинамике растворов, фазовому равновесию бинарных растворов, фазовому равновесию в конденсированных системах, электрохимии растворов, кинетике, катализу химических реакций. изучаемых в 3-5 семестрах в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, в соответствии с учебным планом направления подготовки бакалавров 18.03.01 – Химическая технология и 18.03.02 – "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии",

Практикум дает возможность студенту познакомиться с тем, как на свойствах и поведении реальных веществ проявляются теоретические положения физической химии. Вместе с тем, работа в лаборатории знакомит с методами и приемами, соблюдение которых позволяет правильно поставить опыт и получить реальные, неискаженные сведения о веществе. Работа в физико-химической лаборатории только тогда имеет смысл и повышает квалификацию студента, когда она выполняется сознательно, с пониманием теоретического смысла эксперимента. Поэтому в настоящем руководстве описаниям конкретных лабораторных работ предшествуют краткие теоретические вводные пояснения, приводятся задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы для лучшего понимания соответствующего раздела.

Работая в лаборатории, студент знакомится с принципом работы и устройством современных приборов и оборудования, с приемами компьютерной обработки экспериментальных данных. Например, большинство лабораторных работ выполняется студентами на учебно-лабораторных комплексах «Химия», «Экрос», куда входят компьютер, центральный контроллер и различные датчики (температуры, проводимости, оптической плотности), что позволяет определять тепловые эффекты при различных реакциях, теплоты фазовых переходов однокомпонентных систем, начало фазовых переходов, константы диссоциации различных электролитов, скорости и порядки химических реакций. При этом не только происходит регистрация

физико-химических параметров и управление экспериментом, но и компьютерная обработка результатов эксперимента, освобождая студента от рутинного счёта.

В практикуме используются хроматографы, современные фотоколориметры, рефрактометры, современные учебно-лабораторные комплексы «Химия», «Экрос».

Практикум включает описание пятнадцати лабораторных работ. В отличие от лабораторных работ, изданных ранее в данном практикуме лабораторные работы существенным образом модифицированы и приводятся описания пяти новых лабораторных работ.

Лабораторные работы по термохимии, определению каллигативных свойств растворов (эбулископия, криоскопия), парциальных мольных величин, по исследованию равновесия двухкомпонентный «раствор – пар», фазовых переходов бинарных твердых растворов разработаны проф. Сваровской Н.А., доц. Новиковым А.А., доц. Митюком Д.Ю.

Лабораторные работы по определению давления насыщенного пара (ДНП) индивидуальных жидкостей, определению зависимости ДНП от температуры, определению теплоты испарения индивидуальных жидкостей, по каталитическому разложению гидропероксидов и кинетике химических реакций разработаны доц. Фроловым В.И., проф. Стыценко В.Д. и доц. Новиковым А.А.

Лабораторные работы по определению константы диссоциации электролитов проф. Н.А.Сваровской, доц. Бабаевым С.Н., доц. Фроловым В.И.

## 2.Термохимия

### 1.Вопросы теоретического курса для подготовки к работе[1-5]

Термохимия – раздел физической химии, в котором изучаются тепловые явления и разрабатываются методы для вычисления тепловых эффектов химических реакций, фазовых переходов, процессов кристаллизации, растворения и др.

В основе термохимии лежит закон, открытый и экспериментально проверенный в 1840 году Г.И. Гессом: «Каким бы путём не совершалось соединение, шло ли оно непосредственно или происходило косвенным путём в несколько приёмов, количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно». Тепловой эффект химической реакции, проходящей непосредственно между исходными веществами, равен сумме тепловых эффектов реакций проходящих через определённое число стадий, при  $p, V = const$  или  $p, T = const$ .

Этот закон является следствием первого начала термодинамики, который гласит: «Изменение внутренней энергии, равное разности теплового эффекта и работы»[1, 2].  $(\Delta U = Q - W)$  не зависит от пути протекания процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы" или «Теплота, поводимая к системе расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение работы». Для химического процесса в отсутствие максимальной работы при  $p, V = const$  тепловой эффект равен изменению внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U . \quad (1)$$

Вследствие этого, теплота приобретает свойства термодинамической функции.

Выделяя из максимальной работы работу расширения, получим:

$$Q_V = \Delta U + p \cdot \Delta V + W' , \quad (2)$$

где  $W'$  – максимальная работа.

Уравнения (2) можно представить в другой форме:

$$Q_V = \Delta U + p \cdot (V_2 - V)_1 + W' . \quad (3)$$

Раскрывая скобки и группируя слагаемые, получим уравнение:

$$Q_V = (U_2 + p \cdot V_2) + (U_1 + p \cdot V_1) + W', \quad (4)$$

где  $\Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H$  – энтальпия нагревания.

Откуда получим:  $Q_p = \Delta H + W'$ . (5)

В отсутствии максимально-полезной работы, при  $p, T = const$ , получаем, что тепловой эффект равен изменению энтальпии.

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы или энтальпии. Внутренняя энергия (энтальпия) продуктов реакции отличается от внутренней энергии (энтальпии) исходных веществ. Следовательно, уравнения (1) и (2) отражают следствия первого закона термодинамики и основу закона постоянства суммы теплот Г.И. Гесса[1],[ 2, с. 89].

Теплоты химических реакций, протекающих при  $p, V = const$  или  $p, T = const$ не зависят от числа промежуточных стадий, а определяются начальным и конечным состоянием системы[3].

При экспериментальном и расчётном определении тепловых эффектов реакции используют величины **удельной** и **молярной теплоёмкостей**. Теплоты химических реакций связаны с теплоёмкостями уравнениями (6) и (7)[4, с. 205-207].

**Удельная (массовая) теплоёмкость** обозначается **прописной буквой (c)**. Величина её оценивается изменением количества теплоты, необходимой для нагрева единицы массы вещества на 1 градус (Дж/г· К):

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right)_p \quad \text{и} \quad c_v = \frac{1}{m} \cdot \left( \frac{\delta Q_v}{dT} \right)_v, \quad (6)$$

где  $m$  – масса, г;

$dT$  – прирост температуры, переданной веществу.

**Молярная теплоёмкость** обозначается **заглавной буквой (C)**. Под молярной теплоемкостью понимается отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому изменению темпе-

ратуры (Дж/моль·К):

$$C_p = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right)_p \quad \text{и} \quad C_v = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{\delta Q_v}{dT} \right)_v, \quad (7)$$

где  $n = m/M$  – число моль вещества,  $M$  – молекулярная масса вещества.

Теплоту процесса определяют с помощью интегральных уравнений:

$$Q_p = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT; \quad (8)$$

$$Q_p = m \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1); \quad (9)$$

$$Q_p = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT; \quad (10)$$

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1). \quad (11)$$

Средние теплоёмкости определяют как правило при  $p = \text{const}$  по уравнениям:

$$\bar{c}_p = \frac{1}{m} \cdot \left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right)_p \quad \text{и} \quad \bar{C}_p = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right)_p, \quad (12)$$

а теплоту процесса определяют по средним значениям теплоёмкостей с помощью интегральных уравнений:

$$Q_p = m \cdot \bar{c}_p \cdot (T_2 - T_1); \quad (13)$$

$$Q_p = n \cdot \bar{C}_p \cdot (T_2 - T_1). \quad (14)$$

Теплоты экспериментально рассчитывают по данным, определённым для каждого процесса – физического или химического, с помощью калориметров разной конструкции.

**Калориметр** (от лат. *color* – тепло и *meter* – мера) – специальный прибор с изотермической оболочкой, который предназначен для расчёта количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся при различных химических, физических и биологических

процессах по замерам температур при известных значениях теплоёмкости веществ ( $c_p$  или  $C_p$ ). Использование калориметра в термохимических экспериментах заключается в том, чтобы свести теплообмен его с окружающей средой к минимуму.

В термохимии используют термодинамическую систему знаков – термодинамическое правило знаков. Положительный знак применяется для возрастания изменения  $\Delta U$  или  $\Delta H$  в системе. Это эндотермические реакции, когда теплота подводится к системе:  $Q > 0$  и  $\Delta H > 0$ .

Отрицательный знак применяется для убыли внутренней энергии ( $\Delta U$ ) или энтальпии ( $\Delta H$ ). Это экзотермические реакции, когда теплота выделяется системой:  $Q < 0$  и  $\Delta H < 0$ .

Тепловой эффект реакции рассчитывается по данным измерений температуры во времени, с учётом постоянной калориметра ( $K$ ) по уравнению (15):

$$\Delta H_{реак} = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c_p \cdot dT = (m \cdot c_p + K) \cdot \Delta T, \quad (15)$$

С учётом термодинамического правила знаков и того, что в реакции участвует не одно вещество, а несколько, уравнение (15) легко представить в такой форме:

$$-\Delta H_{реак} = -Q_p = (\sum m_i \cdot c_{pi} + K) \cdot \Delta T, \quad (16)$$

где  $m_i$  – массы веществ, г;

$c_p$  – удельные теплоёмкости веществ, Дж/г·К;

$K$  – постоянная калориметра;

$\Delta T$  – изменение температуры в результате химического процесса, К.

Величина  $K$  соответствует количеству тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1 °С. Величина  $K$  равна произведению удельных теплоёмкостей частей калориметра, участвующих в теплообмене ( $c_k$ ) на их массу ( $K = c_k \cdot m_k$ ). Точно определить теплоёмкость составных частей калориметра не представляется возможным. Если в качестве изотермической оболочки используется стеклянный стакан, то для расчёта постоянной

калориметра ( $K$ ) можно использовать величину удельной теплоёмкости стекла,  $c_k = 0,79$  Дж/г·К.

При определении величины изменения температуры ( $\Delta T$ ) вначале измеряют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не достигнет постоянного значения. Затем начинают термохимический эксперимент, добавляя растворы одного вещества к другому, не прерывая записи температуры. Раствор перемешивается мешалкой для быстрого достижения теплового равновесия в калориметре.

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах "Температура – Время". Изменение температуры ( $\Delta T$ ) определяется графическим методом.

## **2. Задачи для самостоятельного решения**

1. В 120 мл раствора азотной кислоты с массовой долей 7 % (плотностью 1,03 г/мл) внесли 12,80 г карбида кальция. Сколько миллилитров 20 %-ной соляной кислоты (плотностью 1,10 г/мл) следует добавить к полученной смеси для её полной нейтрализации?

2. К раствору гидроксида натрия массой 1200 г прибавили 490 г 40 %-ного раствора серной кислоты. Для нейтрализации получившегося раствора потребовалось 143 г кристаллической соды. Рассчитайте массу и массовую долю гидроксида натрия в исходном растворе.

3. На нейтрализацию 7,6 г смеси муравьиной и уксусной кислот израсходовано 35 мл 20 %-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,20 г/мл). Рассчитайте массу уксусной кислоты и её массовую долю в исходной смеси кислот.

4. Карбид кальция массой 6,4 г растворили в 87 мл бромоводородной кислоты ( $\rho = 1,12$  г/мл) с массовой долей 20 %. Какова массовая доля бромоводорода в образовавшемся растворе?
5. Смешали 300 мл раствора серной кислоты с массовой долей 10 % (плотностью 1,05 г/мл) и 200 мл раствора гидроксида калия с массовой долей 20 % (плотностью 1,10 г/мл). Сколько миллилитров воды следует добавить к полученной смеси, чтобы массовая доля соли в ней составила 7 %?
6. Смешали 100 мл 30 %-ного раствора хлорной кислоты ( $\rho = 1,11$  г/мл) и 300 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия ( $\rho = 1,10$  г/мл). Сколько миллилитров воды следует добавить к полученной смеси, чтобы массовая доля перхлората натрия в ней составила бы 8 %?
7. Оксид меди (II) массой 16 г обработали 40 мл 5,0 %-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,03$  г/см<sup>3</sup>). Полученный раствор отфильтровали, фильтрат упарили. Определите массу полученного кристаллогидрата.

### 3. Практическая часть

#### Лабораторная работа № 1

#### Определение теплоты реакции нейтрализации

##### Цель работы

Целью работы является определение количества теплоты выделившейся при полной нейтрализации кислоты щелочью.

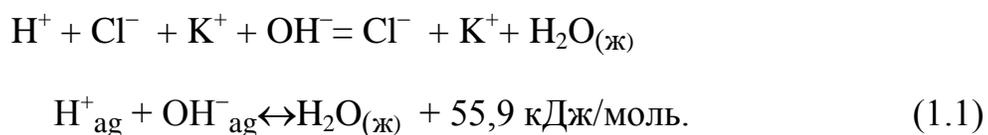
##### Краткая теоретическая часть

Реакции нейтрализации кислот щелочами являются **экзотермическими реакциями**. В реакциях нейтрализации моль-эквивалента любой **сильной кислоты** нейтрализуется моль-эквивалентом **сильного основания**. В достаточно разбавленных водных растворах реакция нейтрализации для удобства проводится при  $T=298$  К и она сопровож-

дается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом реакции, равным  $\Delta H_{\text{нейтр}} = -55,9$  кДж/моль (теплота образования воды)[1].

Постоянство значений теплоты реакций нейтрализации различных по составу сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, связано с тем, что в системах протекают одинаковые процессы, завершающиеся образованием воды[1,2].

Так, при взаимодействии 1 моль HCl и 31 моль KOH из ионов  $\text{H}^+$  (точнее из гидратированных ионов гидроксония  $\text{H}_3^+\text{O}$ ) кислоты и анионов  $\text{OH}^-$  основания образуется 1 моль молекул воды по уравнению:



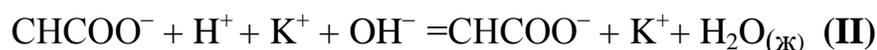
Из этих уравнений следует равенство  $\Delta H_{\text{нейтр}} = -55,9$  кДж/моль.

**Слабые электролиты**, в частности кислоты или основания, диссоциируют на ионы в водном растворе не полностью.

Поэтому при смешении слабой кислоты с сильным основанием или слабого основания с сильной кислотой наряду с процессом образования воды ( $\text{H}^+_{\text{ag}} + \text{OH}^-_{\text{ag}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \Delta H_{\text{нейтр}}$ ) протекает процесс диссоциации слабого электролита: кислоты или основания.

Реакции нейтрализации **слабых кислот сильным основанием** или **сильных кислот слабым основанием** протекают в две стадии, которые включают:

- диссоциацию слабого электролита с соответствующим тепловым эффектом реакции **(I)**;
- процесс нейтрализации **(II)** – образованием устойчивого соединения – жидкой воды.





При диссоциации слабого электролита может выделяться или поглощаться теплота, которая зависит от теплоты, поглощаемой молекулой при распаде на ионы и теплоты гидратации ионов молекулами растворителя.

Поэтому суммарный тепловой эффект реакции нейтрализации слабого основания сильной кислотой или сильной кислоты слабым основанием зависит от величины и знака  $\Delta H_{\text{дисс}}$  слабого электролита.

Тепловой эффект реакции диссоциации слабого электролита вычисляют по уравнению:

$$\Delta H_{\text{дисс}} = \Delta H_{\text{нейтр}} (\text{слабого электролита}) - \Delta H_{\text{нейтр}} (\text{сильного электролита}).$$

**Тепловой эффект реакции нейтрализации** рассчитывается по уравнению теплового баланса для теплового эффекта процесса, с учётом термодинамических знаков, изменения температуры, удельных теплоёмкостей и массы веществ:

$$-\Delta H_{\text{нейтр}} = -Q_p = \left( \sum m_i \cdot c_{pi} + K \right) \cdot \Delta T, \quad (1.3)$$

где  $m_i$  – массы веществ, г;

$c_{pi}$  – удельные теплоёмкости веществ, Дж/г·К;

$K$  – постоянная калориметра;

$\Delta T$  – изменение температуры в результате выделения теплоты нейтрализации, К.

Для сложных по конструкции калориметров точно определить теплоёмкость составных частей калориметра не представляется возможным. В данной работе используется калориметр простейшего типа, в котором роль изотермической оболочки выполняет стеклянный стакан. Поэтому для расчёта постоянной калориметра ( $K$ ) используется величина удельной теплоёмкости стекла, которая равна 0,79 Дж/г·К. Величина  $K$  равна произведению удельных теплоёмкостей частей калориметра, участвующих в теплообмене ( $c_k$ ) и их массы ( $K = c_k \cdot m_k$ ). Постоянная калориметра  $K = c_k \cdot m_k = 0,79 \cdot m_{\text{стакана}}$ .

Теплоёмкости разбавленных растворов неорганических кислот и оснований в воде практически одинаковы, как показано в таблице 1.

Таблица 1 – удельные теплоёмкости водных растворов некоторых кислот и оснований [3, 23, с.53]

Вещество	Температура, °C	$C_p$ , Дж/г·К, при концентрации $m$ , моль/кг H <sub>2</sub> O		
		1,11	0,555	0,278
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	3,83	4,00	4,09
HCl	21	3,90	4,04	4,10
HNO <sub>3</sub>	18–23	3,89	4,03	–
KOH	18	3,83	3,99	4,08
NaOH	18	3,94	4,05	–

С уменьшением концентрации кислот и оснований (или с увеличением разведения раствора) теплоёмкости растворов возрастают, и их усреднённое значение приближается к величине удельной теплоёмкости воды, которая равна  $C_p^{H_2O} = 4,18$  Дж/г·К.

Поэтому при изучении реакций нейтрализации удельные теплоёмкости растворов можно с достаточной точностью приравнять величине удельной теплоёмкости воды. С учетом вышесказанного уравнение (1.3) запишется в виде:

$$\Delta H_{\text{нейт}} = Q_p = -[4,18 \cdot (m_{\text{кис}} + m_{\text{щел}}) + 0,79 \cdot m_{\text{стакана}}] \cdot \Delta T. \quad (1.4)$$

Полученное значение  $\Delta H_{\text{нейт}}$  имеет размерность Дж/г-экв. Теплота нейтрализации и тепловой эффект реакции – величины **экстенсивные**, то есть их значения зависят от массы системы. Полученное значение теплового эффекта реакции нейтрализации по уравнению (1.4) пересчитывают на 1 моль вещества (кислоты или основания), взятого в меньшем количестве (в недостатке) по уравнению (1.5) и сравнивают с табличной величиной  $\Delta H_{298}^0$  (стандартным значением теплового эффекта реакции образования воды).

$$\Delta H_{\text{нейт}} = \frac{Q_p}{n} = \frac{Q_p \cdot 1000}{V \cdot c}, \quad (1.5)$$

где  $n$  – число моль вещества, взятое в недостатке, равное  $n = (V \cdot c)/1000$ ;

$V$  – объём раствора, см<sup>3</sup>;

$c$  – концентрация вещества, моль/дм<sup>3</sup>.

Для вычисленных значений  $\Delta H_{\text{нейт}}$  рассчитывают погрешность проведённого эксперимента в сравнении с табличной величиной.

## Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс "Химия" в следующем комплекте:

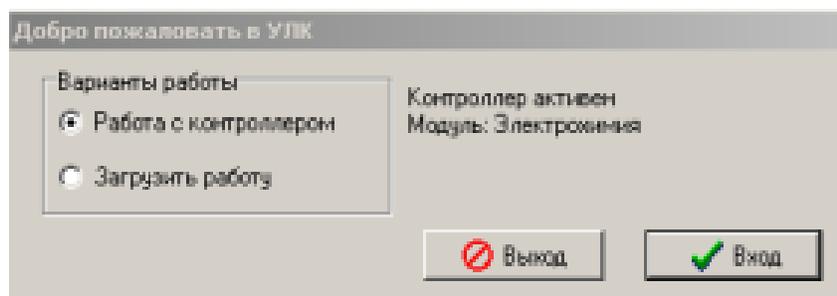
- центральный контроллер;
- модуль "Термостат" в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см<sup>3</sup>), мешалкой, термодатчиком и устройством для размещения кислоты в термостате.

2. Растворы кислот, оснований, дистиллированная вода.

## Порядок выполнения работы

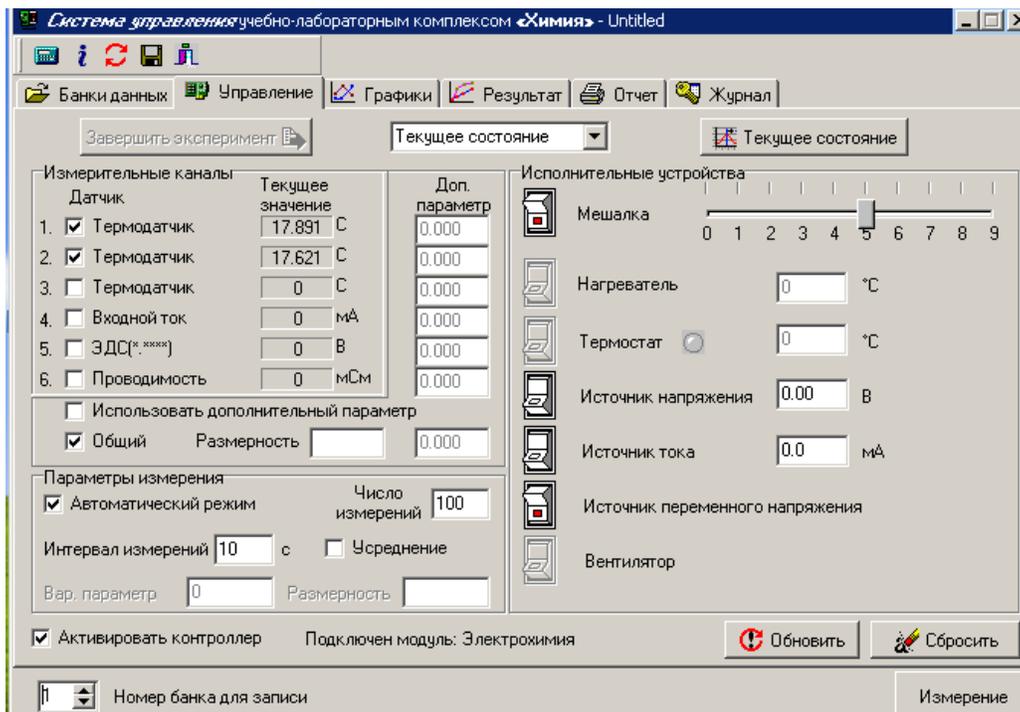
1. Включите контроллер и компьютер, запустите программу управления учебно-лабораторным комплексом "Химия" – *elsms2.exe*.

В появившемся диалоговом окне "Добро пожаловать в УЛК" выберите вариант работы: "**Загрузить работу**" и нажмите кнопку "**Вход**".



2. Выделите опцию «**Управление**» в окне программы «**Система управления учебно-лабораторным комплексом**» и очистите память от предыдущих экспериментов нажатием кнопки "**Обновить**".

3. Вы работаете в системе "**Управление**" программой. В своей работе Вы последовательно будете проводить два эксперимента по нейтрализации сильной и слабой кислоты основанием, поэтому необходимо включить два термодатчика (1-й и 2-й измерительные каналы) и активизировать контроллер.



4. При проведении эксперимента измеряется температура в термостате с раствором, поэтому нужно установить в соответствующем окне интервал измерений и количество измерений температуры во времени. Обычно число измерений задают равным **100**, а шаг интервала измерения температуры – **10** сек.

5. Измерения температуры проводятся при непрерывном перемешивании раствора, поэтому необходимо установить интенсивность (скорость) перемешивания, обычно достаточно  $3 \div 5$  деления. Включите мешалку кнопкой «**Мешалка**».

6. Проверьте правильность заполнения параметров «Системы управления учебно-лабораторным комплексом»:

- включите термодатчики 1 и 2 – вкл., активизируйте контроллер – вкл.;
- задайте число измерений – 100 и установите интервал измерения – 10;
- установите скорость перемешивания –  $3 \div 5$  деления и включите магнитную мешалку – вкл.;
- активизируйте автоматический режим работы.

7. В предварительно взвешенные два внутренних стакана калориметра налейте по  $100 \text{ см}^3$  (мл) щёлочи с молярной концентрацией  $0,1 \text{ M}$  ( $c_M = 0,1$ ).

8. Внутренние стаканы установите в калориметр, опустите в стаканы магниты и закройте крышками с закрепленными в них датчиками температуры. За температурой в стаканах можно следить по параметрам термодатчиков, одного стакана по параметрам «Термодатчика –1», а второго стакана – «Термодатчика –2».

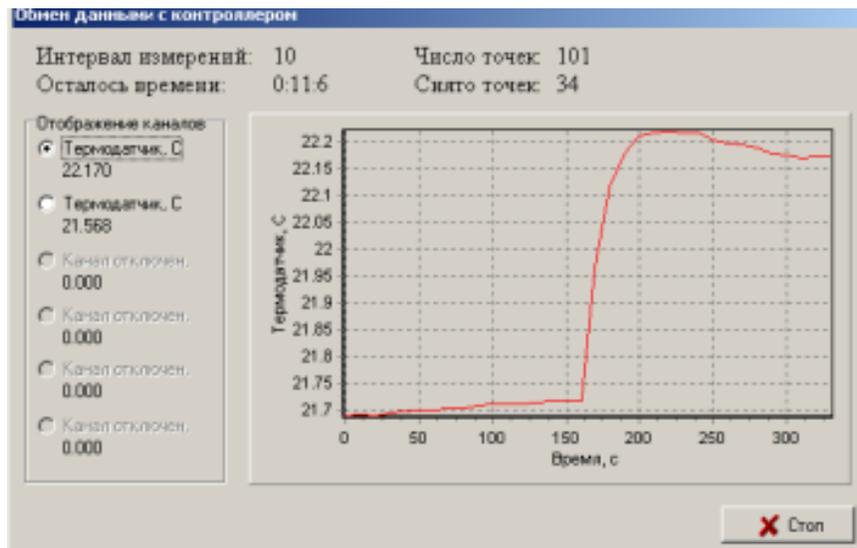
9. Измерение начинают включением кнопки «Измерение». На экране появится окно состояния измерения: «Обмен данных с контроллером». Одновременно программа в автоматическом режиме перейдет к окну первичных графиков, на которых будут отображаться результаты текущих измерений. Во время измерения температуры на график и в таблицу передаются текущие значения температуры.

10. В течение 3–5 минут наблюдайте за поведением температурной линии. При определении величины изменения температуры ( $\Delta T$ ) фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр до тех пор, пока изменение температуры станет незначительным или изменение температуры не будет происходить в течение 5 минут. Затем начните термохимический эксперимент, не прерывая записи температуры. Перемешивание жидкости мешалкой снижает время достижения теплового равновесия в калориметре.

11. Через 3–5 минут, убедитесь в постоянстве нулевых линий по данным термодатчиков 1 и 2 (разброс по температуре не должен превышать  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), влейте в стаканы с помощью пипеток по  $10\text{ см}^3$  2 М серной и уксусной кислоты.

12. За изменениями температуры в каждом эксперименте следите на экране в окне «Обмен данных с контроллером», по значениям термодатчиков 1 и 2.

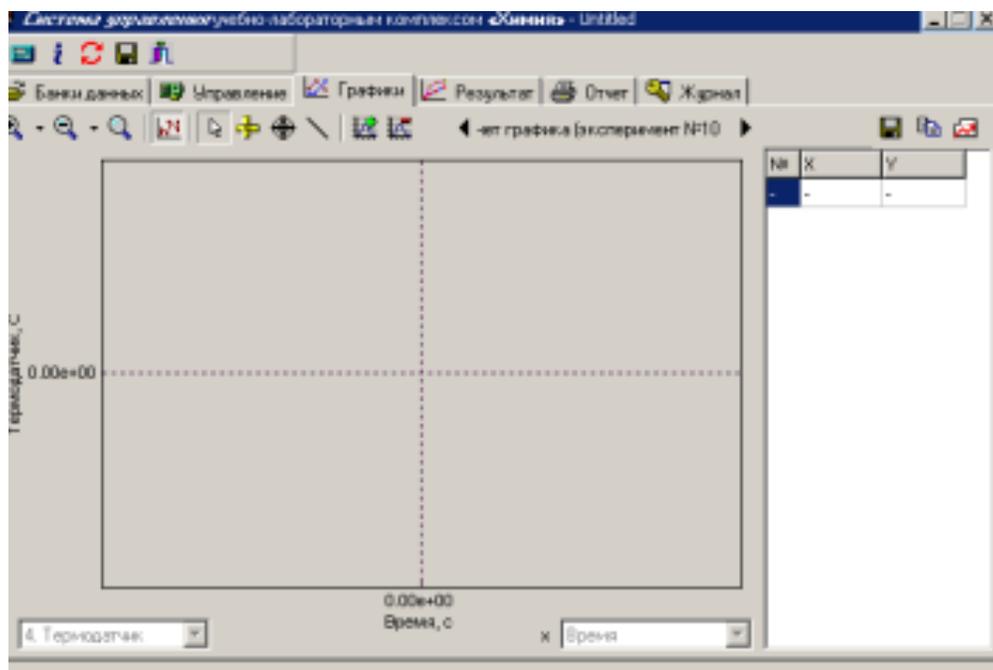
13. Через 5–10 минут, убедитесь, что температура, после скачка, начинает снижаться, вы можете закончить измерения нажатием кнопки "Стоп". При этом экспериментальные данные запоминаются автоматически в банке данных, а установка переходит в режим «Управление».



14. По окончании работы извлеките магниты из внутренних стаканов, вылейте растворы в раковину, вымойте стаканы, приведите в порядок рабочее место.

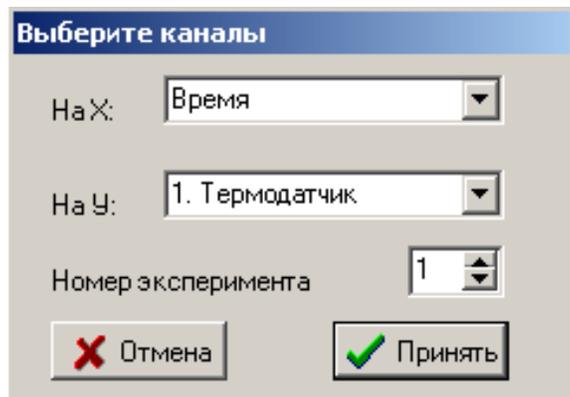
15. **Получение результатов.** Для построения полученных в ходе эксперимента зависимостей необходимо перейти на опцию «Графики». Добавление графика осуществ-

ляется после нажатия кнопки в специальном окне .

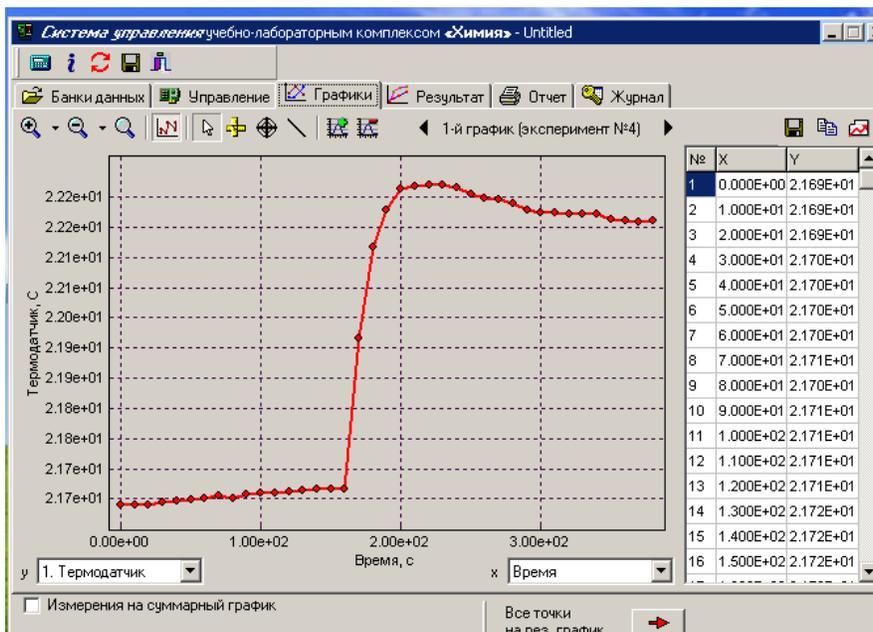


Нажатие кнопки  позволяет осуществлять добавление графика в банк данных, а нажатие кнопки  позволяет удалить график из банка данных.

После нажатия кнопки  на экране появится окно «Выберите каналы». Для построения графика необходимо задать номер эксперимента (например – 1) и выбрать оси. Для оси абсцисс ( $x$ ) задается «Время», а для оси ординат ( $y$ ) – «Термодатчик – 1», после чего можно нажать кнопку "Принять".

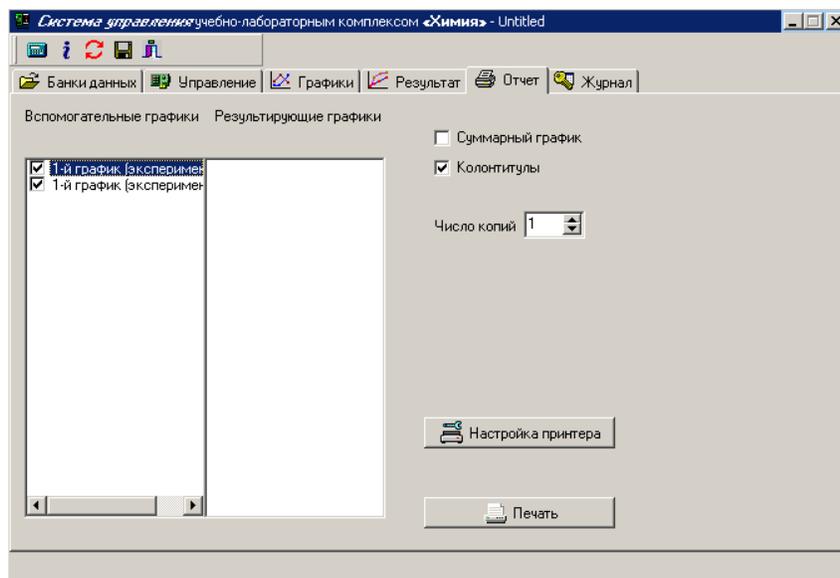


На экране появится графическое изображение в форме кривой процесса нейтрализации, а справа появятся два столбика значений  $x$  и  $y$  измеренных параметров «Время – Температура».



Второй график строится аналогичным образом. Для этого нажмите кнопку , задайте номер эксперимента и выберите оси, для оси абсцисс ( $x$ ) – «Время», для оси ординат ( $y$ ) – «Термодатчик – 2», нажмите кнопку "Принять".

Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в опцию «Отчёт», выбрать требуемые для печати графики, отметить их «галочкой» и нажать клавишу «Печать».



### Обработка полученных экспериментальных данных.

Полученные графические зависимости проведённых экспериментов в предыдущем разделе, представлены в форме кривых в координатах "Температура – Время". Обработку графической информации можно проводить в ручном или интерактивном режимах.

1. **Ручной режим.** Качественная зависимость термохимического исследования процесса нейтрализации представлена на рисунке 1. Время, относящееся к участку **AB**, называется "начальным периодом", к участку **BC** – "главным периодом", к участку **CD** – "конечным периодом". Для определения действительного изменения температуры ( $\Delta T$ ) от времени проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры "начального периода" **AB** и "конечного периода" **CD**.

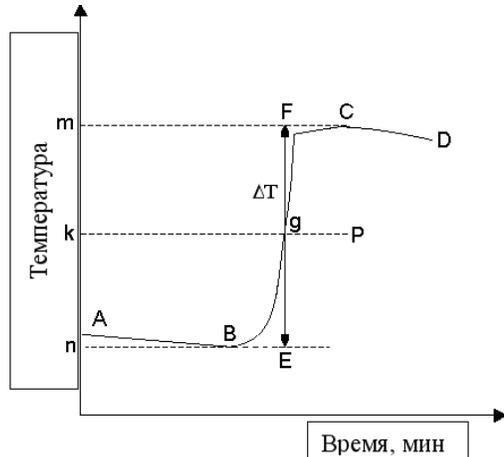
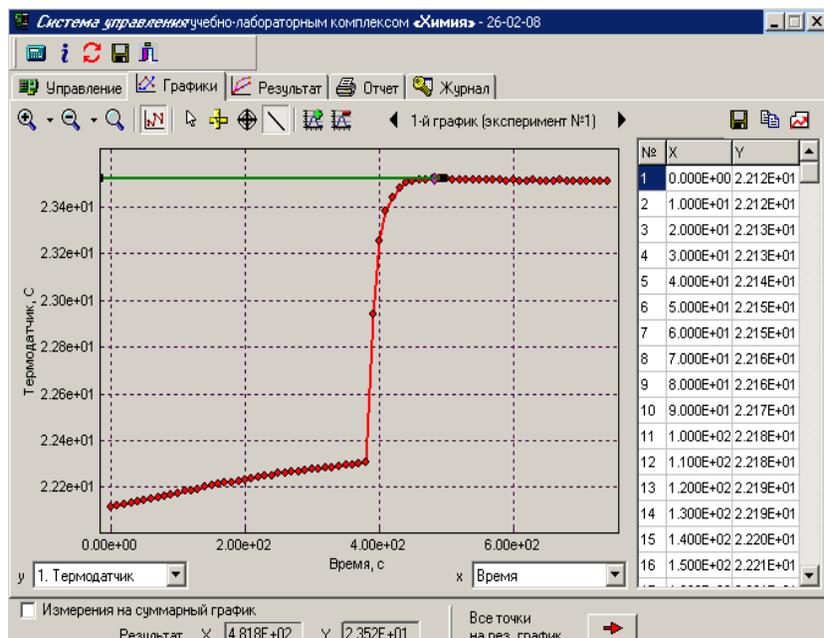


Рисунок 1 —изменение температуры в процессе реакции нейтрализации от времени

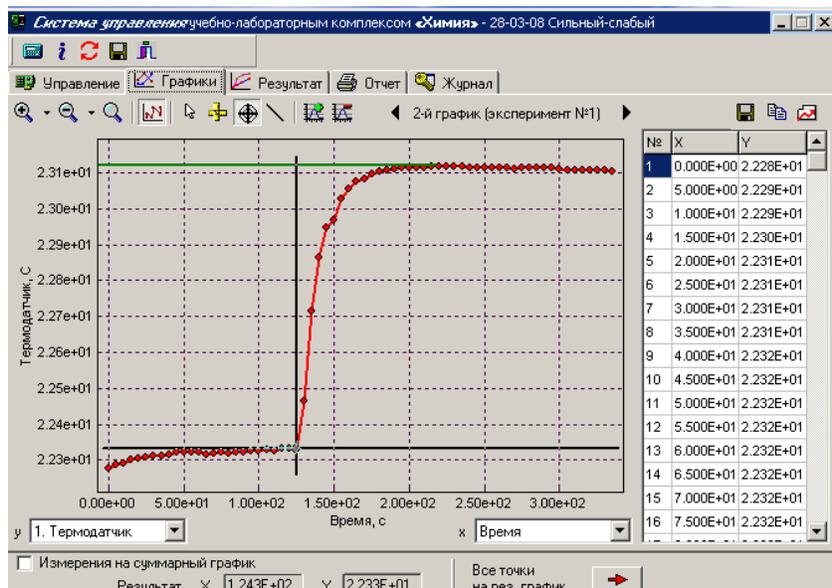
За начало главного периода принимают момент начала реакции нейтрализации, которая сопровождается резким подъёмом температуры, в виде скачка (т. **B**). За конец главного периода принимают точку (т. **C**), которая определяет начало протекания "конечного периода", то есть первой ложиться на линию **CD**. Точки **B** и **C** проектируют на ось ординат, находят середину отрезка **mn** в виде точки **k** и проводят через эту точку линию **kp** до пересечения с кривой **BC** в точку **g**. Через точку **g** проводят вертикаль (перпендикуляр). Экстраполируют линейные участки **AB** и **CD** до пересечения с вертикалью в точках **E** и **F**. Отрезок **EF**, выраженный в градусах, соответствует изменению температуры, в калориметрическом эксперименте с учётом поправки на теплообмен. Крутизна линии **BC** зависит от характера и условий протекания процесса нейтрализации. Угол наклона **AB** и **CD** зависит от степени теплообмена калориметра с окружающей средой. По виду кривой **ABCD** можно судить о качестве проведённого эксперимента.

**2. Интерактивный режим.** Обработку полученных кривых на графиках можно выполнить в интерактивном режиме с привлечением компьютера. Необходимые для определения изменения температуры ( $\Delta T$ ) линии проводятся следующим образом. В окне «Графики» на управляющей палитре необходимо нажать измерительный инструмент «Прицел» — , и отметить левой кнопкой «мышки» точки изломов на кривой процесса нейтрализации. Отмеченная точка окрашивается в розовый цвет и внизу в секторе «Результат» высвечиваются значения исследуемых параметров в этой точке. Например, как показано на экране, значения параметров для верхней точки: **x** — «Время», которое равно 481,8 сек, **y** — «Температура», которая равна 23,52 °С.

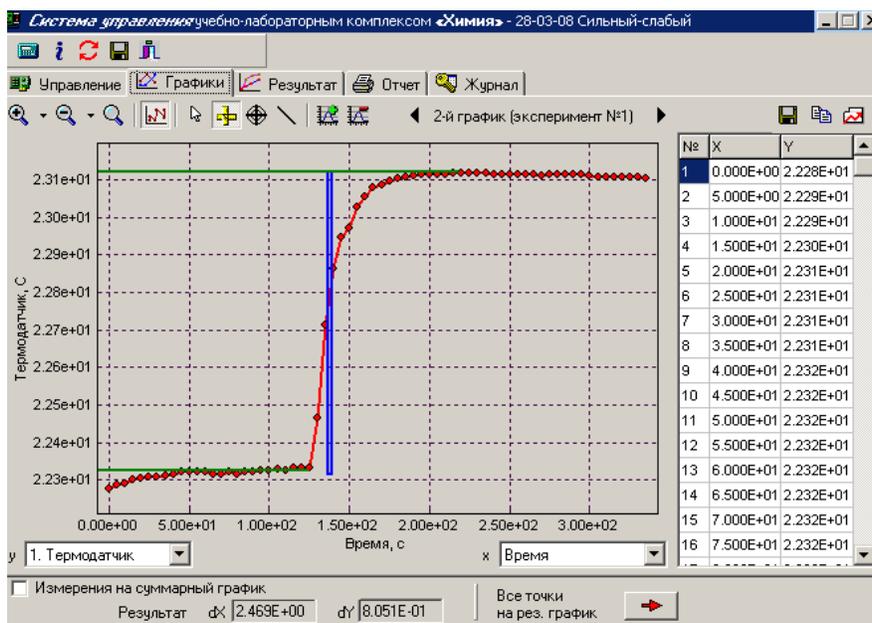


Удалить ошибочно установленные точки можно после подведения курсора к требуемой точке и нажатием на неё правой кнопки «мышки».

Для фиксации температуры через отмеченную точку проведите прямую линию к оси ординат. Для этого нажмите кнопку «**Прямая линия**» — , подведите курсор к соответствующей точке кривой, нажмите один раз левую клавишу «мышки», установите начальную точку линии, а затем её продлите до пересечения с осью ординат. Зафиксируйте линию повторным нажатием левой клавиши «мышки». Отменить ошибочно проведённую линию можно нажатием правой клавиши «мышки». Аналогично устанавливается положение нижней точки.



Значения параметров нижней точки получают в секторе «Результат»:  $x$ – «Время», равное 124,3 сек,  $y$  – «Температура», равная 22,31 °С. Для измерения величины  $\Delta T$  проводится вертикальная линия до пересечения с полученными линиями с помощью кнопки «Линейка» – .



Установите курсор на одной из линий и проведите вертикальную линию, как показано выше. В секторе «Результат» высвечивается значение величины  $\Delta T$ , которое равно  $dy = 0,8051$  сек.

Рассчитайте теплоту реакции нейтрализации по формулам 1.4–1.5. Полученное значение  $\Delta H_{\text{нейт}}$  сравните с табличным значением по справочнику [3], рассчитайте погрешность проведённого эксперимента и сделайте выводы по выполненной работе.

## Лабораторная работа № 2

### Определение теплоты растворения соли в воде

#### Цель работы

Целью работы является определение количества теплоты выделившейся при растворении неизвестной неорганической соли в воде.

#### Краткая теоретическая часть

При растворении неорганической соли неограниченно растворяющейся в воде в ней протекают два основных процесса[3, с.157-158]:

- разрушение кристаллической решётки твёрдого тела – эндотермический процесс ( $\Delta H_{\text{разр}}$ );
- сольватация ионов молекулами воды – экзотермический процесс ( $\Delta H_{\text{сольв}}$ ):

$$\Delta H_{\text{реак}} = \Delta H_{\text{разр}} + \Delta H_{\text{сольв}}. \quad (2.1)$$

В зависимости от соотношения тепловых эффектов этих двух процессов, теплота растворения соли может выделяться системой ( $\Delta H_{\text{разр}} < \Delta H_{\text{сольв}}$ ) или поглощаться ( $\Delta H_{\text{разр}} > \Delta H_{\text{сольв}}$ ). Для эндотермических процессов теплота подводится к системе:  $Q > 0$  и  $\Delta H > 0$ , а для экзотермических процессов теплота выделяется системой:  $Q < 0$  и  $\Delta H < 0$ .

Теплота растворения соли в воде, то есть её знак и количество, определяются природой растворённого вещества и растворителя. Растворение многих солей (KCl, KBr, KI, KClO, NaCl) в воде – экзотермические физико-химические процессы, а некоторые соли: LiCl, LiBr, NaBr, NaI при растворении в воде поглощают теплоту извне и являются эндотермическими физико-химическими процессами.

При растворении твёрдого вещества в жидкости различают **интегральную** и **дифференциальную** (парциальную) теплоты растворения.

**Интегральная теплота растворения** определяется как изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в определённом (конечном) количестве растворителя, чистой жидкости. Другими словами под интегральной теплотой растворения понимается величина теплового эффекта процесса растворения 1 г (удельная) или 1 моль вещества (молярная) в таком количестве растворителя, который образует раствор определённой концентрации  $m$  (моляльность).

Изменение энтальпии при растворении 1 г или 1 моль вещества в **бесконечно большом количестве растворителя**, таком, при котором изменение его концентрации при растворении соли можно считать равным нулю, называют **дифференциальной-теплотой** растворения.

В калориметрических опытах определяют только интегральные теплоты растворения веществ в воде. Дифференциальные теплоты растворения находят расчётным путем по зависимости интегральных теплот растворения от концентрации раствора.

Процесс растворения соли в жидкости зависит от природы растворяемого вещества, природы растворителя, температуры, давления и присутствия в растворе посторонних веществ, особенно электролитов.

### 1. Природа растворяемого вещества (таблица 2).

Таблица 2 – Растворимость (кг/100 кг растворителя) неорганических веществ в воде при 298 К (**природа растворяемого вещества**)[5, с.181]

Вещество	AgNO <sub>3</sub>	CaBr <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	CaCrO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	AgI
Растворимость	249,6	153,0	45,1	2,3	3,3 10 <sup>-8</sup>	6,2 10 <sup>-5</sup>	2,3 10 <sup>-7</sup>

Из таблицы 2 следует, что растворимость твёрдого тела зависит как от природы аниона, так и природы катиона.

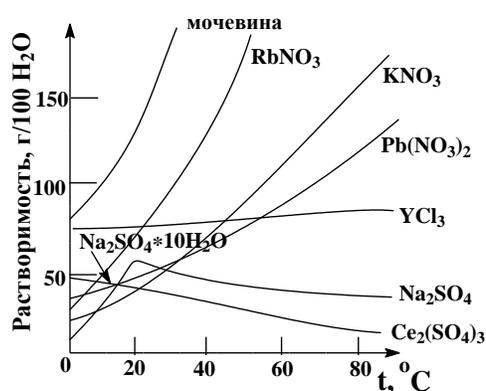
**2. Природа растворителя.** Природа различной растворимости твердых веществ в различных растворителях еще недостаточно выяснена. Как показывает опыт, неполярные вещества лучше растворяются в неполярных растворителях, а полярные в полярных, в

соответствии с принципом подобия: "Подобное лучше растворяется в подобном". Так, сера хорошо растворяется в неполярном сероуглероде, как показано в таблице 3, а фенолы, пиридин, мочеви́на – в полярной воде.

Таблица 3 – Растворимость ромбической серы в различных растворителях[1]

Растворитель	CS <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
Растворимость, кг/100 кг растворителя	50.4	2,5	2,43	0,84	0,84	0,36

### 3. Температура. Температура по-разному влияет на растворимость твердых тел в жидкостях.



Как показано на рисунке 2 всё зависит от знака величины  $\Delta H_{\text{раст}}$ .

Рисунок 2 – растворимость твёрдых тел в воде

Если эта величина больше нуля, то растворимость солей в воде растет с ростом температуры (например, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), если меньше нуля – растворимость уменьшается (например, для Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Если равна нулю – то растворимость не меняется с температурой (например, NaCl, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Величины интегральных теплот растворения зависят как от температуры, так и от концентрации растворённого вещества. Поэтому при расчёте численного значения интегральной теплоты растворения необходимо указывать температуру и концентрацию раствора.

При проведении опыта давление в калориметрической системе остаётся постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчёт теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса:

$$-\Delta H_{\text{нейт}} = -Q_p = \left( \sum m_i \cdot c_{pi} + K \right) \cdot \Delta T, \quad (2.2)$$

где  $m_i$  – массы веществ, г;

$c_{pi}$  – удельные теплоёмкости веществ, Дж/г·К;

$K$  – постоянная калориметра.

$\Delta T$  – изменение температуры в результате выделения теплоты процесса растворения соли, °С.

Теплоёмкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы, как показано в таблице 4. С уменьшением концентрации солей в воде (с увеличением разведения раствора) теплоёмкости растворов возрастают, и их усреднённое значение приближается к величине удельной теплоёмкости воды, которая равна  $c_{H_2O} = 4,18$  Дж/г·К.

Таблица 4 – Удельные теплоёмкости водных растворов некоторых солей [1, 23]

Вещество	Температура, °С	$C_p$ , Дж/г·К, при концентрации $m$ , моль/кг H <sub>2</sub> O		
		1,11	0,555	0,278
CuSO <sub>4</sub>	18–23	3,52	3,80	3,98
KCl	21	3,78	4,00	4,09
NaCl	18	3,90	4,03	4,09
NH <sub>4</sub> Cl	18	3,92	4,04	4,11
KNO <sub>3</sub>	18–23	3,77	3,95	4,04
NaNO <sub>3</sub>	18	3,83	3,98	4,08

Поэтому при изучении реакций растворения хорошо растворимых неорганических солей в воде за удельные теплоёмкости растворов можно с достаточной точностью принять величину удельной теплоёмкости воды.

Величина  $K$  равна произведению удельных теплоёмкостей частей калориметра, участвующих в теплообмене ( $c_k$ ) и их массы ( $K = c_k \cdot m_k$ ). Точно определить теплоёмкость составных частей калориметра не представляется возможным.

Величину  $K$  (постоянная калориметра) определяют экспериментально по изменению температуры при растворении определённого количества соли с известной теплотой растворения. В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH<sub>4</sub>Cl. С учетом вышесказанного уравнение теплового баланса (2.1) запишется в виде:

$$\Delta H_{расм} = -[4,18 \cdot (m_{воды} + m_{соли}) + K] \cdot \Delta T . \quad (2.3)$$

Полученное значение интегральной удельной теплоты растворения  $\Delta H_{расм}$  имеет единицу измерения Дж/г-экв. В справочной литературе приводят значения для стандартных условий ( $p=1$  атм,  $T=298$  К) величины  $\Delta H^{\circ}_{298}$  – удельных и молярных интегральных теплот растворения различных солей в воде в зависимости от концентрации соли. Ниже в таблице 5 приведены значения молярных интегральных теплот растворения KCl и NH<sub>4</sub>Cl в воде/

Таблица 5 – Значения интегральных теплот растворения KCl и NH<sub>4</sub>Cl в воде [3, с. 46].

Моли соли ( $m$ ) на 1000 г H <sub>2</sub> O		0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\Delta H_m$ , кДж/моль	KCl	17,23	17,39	17,44	17,51	17,55	17,57	17,55	17,50	17,40
	NH <sub>4</sub> Cl	14,73	14,85	14,94	15,02	15,10	15,19	15,23	15,27	15,27

Теплота процесса растворения соли в воде (тепловой эффект реакции) величина **экстенсивная**, то есть её значение зависит от массы раствора. Поэтому удельную энтальпию растворения  $\Delta H_{расм}$  необходимо перевести в молярную, пересчитывая её величину на 1 моль вещества KCl или NH<sub>4</sub>Cl по формуле:

$$\Delta H_{расм} = -[4,18 \cdot (m_{воды} + m_{соли}) + K] \cdot \Delta T \cdot \frac{M}{m_{соли}} , \quad (2.4)$$

где  $m_{воды}$  и  $m_{соли}$  – навески воды и соли;

$M$  – молекулярная масса соли;

$\Delta H_{расм}$  – количество теплоты, выделившееся при растворении соли KCl

или NH<sub>4</sub>Cl, то есть тепловой эффект процесса растворения известной соли в воде;

$\Delta T$  – изменение температуры в результате выделения теплоты в процессе растворения соли, измеренной по опытной кривой графическим методом.

Так как при растворении неорганических солей в воде, в случае образования разбавленного раствора, величина теплоёмкости практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры. Для разбавленных растворов величина  $\Delta H_{расм}$  зависит от концентрации раствора.

Экспериментально определяют изменение температуры в результате выделения теплоты в процессе растворения соли в воде и, зная табличное значение молярной интегральной теплоты растворения для заданной концентрации раствора, рассчитывают по выражению (2.5) величину  $K$  по уравнению:

$$K = -\frac{\Delta H_{\text{раст}} \cdot m_{\text{соли}}}{\Delta T \cdot M} - [(4,18 \cdot (m_{\text{воды}} + m_{\text{соли}}))] . \quad (2.5)$$

Зная постоянную калориметра можно рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого проводят эксперимент растворения навески неизвестной соли в воде и рассчитывают по уравнению (2.4) значение интегральной удельной теплоты растворения ( $\Delta H_{\text{раст}}$ ) и значение величины удельной интегральной теплоты растворения 1 г соли  $-\Delta H^1_{\text{раст}}$ .

$$\Delta H^1_{\text{раст}} = \Delta H_{\text{раст}} / m_{\text{соли}} . \quad (2.6)$$

По значению величины  $\Delta H^1_{\text{раст}}$  устанавливают название исследуемой соли, сравнивая полученное значение с данными, приведёнными в таблице 6.

Таблица 6 – значения удельных интегральных теплот растворения солей в воде[1]

Моли соли ( $m$ ) на 1000 г H <sub>2</sub> O		0	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\Delta H_m$ , кДж/г-экв	KNO <sub>3</sub>	0,346	0,347	0,347	0,346	0,344	–	–	–	–
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0681	0,0703 4	0,0706	0,0711	0,0712	0,0706	0,0694	0,0688	0,0677
	KCl	0,231	0,233	0,234	0,235	0,236	0,236	0,235	0,234	0,232
	KBr	0,168	0,169	0,170	0,171	0,171	0,171	0,170	0,169	0,168
	KI	0,123	0,1245	0,1247	0,1248	0,1247	0,1245	0,124	0,124	0,123
	NH <sub>4</sub> Cl	0,2806	0,2828	0,2845	0,286	0,2876	0,2893	0,290	0,2908	0,2908
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,3221	0,3221	0,3223	0,3227	0,3218	0,3195	0,3172	0,3151	0,3132

## Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс "Химия" в следующей комплектации:

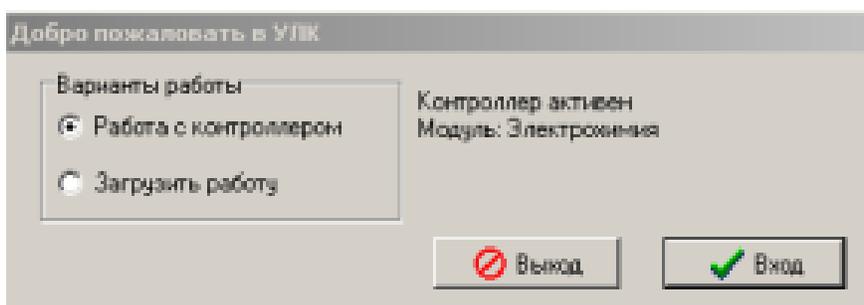
- центральный контроллер;

- модуль "Термостат" в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см<sup>3</sup>), мешалкой, термодатчиком и устройством для размещения кислоты в термостате.

2. Навеска соли с известной теплотой растворения (~ 2 г) и навеска неизвестной соли (~ 2 г).

### Порядок выполнения работы

1. Включите контроллер и компьютер, запустите программу управления учебно-лабораторным комплексом "Химия" – *elsms2.exe*. В появившемся диалоговом окне "Добро пожаловать в УЛК" выберите вариант работы: "Загрузить работу" и нажмите кнопку "Вход".

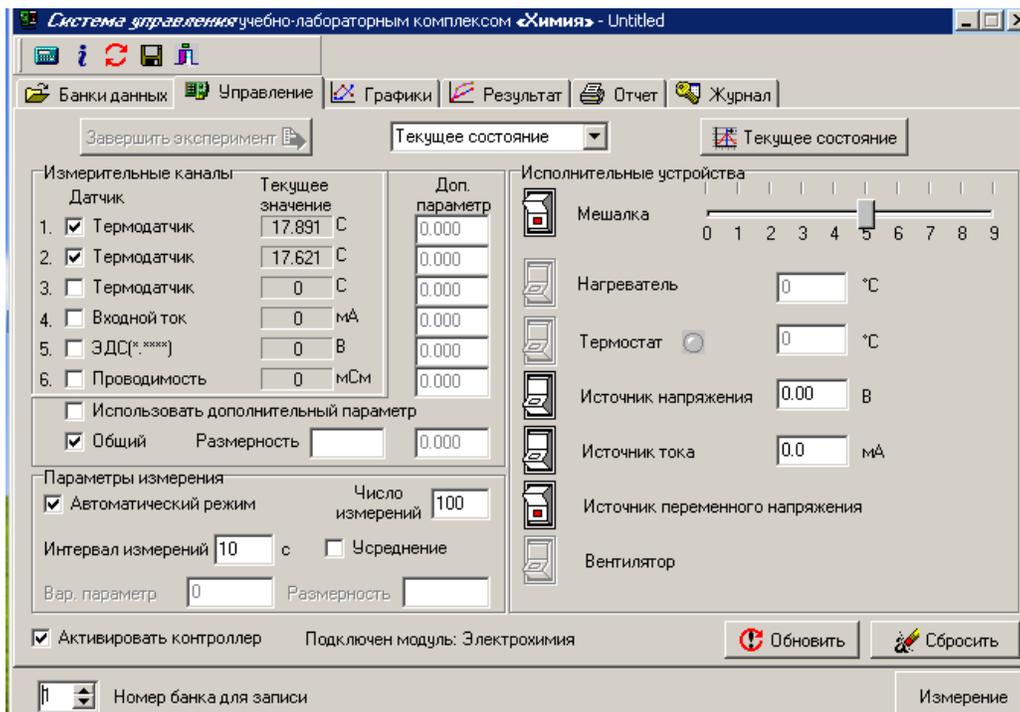


2. Выделите опцию «Управление» в окне программы «Система управления учебно-лабораторным комплексом» и очистите память от предыдущих экспериментов нажатием кнопки "Обновить".

3. Вы работаете в окне управления программой. Для опытов вы будете готовить два раствора с известной и неизвестной солями, поэтому вам необходимо включить два термодатчика (1-й и 2-й измерительные каналы) и активизировать контроллер.

4. При проведении эксперимента по растворению солей в воде измеряется температура, поэтому нужно установить в соответствующем окне интервал измерений и количество измерений температуры во времени. Обычно число измерений задают равным 100, а шаг интервала измерения температуры – 10 сек.

5. Измерения температуры проводятся при непрерывном перемешивании раствора, поэтому установите интенсивность (скорость) перемешивания, обычно достаточно 3÷5 деления. Включите мешалку кнопкой «Мешалка».



6. Проверьте правильность заполнения параметров «Системы управления учебно-лабораторным комплексом»:

- включите термодатчики 1 и 2 – вкл., активизируйте контроллер – вкл.;
- задайте число измерений – 100 и установите интервал измерения – 10;
- установите скорость перемешивания – 3÷5 деления и включите магнитную мешалку – вкл.;
- активизируйте автоматический режим работы.

7. В предварительно взвешенные два внутренних стакана калориметра налейте с помощью мерного цилиндра по 100 мл дистиллированной воды.

8. Внутренние стаканы установите в калориметр, опустите в стаканы магниты и закройте крышками с закрепленными в них датчиками температуры. За температурой одного стакана можно следить по значениям «Термодатчика –1», а второго стакана – «Термодатчика –2».

9. Измерение начинают включением кнопки «Измерение». На экране появится окно состояния измерения: «Обмен данными с контроллером». Одновременно программа в автоматическом режиме перейдет к окну первичных графиков, на которых будут отоб-

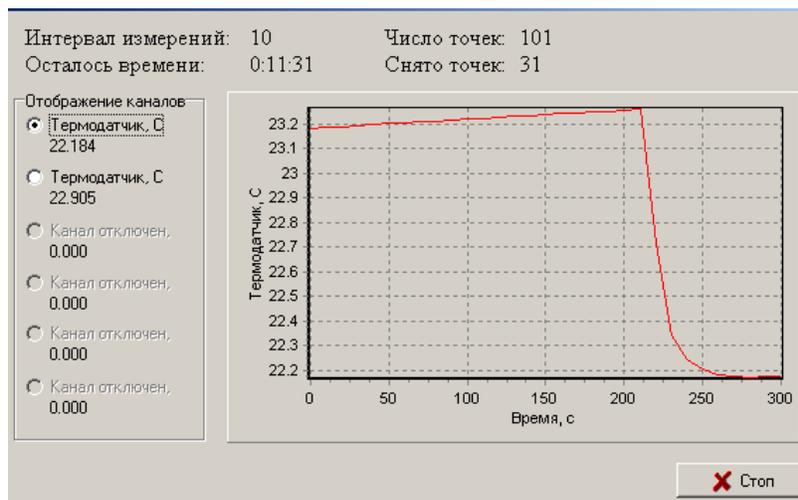
ражаться результаты текущих измерений. Во время измерения на график и в таблицу передаются текущие значения температуры.

**10.** В течение 3–5 минут наблюдайте за поведением температурных линий. При определении величины изменения температуры ( $\Delta T$ ) фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры станет незначительным или изменение температуры не будет происходить в течение 5 минут. Затем начните термохимический эксперимент, не прерывая записи температуры. Перемешивание жидкости мешалкой снижает время достижения теплового равновесия в калориметре.

**11.** Через 3–5 минут убедитесь в постоянстве нулевых линий по данным термодатчиков 1 и 2 (разброс по температуре не должен превышать  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Используя воронки, через отверстия в крышках стаканов высыпьте в один стакан (например, с закрепленным датчиком температуры – 1) известную соль ( $\text{KCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) в количестве  $\sim 2\text{ г}$ , а в другой стакан (с термодатчиком – 2) неизвестную соль приблизительно  $2\text{ г}$ . Наблюдайте за скачкообразным изменением температуры.

**12.** За изменениями температуры в каждом опыте следите на экране в окне «**Обмен данных с контроллером**» по значениям каждого термодатчика.

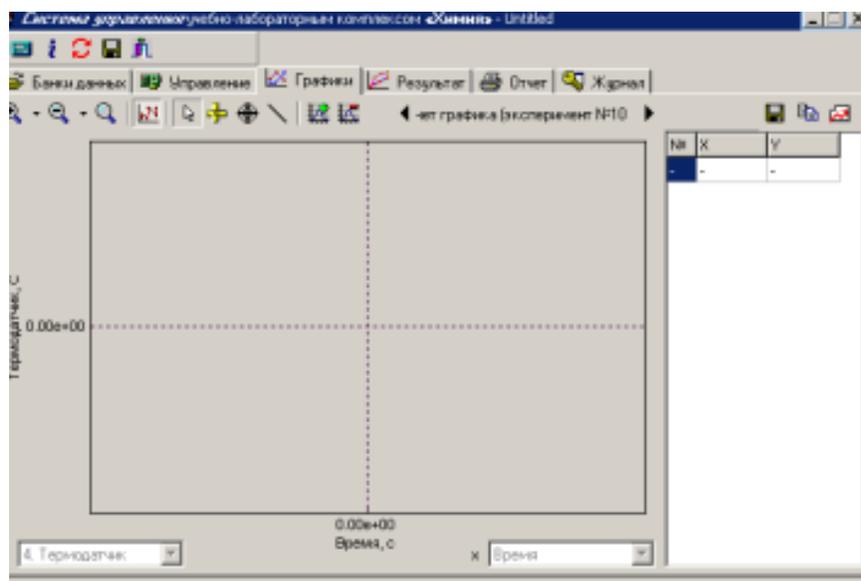
**13.** Через 5–10 минут, убедитесь, что температура после скачка стала подниматься в каждом эксперименте, вы можете закончить измерения нажатием кнопки "**Стоп**". При этом экспериментальные данные запоминаются автоматически, а установка переходит в режим «**Управление**».



14. По окончании работы извлеките магниты из внутренних стаканов, вылейте растворы в раковину, вымойте стаканы, приведите в порядок рабочее место.

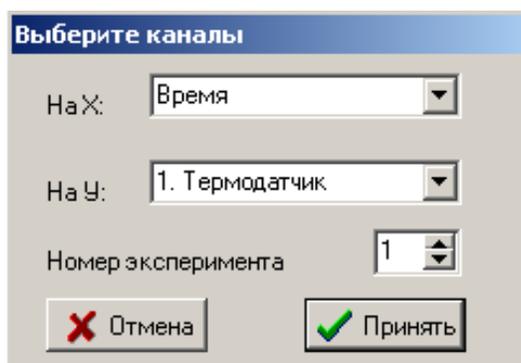
15. **Получение результатов.** Для построения полученных в ходе эксперимента зависимостей необходимо перейти на опцию «Графики».

Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки в специальном окне . Нажатие кнопки  позволяет осуществлять добавление графика в банк данных, а нажатие кнопки  позволяет удалить график из банка данных.

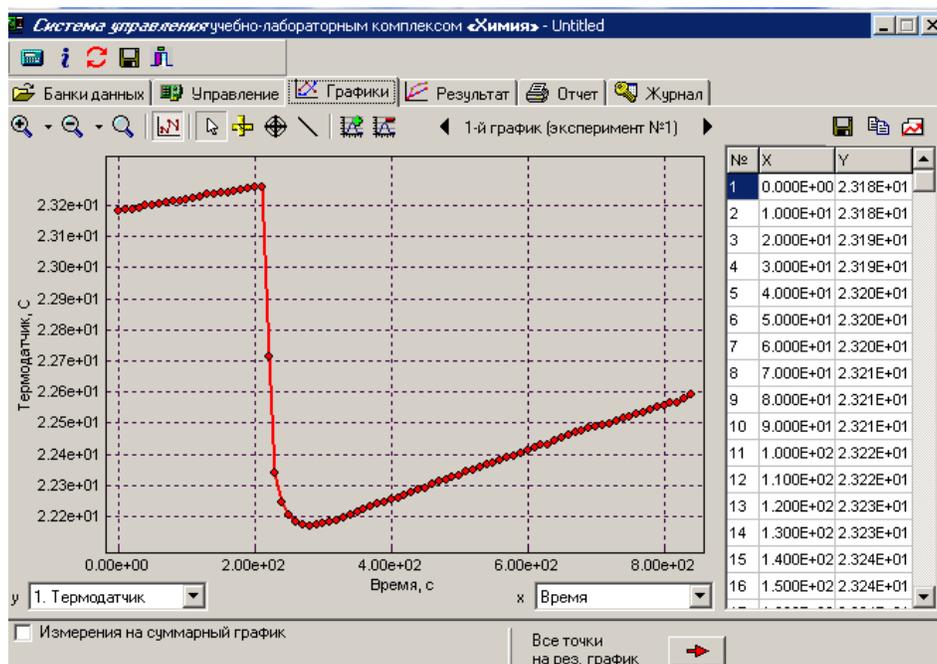


После нажатия кнопки  на экране появится окно «**Выберите каналы**». Для построения графика необходимо задать номер эксперимента (например – 1) и выбрать оси. Для

оси абсцисс ( $x$ ) задается «**Время**», а для оси ординат ( $y$ ) – «**Термодатчик –1**», после чего можно нажать кнопку "**Принять**".



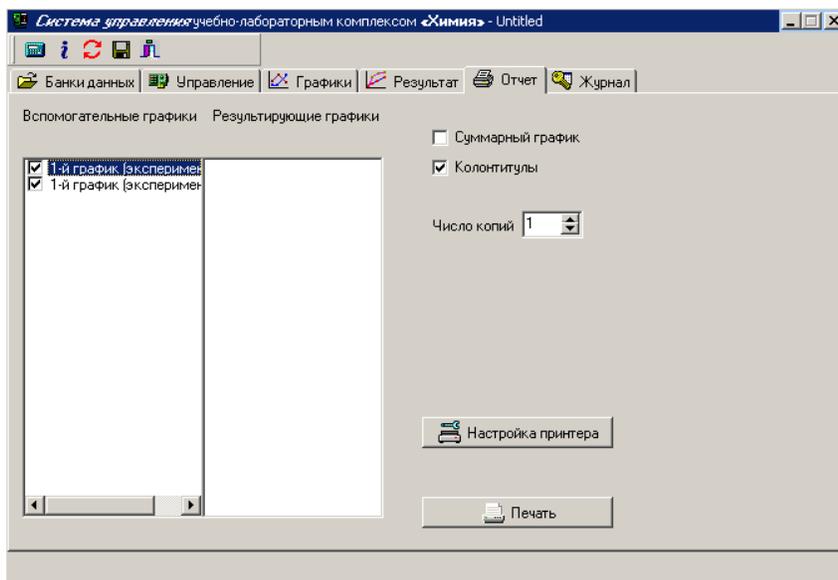
На экране появится графическое изображение кривой процесса растворения известной соли, а справа два столбика значений  $x$  и  $y$  измеренных параметров «**Время – Температура**».



Второй график строится аналогичным образом. Для этого нажмите кнопку , задайте номер эксперимента и выберите оси, для оси абсцисс ( $x$ ) – «**Время**», для оси ординат ( $y$ ) – «**Термодатчик – 2**» и нажмите кнопку "**Принять**".

Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в опцию «**Отчёт**»,

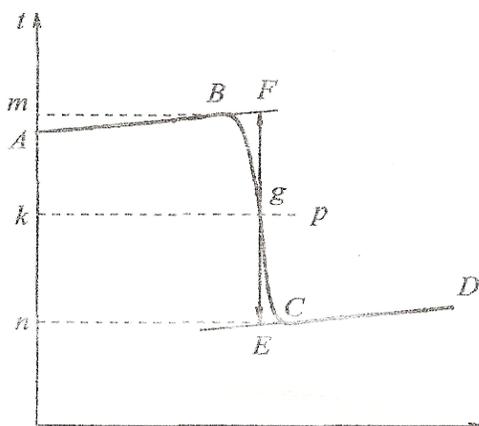
выбрать требуемые для печати графики, отметить их «галочкой» и нажать клавишу «Печать».



### Обработка полученных экспериментальных данных.

Полученные графические зависимости проведённых экспериментов в предыдущем разделе, представлены в форме кривых в координатах "Температура – Время". Обработку графической информации можно проводить в ручном или интерактивном режимах.

**1. Ручной режим.** Качественная зависимость термохимического исследования процесса растворения соли в воде представлена на рисунке 3. Для определения действительного изменения температуры ( $\Delta T$ ) от времени проводят линии через точки, фиксирующие



равномерное изменение температуры "начального периода" **AB** и "конечного периода" **CD**.

Рисунок 3 – изменение температуры в процессе растворения соли в воде от времени

Время, мин

Время, относящееся к участку **AB**, называется "начальным периодом", к участку **BC** – "главным периодом", к участку **CD** – "конечным периодом". Для определения изменения температуры ( $\Delta T$ ) проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры "начального периода" **AB** и "конечного периода" **CD**.

За начало "главного периода" принимается момент начала растворения соли, которое сопровождается резким изменением температуры (т. **B**). За конец "главного периода" принимают точку (т. **C**).

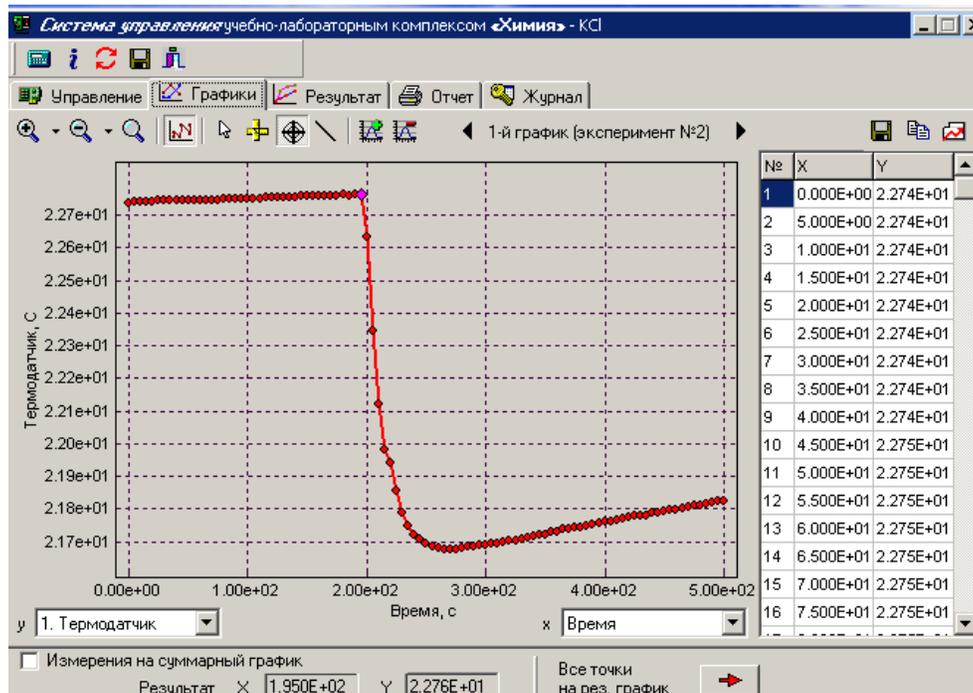
Положение точек **B** и **C** проектируют на ось ординат. На оси ординат получают отрезок **mn**. Через середину отрезка **mn** (т. **k**) проводят линию (**kp**), параллельную оси абсцисс. Эта линия пересекает участок **BC** в точке **g**. Через точку **g** проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки **AB** и **CD** до пересечения с вертикалью в точках **F** и **E**. Отрезок **FE**, равный **mn**, соответствует изменению температуры ( $\Delta T$ ) в калориметрическом эксперименте с учётом поправки на теплообмен.

Крутизна линии **BC** зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Угол наклона линий **AB** и **CD** зависит от степени теплообмена с окружающей средой. По виду этих кривых можно судить о качестве проведённого эксперимента.

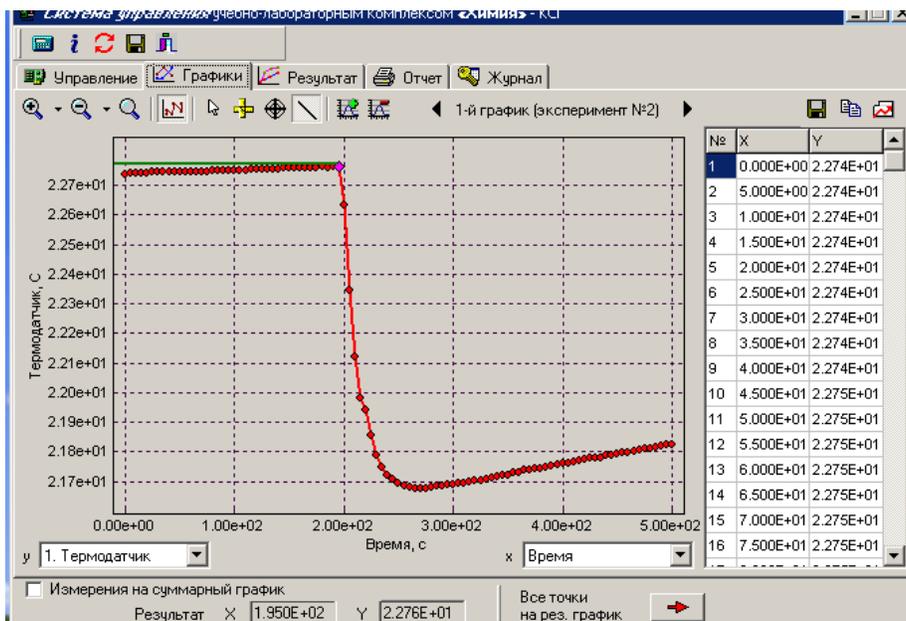
**2. Интерактивный режим.** Обработку полученных кривых на графиках можно выполнить в интерактивном режиме с привлечением компьютера. Необходимые для определения изменения температуры ( $\Delta T$ ) линии проводятся следующим образом.

В опции «**Графики**» на управляющей палитре необходимо нажать измерительный инструмент «**Прицел**» – , и отметить левой кнопкой «мышки» точки изломов на кривой процесса растворения соли в воде. Отмеченная точка окрашивается в розовый цвет и внизу в секторе «**Результат**» высвечиваются значения исследуемых параметров в этой точке. Например, как показано на экране, значения параметров для верхней точки: **x** – «Время», которое равно 195 сек, **y** – «Температура», которая равна 22,76 °С.

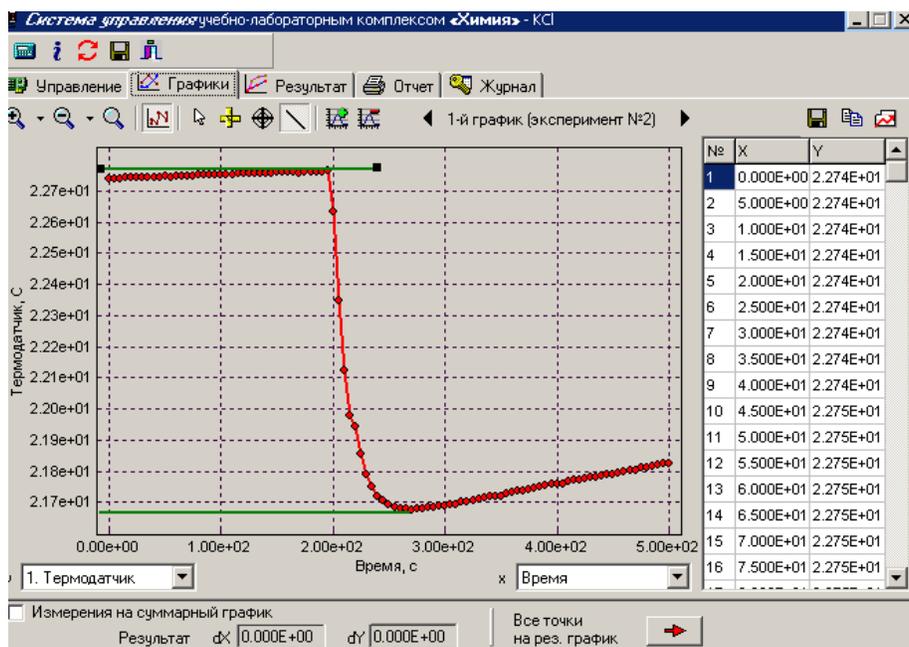
Удалить ошибочно установленные точки можно после подведения курсора к требуемой точке и нажатием на неё правой кнопки «мышки».



Для фиксации температуры через отмеченную точку проведите прямую линию к оси ординат. Для этого нажмите кнопку «**Прямая линия**» – , подведите курсор к соответствующей точке кривой и, нажмите один раз левую клавишу «мышки». Установите начальную точку линии и затем её продлите до пересечения с осью ординат. Зафиксировать линию можно повторным нажатием левой клавиши «мышки». Отменить ошибочно проведённую линию – нажатием правой клавиши «мышки».

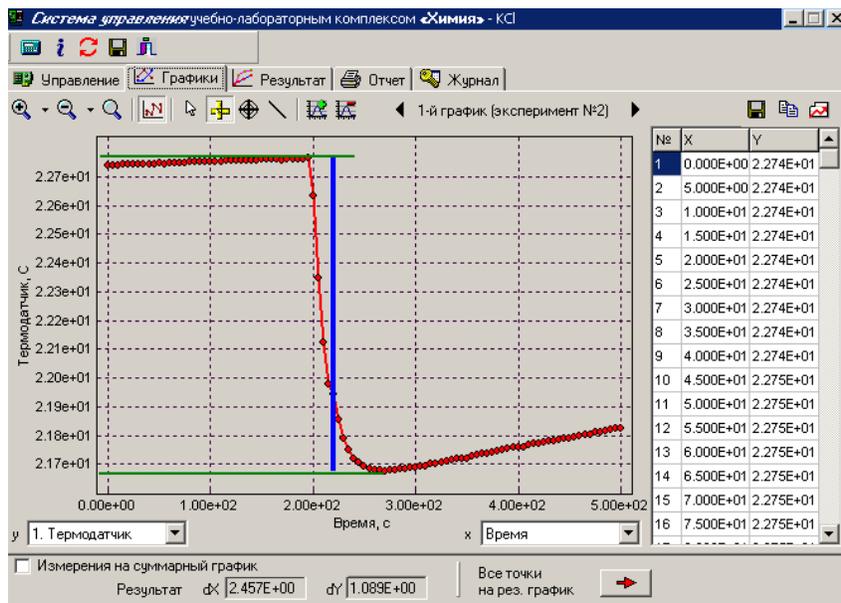


Аналогично устанавливается положение нижней точки.



Значения параметров нижней точки получают в секторе «Результат»:  $x$  – «Время», равное 269,0 сек,  $y$  – «Температура», равная 21,68 °С.

Для измерения величины  $\Delta T$  проводится вертикальная линия до пересечения с полученными линиями с помощью кнопки «Линейка» – . Установите курсор на одной из линий и проведите вертикальную линию, как показано ниже.



В секторе «*Результат*» высвечивается значение величины  $\Delta T$ , которое равно  $dY = 1,089$  сек.

Рассчитайте величину теплоты процесса растворения соли в воде по формулам 2.4 – 2.5. Полученное значение  $\Delta H_{нейт}$  сравните с табличными значениями, приведёнными в таблице 2.5 и определите название неизвестной соли.

Рассчитайте молярную теплоту растворения неизвестной соли, сравните её значение с табличным значением по справочнику [3], рассчитайте погрешность проведённого эксперимента и сделайте выводы по выполненной работе.

#### 4. Контрольные вопросы

1. Что называют удельной и молярной теплоёмкостью?
2. Как определить теплоту процесса с помощью интегральных уравнений и из эксперимента?
3. Что представляет из себя калориметр?
4. Опишите механизм процесса нейтрализации.
5. От каких факторов зависит теплота растворения соли в воде?

## 2. Фазовое равновесие

### 1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе [3, 6-12, 14]

В зависимости от термодинамических условий одно и то же вещество может находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях, причем эти состояния (фазы) могут существовать одновременно, находясь в контакте друг с другом. Напомним, что «фазой называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний (других фаз) того же вещества» [6, с. 263], или же, по другому определению, «фаза - часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся, в отсутствие поля внешних сил, одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках» [[7 с. 13].

Фазовым переходом (ФП), или фазовым превращением, называется «переход между различными макроскопическими состояниями (фазами) многочастичной системы, происходящий при определенных значениях внешних параметров (температуры, давления, магнитного поля и т. д.) в так называемой точке перехода. ФП следует отличать от постепенных превращений одного состояния в другое (например, ионизации атомарного или молекулярного газа и превращение его в плазму), происходящих в целом интервале параметров» [6, с. 271].

Важнейшим вопросом учения о фазах является выяснение условий, при которых система, состоящая из нескольких фаз, находится в равновесии. Детальный качественный анализ фазовых переходов и равновесия в двухфазной системе приведен в методическом описании лабораторной работы 1 и 2, с которым рекомендуется ознакомиться до выполнения данной работы. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию таких условий и их параметров на примере испарения индивидуальных жидкостей.

Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердым телом. Давление насыщенного пара какого-либо вещества зависит от температуры

и не зависит от объема пара, а также от давления других газообразных примесей, если они трудно растворимы в данной жидкости или в данном твёрдом теле.

Для вывода соотношения между температурой и давлением насыщенного пара(ДНП) жидкости обычно рассматривают равновесный переход одного моля вещества из одной фазы (1) в другую (2) при постоянных давлении и температуре. Как известно[6, с.348], [5], изобарные потенциалы ( $G_i$ ) единицы массы чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы, находящихся в равновесии, при условии что число молей компонента в жидкой и паровой фазах равны единице, равны между собой:

$$G_1 = G_2$$

Уравнения полных дифференциалов для изобарных потенциалов одного моля чистого вещества в двух равновесных фазах 1 и 2 выглядят следующим образом:

$$dG_1 = V_1 dp - S_1 dT.$$

$$dG_2 = V_2 dp - S_2 dT.$$

Вычитая верхнее уравнение из нижнего, получаем уравнение:

$$dG_2 - dG_1 = (V_2 - V_1) dp - (S_2 - S_1) dT. \quad (1)$$

При давлении  $p$  и температуре  $T$  имеет место равенство  $G_1 = G_2$ , а при давлении  $P+dp$  и температуре  $T+dT$  соответственно  $G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$ , т.е.  $dG_1 = dG_2$ . Следовательно,  $(V_2 - V_1) dp - (S_2 - S_1) dT = 0$ , отсюда получаем уравнение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (2)$$

Известно, что

$$S_2 - S_1 = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T}. \quad (3),$$

где  $\Delta H_{\text{фп}}$  – теплота фазового перехода;

$V_2 - V_1$  – разность мольных объёмов двух фаз.

Исходя из уравнений (2) и (3) получаем уравнение Клаузиуса-Клапейрона(4), которое является общим термодинамическим уравнением, приложимым ко всем фазовым переходам чистых веществ.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T(V_2 - V_1)}. \quad (4)$$

Для процесса испарения жидкости уравнение Клаузиуса-Клапейрона имеет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T(V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}})}. \quad (5)$$

При температурах, далёких от критической, плотность насыщенного пара во много раз меньше плотности жидкости, а обратная величина – мольный объём пара – во много раз больше мольного объёма жидкости. Поэтому величиной  $V_{\text{ж}}$  по сравнению с  $V_{\text{пара}}$  в уравнении (5) можно пренебречь, и тогда получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{TV_{\text{пар}}}. \quad (6)$$

Если пар ведёт себя как идеальный газ вдали от критической температуры, то исходя из уравнения Менделеева–Клапейрона можно заменить в уравнении (6)  $V_{\text{пар}}$  на соотношение  $RT/p$  и получить следующее уравнение:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}} P}{RT^2} \quad (7)$$

Учитывая, что [3, стр.350]:

$$\frac{dp}{p} = d \ln p \quad (8)$$

Получается дифференциальное уравнение Клаузиуса-Клапейрона следующего вида:

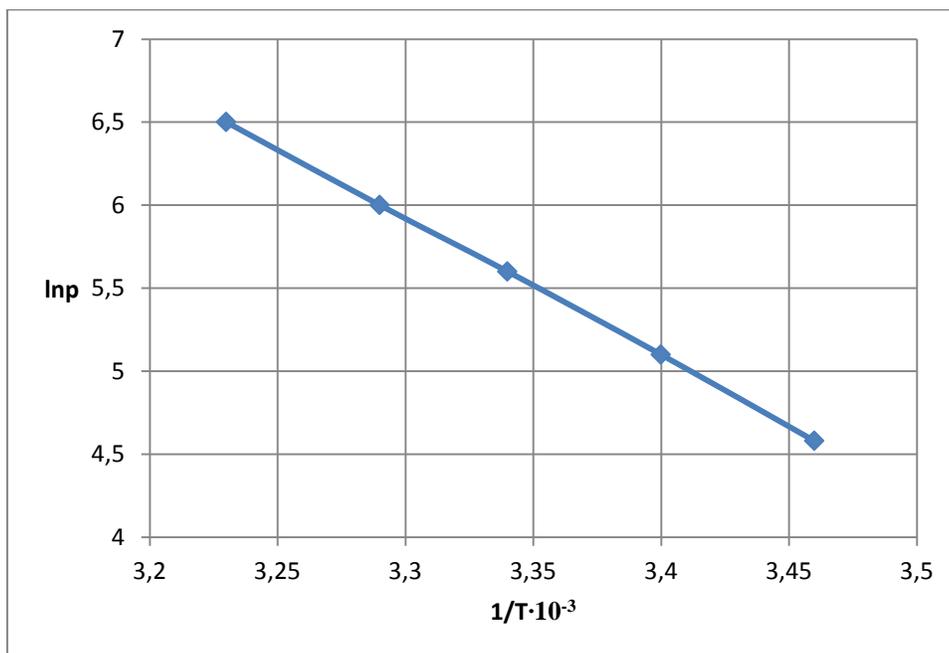
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (9)$$

После разделения переменных и неопределенного интегрирования уравнение (9) приобретает вид:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \ln c. \quad (10)$$

Уравнение (10) в координатах  $\ln p - 1/T$  является линейным и действительно для узкого интервала температур. По тангенсу угла наклона прямой можно определить

теплоту испарения жидкости и величину константы неопределенного интегрирования  $\ln c$  (рисунок 1):



Риснок 1 – логарифмическая зависимость давления насыщенного пара от температуры

$$\Delta H_{\text{исп}} = R \tan \alpha. \quad (11)$$

Константу неопределенного интегрирования  $\ln c$  обычно находят по отрезку, отсекаемом прямой на ординате.

После потенцирования уравнения (10) получается уравнение экспоненты:

$$P = C \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT}}. \quad (12)$$

Это уравнение определяет вид кривой (рисунок 2) в координатах  $P = P(T)$ .

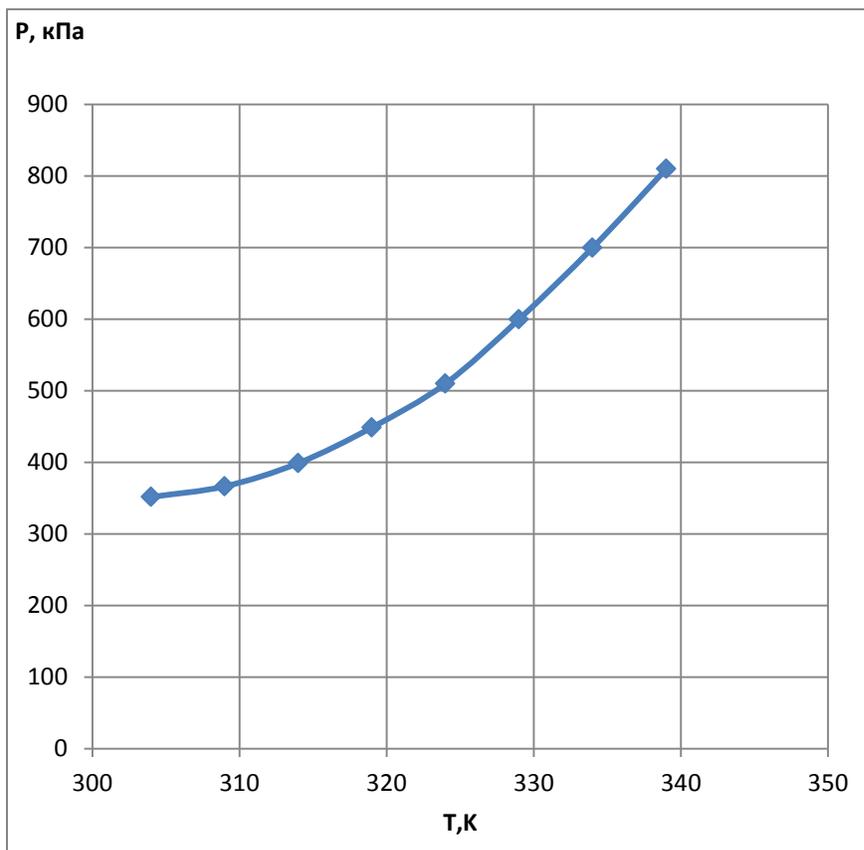


Рисунок 2 – зависимость давления насыщенного пара от температуры

После определенного интегрирования уравнения (7) получается уравнение (13), которое действительно для широкого интервала температур.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (13)$$

Это уравнение позволяет по значениям ДНП при двух температурах рассчитать величину теплоты испарения индивидуальных жидкостей. В этом состоит практическое назначение данного уравнения.

С повышением температуры изменение энтальпии испарения уменьшается практически до нуля при критической температуре. Зависимость энтальпии испарения н-гексана от температуры представлено на рисунке 3.

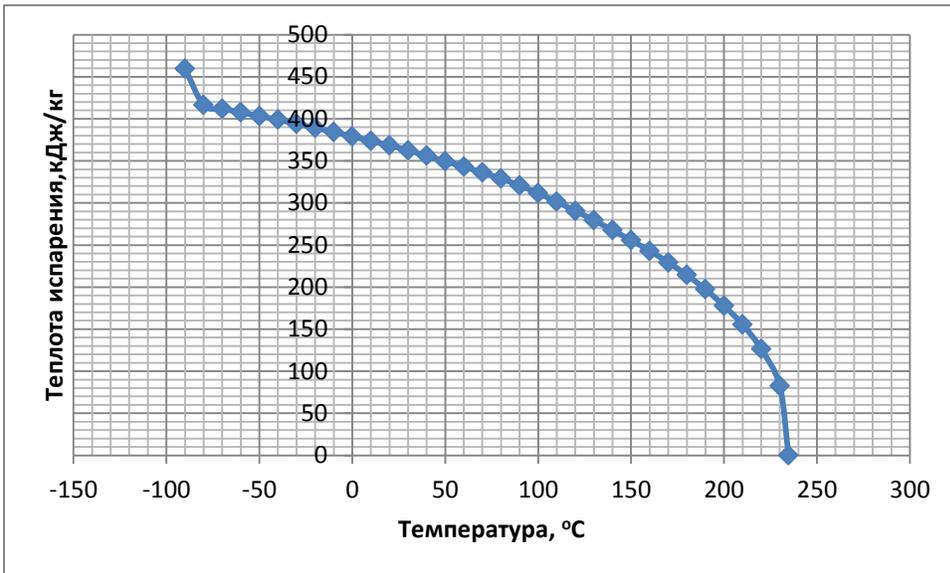


Рисунок 3 – зависимость энтальпии испарения н-гексана от температуры[[8,с.262]

При ориентировочных расчетах можно пользоваться величиной молярной теплоты испарения в нормальной точке кипения, найденной на основании правила Трутона :

$$(\Delta H_{\text{исп}})_{\text{н.т.к.}} / T_{\text{н.т.к.}} \approx 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (14)$$

## 2. Задачи для самостоятельного решения

1. Найти теплоту испарения гексана при  $t_2=150^\circ\text{C}$ , используя зависимость ДНП гексана от температуры (рисунок 4) и метод графического дифференцирования при условии  $\frac{dP}{dt} = \frac{\Delta P}{\Delta t}$  и сравнить полученные значения с опытными данными (255,6 кДж/кг соответственно[[ 8 ,с.263])).

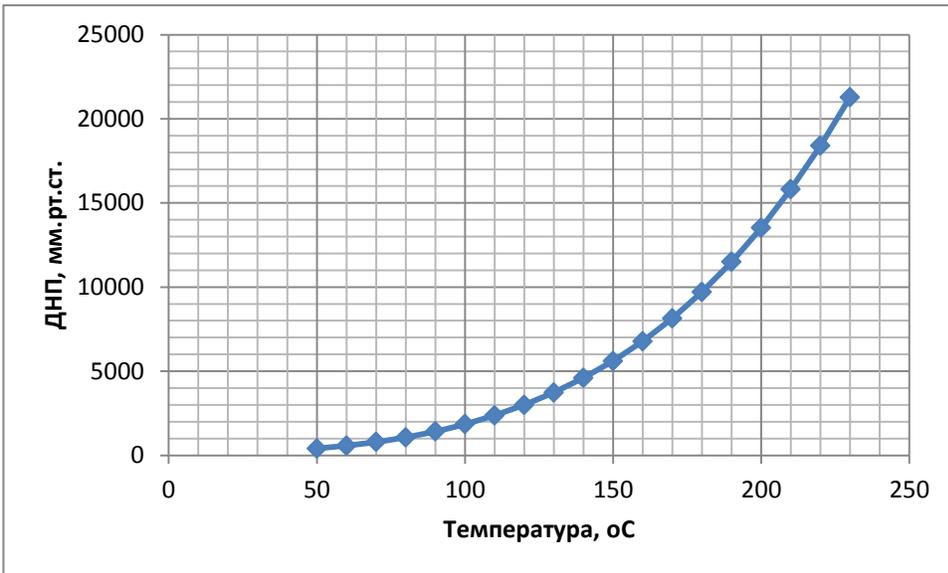


Рисунок 4 – зависимость ДНП гексана(ж) от температуры[4],[8, с.262]

2. Рассчитать температуру кипения гексана при  $P=400$  мм.рт.ст., если  $t_{н.т.к.}=68,74^{\circ}\text{C}$  и  $(\Delta H_{исп})_{н.т.к.}=337.4$  [8, с.262],[9],[14].

**Ответ:**  $49,6^{\circ}\text{C}$ .

3. Температура кипения бензола при давлении 1 атм равна  $80.1^{\circ}\text{C}$ [8],[9, с.634]. Рассчитать давление пара бензола при  $25^{\circ}\text{C}$  с использованием правила Трутона.

**Ответ:** 0,141 атм.

4. Теплота парообразования уксусной кислоты при  $t_{н.т.к.} = 117,9^{\circ}\text{C}$  [8,с.429], равна  $390.4$  кДж/кг[8, с.429], а н-пропилового спирта при  $t_{н.т.к.}= 97,8^{\circ}\text{C}$  равна  $690.5$  [8, с.415].

1) Найти, насколько отклоняются эти величины от правила Трутона.

2) Чем можно объяснить эти отклонения?

5. Зависимость давления насыщенного пара муравьиной кислоты (мм рт. ст.) от температуры выражается уравнением:

для твердой фазы  $\lg P = 12,486 - 3160/T$

для жидкой фазы  $\lg P = 7,884 - 1861/T$

Вычислите координаты тройной точки (тр.т).

**Ответ:**  $T_{\text{тр.т.}} = 282,6 \text{ К}$ ,  $P_{\text{тр.т.}} = 20 \text{ мм.рт.ст.}$

6. Вычислить температуру кипения воды, если атмосферное давление равно 636 мм.рт.ст. Удельная температура испарения воды равна 2255 Дж/г.

**Ответ:** 368 К.

### **3 Практическая часть**

#### **Лабораторная работа №3**

#### **Изучение зависимости давления насыщенного пара индивидуальных жидкостей от температуры**

**Цель работы.** Изучение зависимости давления насыщенного пара индивидуальных жидкостей от температуры динамическим методом и определение теплоты испарения исследуемой жидкости.

Для выполнения поставленной цели необходимо:

- 1) экспериментально определить ДНП индивидуальных жидкостей с помощью динамического метода, основанного на определении температур кипения при разных давлениях. Поскольку кипение жидкости происходит при той же температуре, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению, то измерение температур кипения при разных давлениях даст ДНП жидкости от температуры.
- 2) рассчитать теплоту испарения индивидуальных жидкостей для трех интервалов температур.

#### **Приборы и реактивы**

Для определения давления насыщенного пара индивидуальных жидкостей используются 2 установки:

– динамическая установка, общий вид которой представлена на рисунке 4;

- прибор «Изохора», принципиальная схема которой представлена на рисунке 5;
- испытываемая жидкость ( $50 \text{ см}^3$ ).



Рисунок 4 – общий вид динамической установки для определения давления насыщенного пара индивидуальных жидкостей

(1–термостат, 2–трехгорлая колба, 3–кран для сброса вакуума, 4–обратный холодильник, 5–термодатчик, 6–трехходовой кран, 7–мановакууметр, 8–вакуумный насос)

### **Порядок выполнения работы на динамической установке.**

Испытуемую жидкость в количестве  $50 \text{ см}^3$  заливают в трехгорлую колбу 2, снабженную термодатчиком 5 (Mastech, тип 6501), обратным холодильником 4. Туда же для устранения местных перегревов для облегчения образования паровой фазы помещается несколько кусочков неглазурованного фарфора или стеклянных капилляров. Для регулирования температуры испытываемой жидкости в колбе 2, ее помещают в термостат 1 (LT-TWL). Колба 2 соединена с вакуумной насосом 8 (KPFLABLaboport) через обратный холодильник 4, в котором улавливаются пары кипящей исследуемой жидкости. Холодильник 4 через трехходовой кран 6 соединен с вакуум-насосом 8. Для предохранения последнего от попадания паров и от

загрязнения маслом между краном 6 и насосом находятся склянка 9, заполненная активированным углем. Давление паров отсчитывается по вакууметру 7, который соединен с колбой 2 и с насосом 8 с помощью тройника 6.

Для начала каждого измерения кран 6 ставится в положение при котором колба 2 соединяется с насосом 8. При этом необходимо поставить трехходовой кран в положение, исключающее связь колбы 2 и насоса 8. Затем из системы откачивается воздух насосом 8 до тех пор пока жидкость в колбе 2 не начнет интенсивно кипеть. При этом регулирование вакуума производится частичным открыванием или закрыванием крана 3. После того как жидкость в колбе 2 закипит, кран 6 ставят в положение, исключающее связь колбы 2 и насоса 8. Спустя 2 минуты после закрытия крана 6 отмечаются показания термометра и записываются показания вакууметра.

Первое измерение проводят при комнатной температуре или температуре, указанной преподавателем, а затем повышают каждый раз температуру на 4-6°C с помощью термостата. Постепенно повышая температуру, делают 8-10 измерений давления паров жидкости.

После каждого измерения давления пара для прекращения кипения в прибор постепенно впускается воздух, открывая кран 3.

### Обработка результатов

Результаты опыта помещают в таблицу:

Номер опыта	Температура			ДНП, $P_{пар}$ , мм.рт.ст.	$\ln p$
	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$1/T$		

На основании полученных данных:

1) построить графики зависимости давления паров исследуемой жидкости от температуры в координатах  $P_{пар} = f(T)$  и  $\ln P = \frac{1}{T}$ ;

2) исходя из эмпирического уравнения прямой  $\ln p = -\frac{\Delta H_{исп}}{RT} + \ln c$ , определить теплоту испарения жидкости графическим методом (по тан-

генсу угла наклона прямой в координатах  $\ln P = \frac{1}{T}$ ) по формуле  $\Delta H_{\text{исп}} = R \tan \alpha$  и константу неопределенного интегрирования  $\ln c$ ;

3) рассчитать теплоты испарения для трех интервалов температуры по уравнению Клаузиуса-Клапейрона;

4) определить температуру кипения жидкости при атмосферном давлении по графику зависимости  $P_{\text{пар}} = f(T)$ ;

5) найти из литературных источников величину теплоты испарения исследуемой жидкости и сравнить ее с экспериментальной. Определить относительную ошибку определения.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Физико-химические свойства индивидуальных жидкостей при атмосферном давлении [4,8]

Вещество	Температура кипения, $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Энтальпия испарения при $20^\circ\text{C}$ , кДж/кг
Циклогексан	80,74	394
Гексан	68,74	121,23
Гептан	98,43	35,43
Этилацетат	77,1	72,8
Четыреххлористый углерод	76,7	89,55
Дихлорэтан	98,95	317,8
Этиловый спирт	78,3	40(19°C)

### Порядок выполнения работы на установке «Изохора»

Установка «Изохора» (рисунок 5) представляет собой стеклянный сосуд 1, в центре которого находится датчик температуры 2. Давление в нем измеряется датчиком абсолютного давления 3. Чтобы удалить из системы воздух и проводить эксперимент в условиях, когда парциальное давление воздуха

можно было бы не учитывать, используется насос Комовского 4 (возможно использование вакуумного насоса KPFLABLaborport, см. п.1). Подключение насоса осуществляется через переходник 5. После завершения откачки объем установки отделяется от насоса с помощью зажима 6. Нагрев резервуара со спиртом в жидком и газообразном состояниях осуществляется путем погружения его в стакан с предварительно нагретой водой или в термостат (см. п.1).

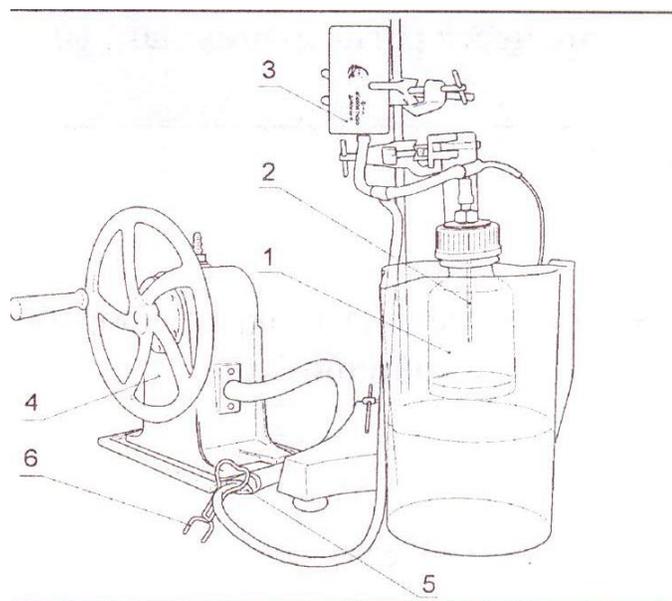


Рисунок 5 – принципиальная схема установки «Изохора»

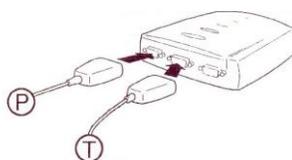


Рисунок 6 – общий вид установки «Изохора»

(1–стеклянный сосуд, 2– датчик температуры, 3–датчик абсолютного давления, 4– вакуумный насос, 5–переходник, 6–зажим или кран для отключения вакуумного насоса от системы, 7–компьютерный измерительный блок, 8–монитор, 9–процессор, 10–термостат)

### Подготовка к эксперименту

- 1) Подогрейте воду до температуры  $80^{\circ}\text{C}$ .
- 2) Закрепите элементы демонстрационной установки в штативе.
- 3) Соедините вакуумным шлангом датчик давления, резервуар прибора «Изобара» и насос Комовского. При составлении газовой схемы воспользуйтесь переходником для стыковки шлангов разного диаметра и тройником. Следите за тем, чтобы насос Комовского соединялся с объемом установки только на время откачки. Это необходимо, чтобы избежать попадания вакуумного масла и воздуха в объем установки и, наоборот, паров спирта в масло насоса. Для отсечения объема установки от насоса используется зажим 6 для трубок.
- 4) Подключите датчик давления к разъему 1 компьютерного измерительного блока, а датчик температуры - к разъему 2.



### Предварительные измерения

Целью предварительных измерений является контроль правильности сборки установки (отсутствие натекания) и демонстрация того, что наличие в системе вещества в жидкой фазе поддерживает давление в ней на уровне ДНП.

- 1) Запустите программу L-физика. Нажмите на кнопку «**Молекулярная физика**», выберите раздел «**Газовые законы и свойства насыщенных паров**», а в нем - эксперимент «**Давление насыщенных паров**» и сценарий «**Предварительные измерения**» (рисунок 6).

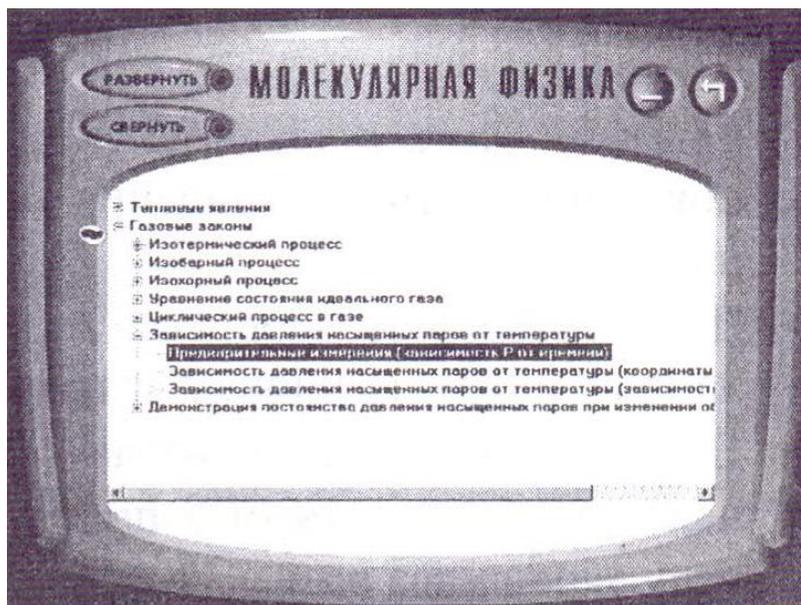


Рисунок 6 – экран проведения предварительных измерений

2) Войдите в режим настройки оборудования и проверьте правильность подключения датчиков. Их показания должны соответствовать атмосферному давлению ( $\approx 100$  кПа) и комнатной температуре. Перейдите в экран проведения измерений (рисунок 7).



Рисунок 7 – экран проведения измерений

- 3) Нажав на кнопку «**пуск**», начните регистрацию данных эксперимента. Измеряемые давление и температура представляются в виде зависимостей от времени и составляют, как уже было сказано, примерно 100 кПа и 20<sup>0</sup>С (рисунок 8).

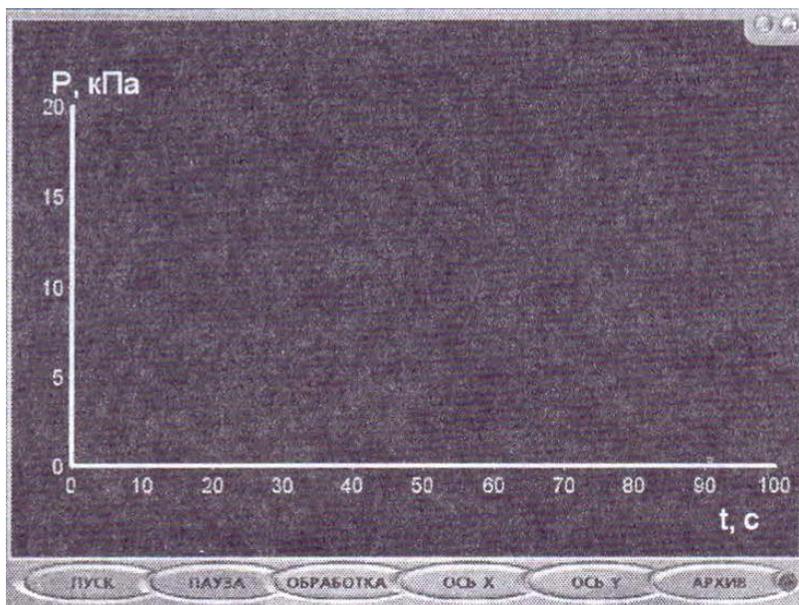


Рисунок 8 – экран для построения зависимости давления от температуры

- 4) Снимите зажим, отделяющий насос от установки, и начните откачку. Датчик давления будет показывать снижение давления воздуха в установке. Обратите внимание на предельный уровень давления (1 кПа или менее). С помощью зажима отсоедините насос от системы и убедитесь в ее герметичности (показания датчика давления не должны изменяться в течение 1 минуты). Для остановки процесса считывания данных нажмите кнопку «**стоп**». Для выхода из режима измерений нажмите кнопку «**←**» в правом верхнем углу экрана два раза (рисунок 9).

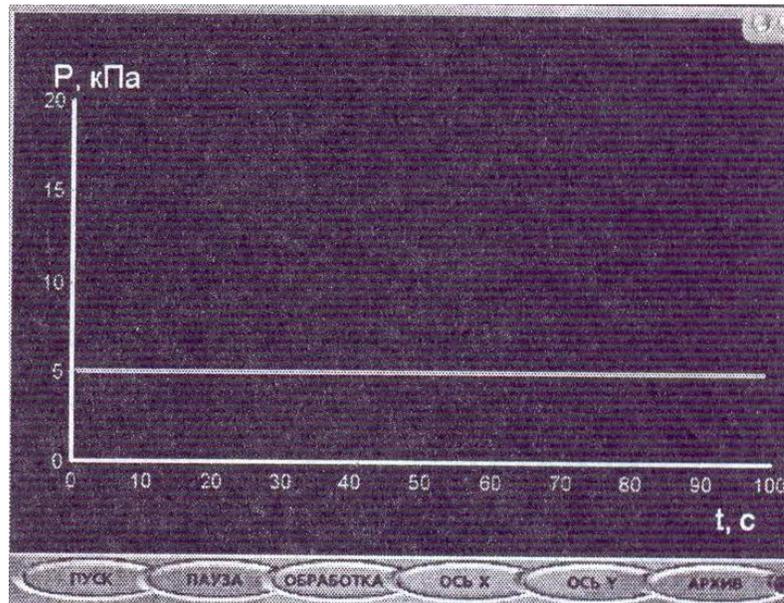


Рисунок 9 – экран для выхода из режима измерений

- 5) Отверните крышку резервуара, налейте в него несколько миллилитров этилового спирта и плотно заверните крышку. Выберите пункт меню «**зависимость давления насыщенных паров от температуры**» (рисунок 10) и удобный для Вас вариант представления данных.

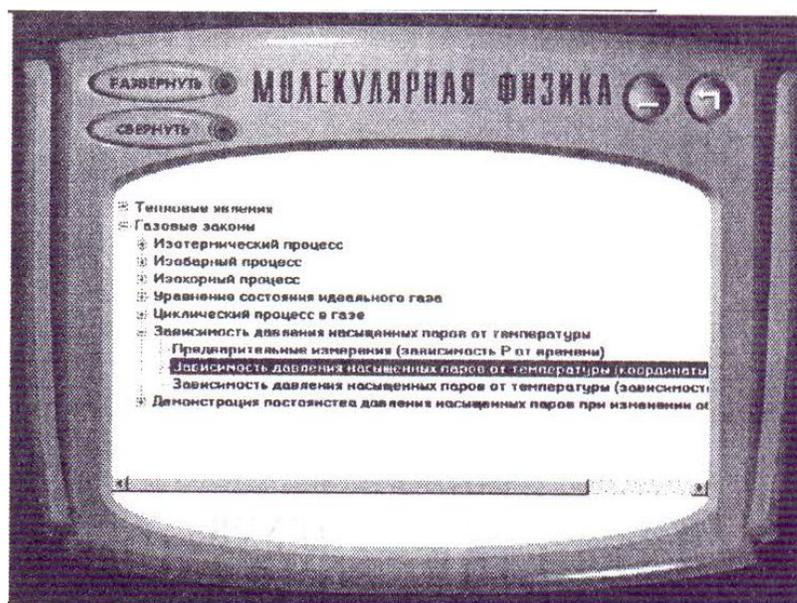


Рисунок 10 – экран для установления координат зависимости ДНП от температуры

- 6) Снова откачайте установку с помощью насоса Комовского. При этом предельное давление, до которого удастся откачать систему, составляет около 10 кПа, что соответствует давлению насыщенных паров спирта при комнатной (контролируемой датчиком) температуре.
- 7) С помощью зажима отсоедините насос от газовой схемы и прекратите откачку. Убедитесь в отсутствии натекания газа в откачанный объем.
- 8) Погрузите стеклянный резервуар (вместе с крышкой) в горячую воду и дождитесь термического равновесия системы (это может занять несколько минут). Давление газа в объеме установки достигнет 100 кПа (при температуре 80<sup>0</sup>С).
- 9) Выйдите из сценария «**Предварительные измерения**».

### Проведение измерений

- 1) Нажмите кнопку «**Проведение измерений**», Выберите нужный Вам вариант сценария эксперимента «Зависимость давления насыщенных паров от температуры» (зависимость параметров от времени или зависимость давления от температуры) и перейдите в режим проведения измерений, нажав кнопку «**пуск**» для начала записи данных. При этом появляется на экране график зависимости  $p=f(T)$ (рисунок 11).

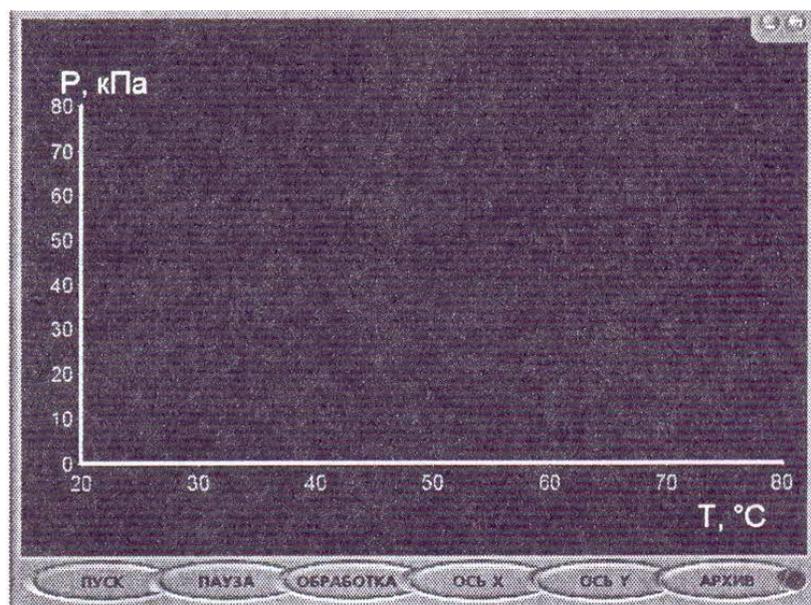


Рисунок 11 – экран графика зависимости  $p=f(T)$

- 3) Извлеките резервуар из сосуда с нагретой водой.
- 4) Включите регистрацию данных эксперимента, нажав на кнопку «**пуск**». Пар в резервуаре начнет остывать и конденсироваться на стенках, при этом будут меняться измеряемые датчиками давление и температура.
- 5) Завершить регистрацию данных (кнопка «**стоп**») следует через 10-15 мин, когда температура внутри резервуара практически сравняется с комнатной. Нажмите кнопку «**стоп**» для остановки процесса регистрации данных.
- 6) Проведите выбор точек для передачи в программу обработки. Для этого наведите указатель мышки на одну из точек графика и щелкните левой клавишей. На экране появится красная точка большого размера. Если на экране несколько кривых (регистровалась зависимость параметров газа от времени), то автоматически выделяются все точки с одинаковой абсциссой. Повторное наведение указателя мыши на уже выделенную точку и нажатие левой клавиши приводит к снятию выделения. Всего желательно выбрать 15 - 20 точек. Если по каким-либо причинам было выбрано менее трех точек, обработка происходит по всем точкам, которые были записаны в ходе проведения эксперимента (между нажатием кнопки «**пуск**» и кнопки «**стоп**»).
- 7) Для выхода из экрана измерений в режим обработки нажмите клавишу «**обработка**».

### **Обработка данных**

- 1) На первом экране появляется зависимость  $P(t)$  (рисунок 12), где температура выражена в градусах Цельсия.

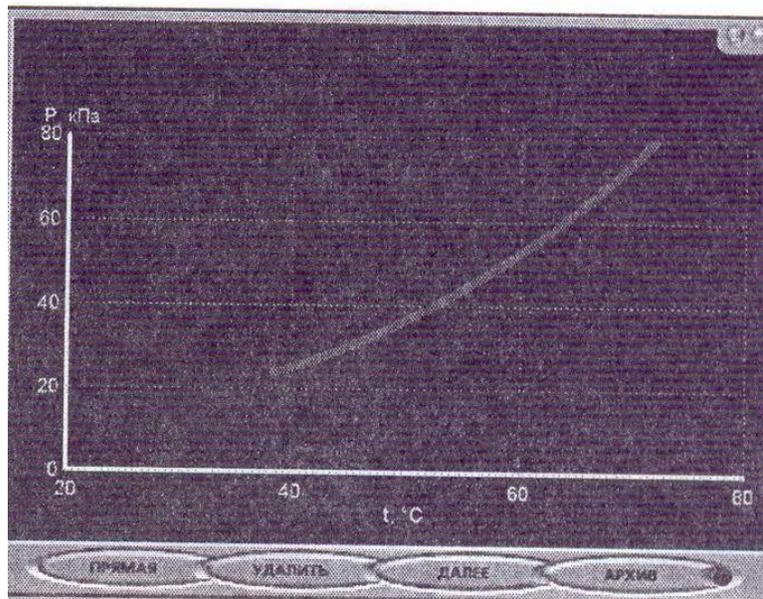


Рисунок 12 – экран зависимости  $P(t)$

Переход к следующему экрану осуществляется кнопкой «**далее**».

2) Экспериментальные данные выводятся в тех же координатах  $(T, P)$ , но температура здесь выражена в градусах Кельвина. Нажатие на кнопку «**прямая**» приводит к выводу на экран прямой, наилучшим образом аппроксимирующей полученные данные. Построенная прямая показывает, что зависимость давления от температуры для системы жидкость - пар не линейная и принципиально отличается от аналогичной зависимости для идеального газа.

Переход к следующему экрану осуществляется кнопкой «**далее**».

3) На экране (рисунок 13) данные представляются в координатах  $(\log(P/P_0), T)$ , где  $P_0$  - минимальное зарегистрированное в эксперименте давление пара. В таких координатах зависимость должна выглядеть как линейная и, следовательно, можно сделать вывод, что зависимость давления насыщенных паров от температуры близка к степенной.

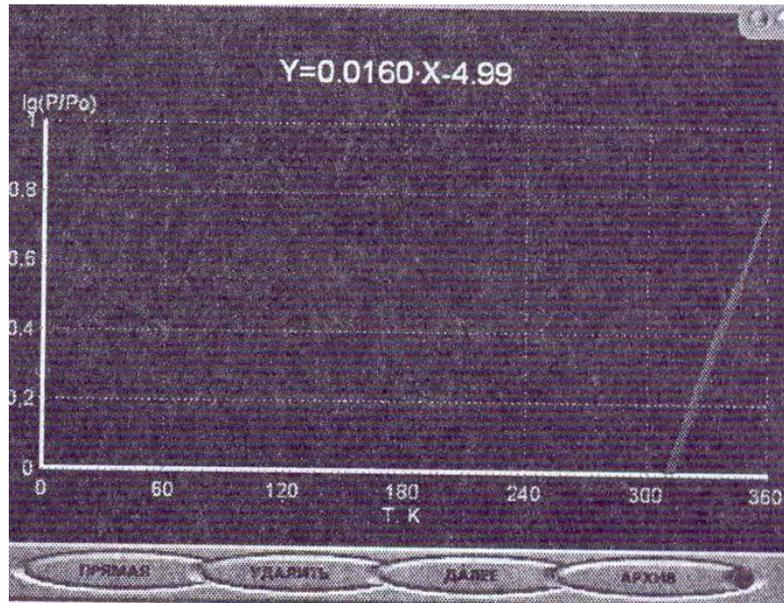


Рисунок 13 – экран логарифмической зависимости  $\log(P/P_0, T)$

4) Нажмите кнопку «**прямая**» для вывода на экран прямой линии, наилучшим образом аппроксимирующей данные эксперимента в логарифмических координатах (рисунок 13).

5) Если в программу обработки данных были переданы выбранные точки, при нажатии кнопки «**далее**» на экран будет выведена таблица 1. Еще одно нажатие кнопки «**далее**» вернет в первый экран обработки (рисунок 6).

Таблица 1

№№ п/п	$P, \text{кПа}$	$\log(P/P_0)$	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$

6) Для выхода из режима обработки нажмите кнопку «**←→**».

На основании полученных данных:

7) Построить графики зависимости давления паров исследуемой жидкости от температуры в координатах  $P_{\text{пар}} = f(T)$  и  $\ln P = \frac{1}{T}$ .

8) Исходя из эмпирического уравнения прямой  $\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \ln c$  определить теплоту испарения жидкости графическим методом (по тан-

генсу угла наклона прямой в координатах  $\ln P = \frac{1}{T}$ ) по формуле  $\Delta H_{\text{исп}} = R \tan \alpha$  и константу неопределенного интегрирования  $\ln c$ .

9) Рассчитать теплоту испарения для трех интервалов температуры по уравнению Клаузиуса-Клапейрона.

10) Определить температуру кипения жидкости при атмосферном давлении по графику зависимости  $P_{\text{нар}} = f(T)$ .

11) Найти из литературных источников величину теплоты испарения исследуемой жидкости и сравнить ее с экспериментальной. Определить относительную ошибку.

## **Лабораторная работа №4**

### **Определение теплоты испарения жидкости**

**Цель работы.** Определение теплоты испарения путём измерения количества подведенной теплоты и образовавшегося при этом конденсата (метод калорифера)[5-7,10-12].

Для выполнения поставленной цели необходимо:

1) экспериментально определить количество подведенной теплоты к жидкости и образовавшегося при этом конденсата;

3) рассчитать значение молекулярной теплоты испарения исследуемой жидкости и сравнить ее со значением из справочника. Определить погрешность определения.

### **Приборы и реактивы**

Для определения теплоты испарения индивидуальной жидкости используется установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1.

### **Краткая теоретическая часть к работе[5,10]**

Тепло, сообщенное жидкости нагревателем (спиралью из нихромовой проволоки), идёт на испарение жидкости, при этом часть тепла ( $q_x$ ) рассеивается в окружающую среду:

$$IUt = ml + q_x. \quad (1)$$

После подстановки силы тока  $I = U/R$  получаем уравнение:

$$\frac{U^2 t}{R} = ml + q_x . \quad (2)$$

где  $U$ - напряжение, В;

$I$  – сила тока, А;

$R$  – сопротивление нихромовой проволоки, Ом;

$t$  – время нагревания, с;

$m$  – вес конденсата, г;

$l$  – удельная теплота испарения, Дж/г;

$q_x$  – количество тепла, рассеиваемое в окружающую среду, Дж.

Так как потеря тепла до закону Ньютона пропорциональна разности температур жидкости и окружающей среды, а температура кипящей жидкости постоянна, то потери тепла в двух опытах можно считать одинаковыми.

Тогда для первого опыта

$$I_1 U_1 t = m_1 l + q_x \quad (3)$$

или

$$U_1^2 t / R = m_1 l + q_x . \quad (4)$$

Для второго опыта

$$I_2 U_2 t = m_2 l + q_x \quad (5)$$

или

$$U_2^2 t / R = m_2 l + q_x . \quad (6)$$

Отсюда удельная теплота испарения

$$l = (I_2 U_2 t - I_1 U_1 t) / (m_2 - m_1) \quad (7)$$

или

$$l = (U_2^2 - U_1^2) t / R (m_2 - m_1) . \quad (8)$$

Удельная и молярная теплота испарения связаны между собой соотношением:

$$\Delta H = lM, \quad (9)$$

где  $M$ —молекулярная масса вещества.

### Порядок выполнения работы

Внешний вид прибора для определения теплоты испарения жидкости представлен на рисунке 14 и 15. Прибор состоит из кипятильника 1 и холодильника 2. В кипятильник впаяна нихромовая проволока сопротивлением около 30 Ом, присоединенная через лабораторный трансформатор 4 к сети переменного тока. Кипятильник покрыт асбестовой оболочкой во избежание конденсации паров на поверхности.

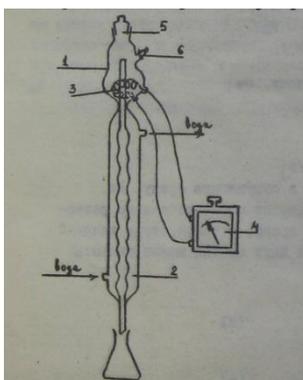


Рисунок 14 – принципиальная схема установки для определения теплоты испарения методом калорифера

(1–кипятильник, 2–холодильник, 3–нихромовая проволока, 4–лабораторный трансформатор, 5,6–пробки)



Рисунок 15– общий вид установки для определения теплоты испарения методом калорифера

Кипятильник заполняют исследуемой жидкостью с помощью воронки через отверстие 5. Жидкость наливают так, чтобы её уровень был ниже отвода 6 на 1-2 см. Затем кипятильник закрывают крышкой с притертой пробкой. Подают воду в нижнюю часть холодильника 2. К нижней части холодильника подставляют коническую колбу. С помощью цифрового вольтметра измеряют сопротивление нихромовой проволоки.

Затем включают лабораторный трансформатор в сеть и с его помощью устанавливают соответствующее напряжение (см. таблицу 1), которое измеряют с помощью цифрового вольтметра. Пока жидкость нагревается (3-4 мин), взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 г круглодонные колбочки с шлифованными пробками.

Когда установится постоянная скорость стекания конденсата, заменяют коническую колбу на взвешенную круглодонную и собирают конденсат в эту колбу в течение 120 с. Время отбора конденсата отсчитывают по секундомеру.

Через 120 с заменяют круглодонную колбу конической и увеличивают напряжение с помощью лабораторного трансформатора до значения, указанного в таблице 2, необходимого для проведения 2-го опыта. Через некоторое время (примерно 1 мин), когда установится постоянная скорость стекания конденсата, заменяют коническую колбу второй круглодонной и собирают образующийся конденсат в течение 120 с. После этого напряжение на лабораторном трансформаторе доводят до нулевого значения и взвешивают колбы с конденсатом на аналитических весах с точностью до 0,1 г.

В конце опыта уровень жидкости должен быть на 2-3 см выше спирального нагревателя. Если почему-либо в течение опыта выкипит слишком много жидкости, опыт прерывают, выключая напряжение с помощью лабораторного трансформатора.

Таблица 2 – Напряжение, устанавливаемое на нагревателе для различных жидкостей[5,10]

Жидкость	Напряжение, $U$ , В	
	Опыт 1	Опыт 2
Вода	55	70

Бензол	26-30	35-38
Толуол	30-34	36-40
Анилин	40-44	50-54
Четырёххлористый углерод	20-22	26-28
н-гексан	18-20	24-26
н-пропиловый спирт	30	35

## Обработка результатов

Таблица 3– результаты опытов

Данные опытов	Опыт 1	Опыт 2
Напряжение $U$ , В;		
Сопротивление нихромовой проволоки, $R$ , Ом;		
Вес пустой колбы, г		
Вес колбы с конденсатом, г		
Вес конденсата, г		

Расчёт удельной теплоты испарения ведут по формуле (7):

$$l = (I_2 U_2 t - I_1 U_1 t) / (m_2 - m_1), \text{ Дж/г}$$

или по формуле (8):

$$l = (U_2^2 - U_1^2) t / R (m_2 - m_1), \text{ Дж/г.}$$

Расчет молярной теплоты испарения ведут по формуле (9):

$$\Delta H = lM, \text{ Дж/моль.}$$

Для оценки точности результата сравнивают опытное значение теплоты испарения с теоретическим на основании правила Трутона или закона Гесса.

## 4.Контрольные вопросы

1.Определение понятия «давление насыщенного пара».

2. Практическое назначение уравнения Клаузиуса-Клапейрона.
3. Как находят энтальпию испарения графически?
4. Зависит ли теплота испарения от температуры в узком интервале температур?
5. Имеется ли физический смысл константа неопределенного интегрирования  $\ln c$ ?
6. Что такое кипение жидкости? В чем различие понятий «кипение» и «испарение» жидкости?
7. Как температура кипения жидкости зависит от внешнего давления? Почему?
8. Энтальпия испарения при критической температуре.
9. На что тратится теплота, подводимая к жидкости калориметра?
10. Дайте определение понятию «теплота парообразования». Размерность теплоты парообразования?
11. Как зависит теплота парообразования от температуры? Изобразите эти зависимости в координатах  $\Delta H=f(T)$ ?
12. Напишите уравнение правила Труттона.
13. Дайте определение понятию нормальная температура кипения ( $T_{\text{нтк}}$ ). Что она характеризует? С какой целью её используют?

## 4. Коллигативные свойства разбавленных растворов

### 1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе [2, 4, 5, 15-17]

Коллигативными называют свойства разбавленных растворов, которые при данных условиях оказываются равными и независимыми от химической природы растворённого вещества, а зависят только от количества его частиц в растворе и природы растворителя. Понятие "Коллигативные свойства" растворов введено В. Оствальдом



(фото на рисунке 1) по предложению Вундта [15, 16, с. 193].

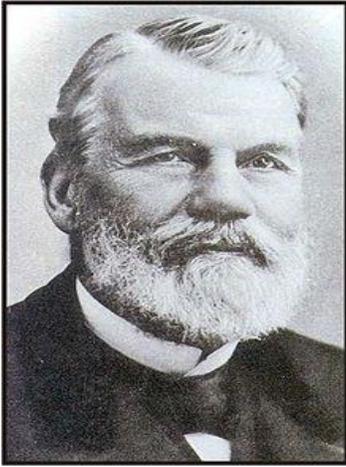
Рисунок 1 – Вильгельм Фридрих О́ствальд (нем. Wilhelm Friedrich Ostwald, 02.09.1853, Рига – 4.04.1932, Лейпциг) – балтийский немец, физико-химик, лауреат Нобелевской премии по химии 1909 года

К коллигативным свойствам разбавленных растворов относят:

- понижение давления насыщенного (ДНП) пара над раствором;
- относительное понижение температуры замерзания раствора;
- относительное повышение температуры кипения раствора;
- осмотическое давление.

**Закон Рауля.** Исследуя смеси близких по свойствам жидкостей (бензола и толуола и др.), французский химик Франсуа Рауль (фото на рисунке 2) в 1887 году обобщил экспериментально полученные закономерности: "Отношение парциального давления пара растворителя над раствором заданного состава к давлению пара индивидуального вещества ( $p_i/p_i^o$ ) приблизительно равно его мольной доле в жидкой смеси ( $x_i$ )". Это обобщение называется **первым законом Рауля**: "При постоянной температуре парциальное давление летучего компонента ( $p_i$ ) пропорционально его концентрации в растворе  $x_i$ ":

$$p_i = p_i^o \cdot x_i, \quad (1)$$



где  $p_i$  – парциальное давление компонента;  $p_i^\circ$  – давление (упругость) насыщенного пара чистого компонента;  $x_i$  – мольная доля компонента.

Рисунок 2 – РАУЛЬ (Raoult) Франсуа Мари (1830–1901) – франц. физико-химик, исследовал свойства растворов (1882–1888), установил закон, названный его именем

Закон Рауля отражает связь ДНП над раствором с его составом. Условимся, что в растворах параметры **растворителя** помечаются нижним индексом 1 ( $x_1, p_1^\circ, g_1, M_1$  и др.), а **растворённого вещества** индексом 2 ( $x_2, p_2^\circ, g_2, M_2$  и др.). Для раствора, состоящего из двух **летучих жидкостей** закон можно графически представить зависимостями, приведёнными на рисунке 3 и с учётом закона Дальтона записать:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^\circ \cdot x_1 + p_2^\circ \cdot x_2, \quad (2)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – парциальные давления компонентов;

$p_1^\circ$  и  $p_2^\circ$  – давления (упругость) насыщенного пара компонентов;

$x_1$  и  $x_2$  – мольные доли компонентов.

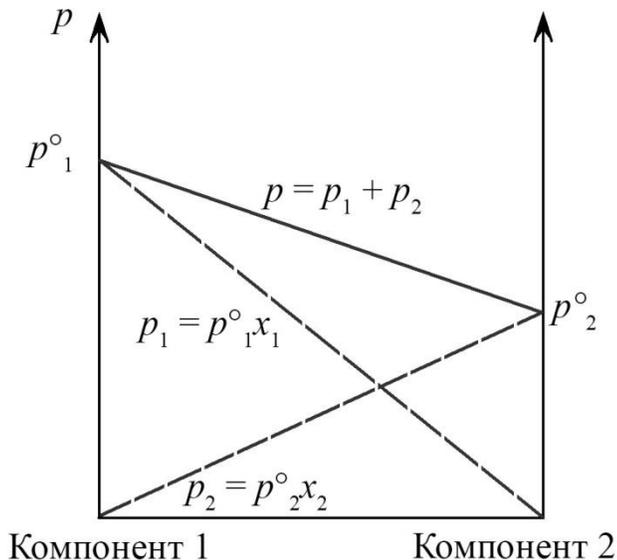


Рисунок 3 – Зависимости общего и парциальных давлений паров идеального бинарного раствора. Общее давление паров показано сплошной линией, а давление пара отдельных компонентов – штриховыми линиями

Из анализа уравнения (2) и зависимостей, приведённых на рисунке 3, следует, что изменение концентрации любого компонента в растворе приводит к пропорциональному изменению его парциального давления над раствором.

Для описания коллигативных свойств растворов твёрдых веществ в жидкостях вводят следующие **допущения**.

1. Раствор по типу **предельно разбавленный** (ПРР), следовательно, поведение растворителя подчиняется закону Рауля.
2. Растворённое вещество является **нелетучим** и оно не даёт вклада в общее давление ( $p$ ) над раствором.
3. Растворённое вещество является **неэлектролитом** и не подвергается процессам диссоциации или ассоциации в растворе.
4. Допускается, что растворённое вещество не образует твёрдого раствора с растворителем, и **при замерзании** такого раствора из него выделяется **чистый растворитель**. Это допущение достаточно жёсткое, но оно действительно выполняется для многих систем и позволяет упростить алгебраические выражения, связывающие состав раствора с его свойством.

С учётом этих допущений в выражении (2) не должны присутствовать параметры растворённого вещества, то есть имеющие нижний индекс 2 ( $p_2$  и  $p_2^0$ ). Величину  $x_1$  для бинарного раствора можно заменить на величину  $(1 - x_2)$ , так как сумма мольных долей в бинарном растворе равна единице ( $1 = x_1 + x_2$ ). После раскрытия скобок, группировки свободных членов и деления обеих частей на величину  $p_1^0$ , получим другую форму записи **первого закона Рауля**:

$$p_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2); \quad p_1 = p_1^0 - p_1^0 \cdot x_2; \quad p_1 - p_1^0 = -p_1^0 \cdot x_2; \quad p_1^0 - p_1 = p_1^0 \cdot x_2,$$
$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2. \quad (3)$$

Выражение (3) гласит: "Относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором не зависит от природы растворённого вещества и равно его мольной доле в растворе". Эта формулировка отражает **одно из коллигативных свойств ПРР неэлектролитов**[17, с. 176-179 ].

При образовании раствора неэлектролита концентрация растворителя уменьшается, уменьшается площадь его свободного «зеркала». Давление пара

растворителя определяет понижение давления пара над раствором. Часть молекул растворителя участвуют в образовании сольватных оболочек вокруг частиц растворённого вещества, что уменьшает их способность к переходу в паровую фазу (рисунок 4). С физической точки зрения на поверхности раствора оказывается меньше молекул растворителя способных переходить в паровую фазу. Вместе с тем, не следует думать, что состав пара определяется составом поверхностного слоя раствора – изменение давления пара летучих компонентов раствора при установлении равновесия определяется составом всего объема раствора.

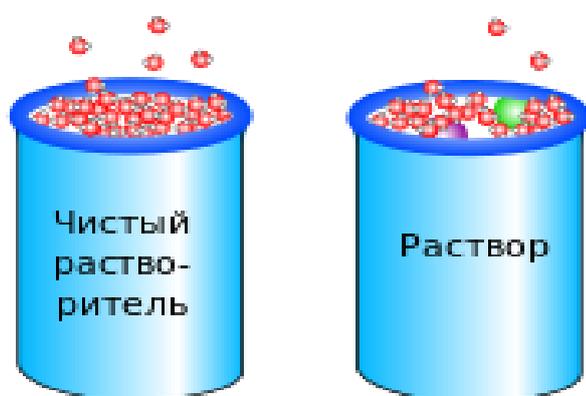


Рисунок 4 – Иллюстрация интерпретации закона Рауля

Из первого закона Рауля вытекают два следствия, полученные также экспериментально, которые в объединённом виде известны как **второй закон Рауля**

(1887 г.). Закон отражает повышение температуры кипения раствора (понижение температуры замерзания раствора) по сравнению с температурой кипения (замерзания) чистого растворителя, которое пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta T_{\text{кип/зам}} = K_{\text{эб/кр}} \cdot m_{\text{р-ра}}, \quad (4)$$

где  $m_{\text{р-ра}}$  – моляльная концентрация растворённого вещества;  $K_{\text{эб/кр}}$  – соответственно эбулиоскопическая (от лат. *ebulire* – "кипеть" и др. греч. *skoreo* – смотрю, наблюдаю) и криоскопическая (от греч. *kyos* – холод, мороз) константы, зависящие от природы растворителя, которые определяют его поведение.

Соотношение (4) было подмечено также Вант Гоффом в 1886 году. Ранее М.В. Ломоносов в 1748 году экспериментально определил понижение температуры замерзания растворов и её связь с концентрацией.

Второй закон Рауля можно проиллюстрировать **графически** на примере фазовой диаграммы **чистой воды**, которая на рисунке 5 представлена в чёрном цвете и водного предельно разбавленного раствора (экспонента красного цвета). При давлении 1 атм ( $1 \text{ атм} = 0,998 \text{ бар} \approx 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ) вода кипит при  $T=100$  °С. После растворения в воде нелетучего неэлектролита в количестве  $x_2$ , на основе формулы (3) экспонента, описывающая процесс испарения растворителя из раствора будет расположена ниже и на рисунке 5 она окрашена в красный цвет. Раствор будет кипеть при температуре ( $T_{\text{кип р-ра}}$ ), которая выше температуры кипения чистого растворителя ( $T_{\text{кип р-ра}} > T_{\text{кип р-ля}}$ ).

Если при  $p=1$  атм провести **изобару** до пересечения с экспонентами чистой воды и раствора, и из точек пересечения опустить перпендикуляры на ось абсцисс, то получится, что раствор закипит при температуре:  $T_{\text{кип р-ра}} = 373 + \Delta t_{\text{кип}}$ , а кристаллизация раствора начнётся при температуре:  $T_{\text{зам р-ра}} = 273 - \Delta t_{\text{зам}}$ .

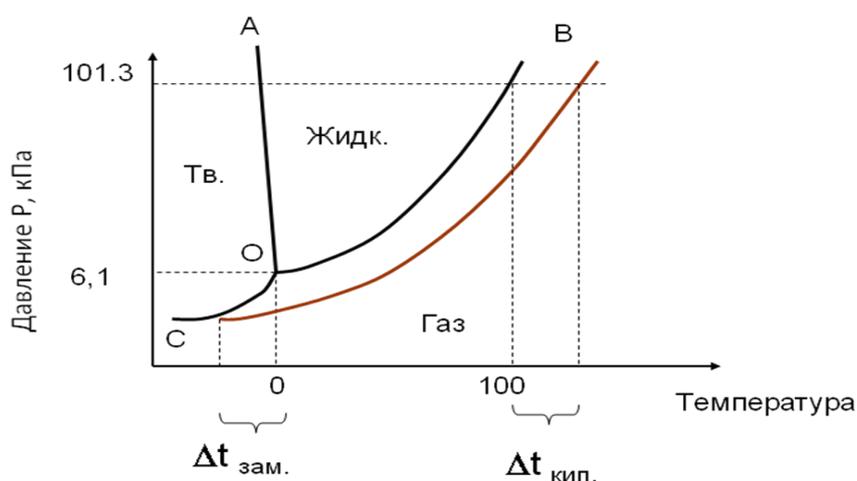
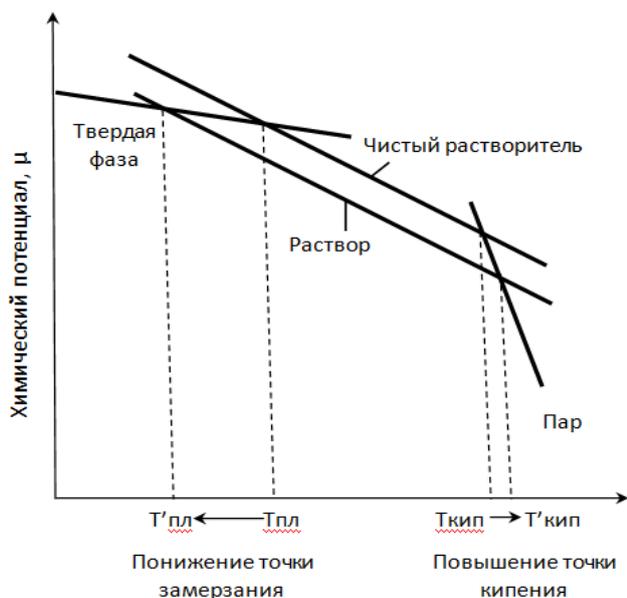


Рисунок 5 – зависимости давления насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором

Разница между температурой замерзания (кипения) чистого растворителя ( $T^{\circ}_{\text{зам/кип}}$ ) и температурой начала кристаллизации (кипения) раствора ( $T_{\text{р-ра зам/кип}}$ ) называется **относительным понижением** (повышением) температуры замерзания (кипения) раствора и обозначается  $\Delta T_{\text{зам/кип}}$ .

**Термодинамическое обоснование коллигативных свойств ПРР.** Причиной проявления у растворов коллигативных свойств является **уменьшение**

химического потенциала жидкого растворителя в присутствии растворённого вещества (рисунок б).



Обозначим химический потенциал чистой жидкости – растворителя через  $(\mu_1^o)$ . При растворении в жидкости твёрдого вещества ( $x_2$ ) её химический потенциал уменьшится до значения:  $\mu_1 = \mu_1^o + R \cdot T \cdot \ln x_1$ . Мольная доля растворителя в растворе меньше единицы ( $x_1 < 1$ ), то и величина логарифма будет меньше нуля ( $\ln x_1 < 0$ ).

Рисунок б – зависимости химического потенциала растворителя в присутствии растворённого вещества

Уменьшение химического потенциала растворителя нельзя объяснить только разницей в энергиях взаимодействующих молекул растворителя и растворённого вещества, так как коллигативные свойства наблюдаются и у идеальных растворов, энтальпии смешения которых равны нулю. Такие закономерности связаны с энтропией. Энтропия чистого жидкого растворителя отражает степень упорядочения его молекул. Давление пара отражает стремление раствора перейти в состояние с большей энтропией, которое достигается при испарении жидкости с образованием менее упорядоченной газовой фазы.

При растворении нелетучего неэлектролита появляется дополнительный вклад в энтропию жидкой фазы. Так как энтропия растворителя в растворе по сравнению с чистым растворителем возрастает, тенденция к переходу молекул растворителя (1) в газовую фазу должна уменьшиться. Таким образом, в присутствии растворённого вещества давление пара растворителя понижается, следовательно, температура кипения раствора возрастает. Уменьшение химическо-

го потенциала растворителя сильнее проявляется численно на изменении температуры замерзания раствора, чем на его температуре кипения (это определяется энтропиями фаз), из-за различия в величинах углов, под которыми пересекаются линии. Избыточная неупорядоченность молекул в растворе по сравнению с чистым растворителем препятствует процессу замерзания. Следовательно, равновесие между твёрдой и жидкой фазами достигается при более низких температурах [2, с. 216-219].

Вывод уравнения для криоскопии можно получить на основе **уравнения Шредера И.Ф.**, которое определяет логарифмическую зависимость растворимости твёрдого вещества от температуры с образованием идеального раствора (5). Это уравнение было получено Шредером на основе уравнения Клаузиуса – Клапейрона и закона Рауля:

$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{nl} H_1}{R \cdot T^2} . \quad (5)$$

Умножим обе части уравнения (5) на  $dT$  и проинтегрируем его:

$$d \ln x_1 = \frac{\Delta_{nl} H_1}{R \cdot T^2} \cdot dT \Rightarrow \int_{x_1=1}^x d \ln x_1 = \int_{T_{nl}}^T \frac{\Delta_{nl} H_1}{R \cdot T^2} \cdot dT . \quad (6)$$

Возьмём интеграл, предполагая, что растворитель подчиняется закону Рауля ( $x_1 \rightarrow 1$ ) и рассмотрим левую часть выражения (6), сделав замену  $x_1$  на  $(1-x_2)$ :

$$\int_{x_1=1}^x \ln x_1 = \ln x_1 = \ln(1-x_2) = -x_2 . \quad (7)$$

Так как величина  $x_2$  достаточно мала в ПРР ( $x_2 \ll 1$ ), то  $\ln(1-x_2)$  можно разложить в ряд Тейлора по степени  $x_2 = -x_2 + x_2^2/2! + \dots$  и ограничиться первым членом ряда, равным  $(-x_2)$ , что показано в выражении (7).

Теперь рассмотрим правую часть выражения (6).

$$\int_{T_{nl}}^T \frac{\Delta_{nl} H_1}{R \cdot T^2} \cdot dT = \frac{\Delta_{nl} H_1}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{nl}} - \frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta_{nl} H_1}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{nl}^o} \right) = -\frac{\Delta_{nl} H_1}{R} \cdot \left( \frac{T_{пл}^o - T}{T_{nl}^o \cdot T} \right) . \quad (8)$$

$$-\frac{\Delta_{nl} H_1}{R} \cdot \left( \frac{T_{пл}^o - T}{T_{nl}^o \cdot T} \right) = -x_2 . \quad (9)$$

Сократим минусы в (9), введём допущение, что величина  $T_{\text{пл}}^{\circ}$  мало отличается от  $T$ , тогда произведение температур ( $T_{\text{пл}}^{\circ} \cdot T$ ) в знаменателе можно приравнять к величине  $T_{\text{пл}}^{\circ 2}$  ( $T_{\text{пл}}^{\circ} \cdot T = T_{\text{пл}}^{\circ 2}$ ). В числителе разницу температур ( $T_{\text{пл}}^{\circ} - T$ ) приравняем к величине относительного понижения температуры замерзания разбавленного раствора ( $\Delta_{\text{пл}} T$ ) или с учётом выше написанных обозначений  $\Delta_{p-pa} T_{\text{зам}}$ , и выразим её из (9):

$$\frac{\Delta_{nl} H_1}{R} \cdot \left( \frac{T_{\text{пл}}^{\circ} - T}{T_{nl}^{\circ} \cdot T} \right) = x_2; \quad \Delta_{p-pa} T_{\text{зам}} = \frac{R \cdot T_{nl}^{\circ 2}}{\Delta_{nl} H_1} \cdot x_2. \quad (10)$$

Правое выражение (10) есть **криоскопическая формула**. Она отражает изменение температуры замерзания растворителя, если в него немного добавить растворённого вещества 2, так, чтобы его поведение подчинялось закону Рауля. Это выражение можно преобразовать и от мольной доли ( $x_2$ ) перейти к моляльности раствора ( $m_2$ ).

В выражении для мольной доли растворённого вещества ( $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$ ) в знаменателе величиной  $n_2$  можно пренебречь, так как раствор является предельно разбавленным. Зная, что  $n_2 = \frac{g_2}{M_2}$  и  $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$  подставим их в правое выражение (10):

$$\Delta_{p-pa} T_{\text{зам}} = \frac{R \cdot T_{nl}^{\circ 2}}{\Delta_{nl} H_1} \cdot x_2 = \frac{R \cdot T_{nl}^{\circ 2}}{\Delta_{nl} H_1} \cdot \frac{g_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot g_1}. \quad (11)$$

Проведём рассуждения: если имеем растворителя 1000 г, то число моль растворителя равно:  $n_1 = \frac{1000}{M_1}$ , а величина  $\frac{n_2}{1000}$  равна моляльности раствора ( $\frac{n_2}{1000} = m_2$ ). Тогда выражение (11) можно преобразовать к виду:

$$\Delta_{p-pa} T_{\text{зам}} = \frac{R \cdot T_{nl}^{\circ 2}}{\Delta_{nl} H_1} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m_2. \quad (12)$$

Выражение  $\left(\frac{R \cdot T_{пл}^{o2}}{\Delta_{пл} H_1} \cdot \frac{M_1}{1000}\right)$ , стоящее перед моляльностью раствора в (12) за-

висит только от природы растворителя, является его **криоскопической постоянной** ( $K_{кр}$ ) или моляльной константой понижения температуры замерзания раствора. Константа ( $K_{кр}$ ) объединяет в себе **энтальпию замерзания** ( $\Delta_{пл} H_1$ ), **температуру замерзания** (кристаллизации) и **молярную массу** чистого растворителя ( $M_1$ ). С физической точки зрения она отражает понижение температуры замерзания раствора, который содержит 1 моль растворённого вещества в 1000 г данного растворителя. Зная значения констант ( $K_{кр}$ ) растворителя и моляльности растворов можно рассчитывать величины относительного понижения температуры замерзания растворов  $\Delta_{p-ра} T_{зам}$ :

$$\Delta_{p-ра} T_{зам} = K_{кр} \cdot m_2 . \quad (13)$$

Раствор, содержащий нелетучее растворённое вещество, обладает меньшей летучестью, чем чистый растворитель. Поэтому кипение раствора начинается при более высокой температуре, чем кипение чистого растворителя. Раствор начинает кипеть, когда давление насыщенного пара над раствором сравняется с внешним давлением [16, 4, с.355-357].

**Относительное повышение температуры кипения растворов** пропорционально понижению давления насыщенного пара над раствором.

Вывод уравнения для эбулиоскопии ПРР проводят аналогично процессу криоскопии, используя в выражениях (5–12) замену  $\Delta_{пл} H_1$  на  $\Delta_{кип} H_1$ :

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{кип} H_1}{R \cdot T^2} = \dots \quad \rightarrow \quad \Delta_{p-ра} T_{кип} = \frac{R \cdot T_{кип}^{o2}}{\Delta_{кип} H_1} \cdot x_2 = \dots$$

$$\Delta_{p-ра} T_{зам} = \frac{R \cdot T_{кип}^{o2}}{\Delta_{кип} H_1} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m_2 . \quad (14)$$

Выражение  $\left(\frac{R \cdot T_{кип}^{o2}}{\Delta_{кип} H_1} \cdot \frac{M_1}{1000}\right)$ , стоящее перед моляльностью раствора в (14) за-

висит только от природы растворителя и является его **эбулиоскопической по-**

**стоянной** ( $K_{эб}$ ) или моляльной константой повышения температуры кипения раствора.

Константа объединяет в себе **энтальпию кипения** ( $\Delta_{кип}H_1$ ), **температуру кипения** ( $T_{кип}^0$ ) и **молярную массу** чистого растворителя ( $M_1$ ). С физической точки зрения она отражает повышение температуры кипения раствора, который содержит 1 моль растворённого вещества в 1000 г данного растворителя. Зная значения эбулиоскопических констант растворителей ( $K_{эб}$ ) и моляльности растворов можно рассчитывать величины относительного повышения температур кипения растворов  $\Delta_{p-ра}T_{кип}$ :

$$\Delta_{p-ра}T_{кип} = K_{эб} \cdot m_2. \quad (15)$$

Размерности констант  $K_{кр}$  и  $K_{эб}$  одинаковые [ $K \cdot \text{кг}/\text{моль}$ ] и они вытекают из выражений (13) и (15). Для воды величины  $K_{кр}$  и  $K_{эб}$  соответственно равны 1,86 и  $0,52 \text{ K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$ . Значения констант  $K_{кр}$  и  $K_{эб}$  для растворителей определяют на основе экспериментальных данных по значениям величин  $\Delta_{p-ра}T_{зам}$  и  $\Delta_{p-ра}T_{кип}$  для растворов с известной моляльной концентрацией. Для некоторых растворителей  $K_{кр}$  и  $K_{эб}$  приведены в таблице 1. Величины  $\Delta_{p-ра}T_{зам}$  и  $\Delta_{p-ра}T_{кип}$  для разбавленных растворов невелики. Например, температура кипения 3 % мас. раствора глюкозы в воде составляет  $100,087 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Используя выражение (11)  $\rightarrow \Delta_{p-ра}T_{зам} = \frac{R \cdot T_{нл}^{o2}}{\Delta_{нл}H_1} \cdot x_2 = \frac{R \cdot T_{нл}^{o2}}{\Delta_{нл}H_1} \cdot \frac{g_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot g_1}$  и значения констант  $K_{кр}$  ( $K_{кр} = \frac{R \cdot T_{нл}^{o2}}{\Delta_{нл}H_1} \cdot \frac{M_1}{1000}$ ) растворителей можно по опытным данным рассчитать молекулярную массу растворённого вещества ( $M_2$ ):

$$M_2 = K_{кр} \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta_{p-ра}T_{зам}}. \quad (16)$$

Аналогично, используя выражение (14) можно по опытным данным рассчитать величину  $M_2$ , зная значения констант  $K_{эб}$  ( $K_{эб} = \frac{R \cdot T_{кип}^{o2}}{\Delta_{кип}H_1} \cdot \frac{M_1}{1000}$ ) растворителей.

Методы исследования растворов с использованием прецизионных приборов (высокоточного термометра Бекмана или датчика температуры), основанные на измерении понижения (повышения) их температур замерзания (кипения) по сравнению с чистым растворителем называются **криоскопией (эбулиоскопией)**.

Таблица 1– криоскопические и эбулиоскопические константы растворителей[5, с.485]

Растворитель	$M_1$ , г/моль	$T_{\text{зам}}^{\circ}$ , °C	$K_{\text{кр}}$ /моль	$T_{\text{кип}}^{\circ}$ , °C	$K_{\text{эб}}$ /моль
Анилин	93	-6	5,87	184,4	3,69
Ацетон	58	-95	2,4	56	1,48; 1,5
Бензол	78	5,5; 5,12	5,089	80,2	2,57; 2,52
Вода	18	0,0	1,86	100	0,52
Метиловый спирт	32	-97,98		64,7	0,84
Муравьиная кислота	46	8,3	1,932	100,7	
Нафталин	128	80,1	6,9; 6,94	217,97	5,8
Нитробензол	123	5,7	6,9	210,9	5,27
Пиридин	79	-42	4,97	115,4	2,69
Серная кислота	98	10,45	6,17	336,5 (разл.)	
Сероуглерод	76	-14	5,02	46,36	2,29; 2,37
Уксусная кислота	60	16,6	3,59; 3,90	118,1	3,14; 3,07
Формамид	45	2,5	2,57	111	
Фенол	94	40,9	7,3	181,75	3,6
Хлороформ	119	-63,5	4,9	61,2	3,85; 3,88
Четыреххлористый углерод	153,8	-22,87	29,9; 30,0	76,75	5,3; 4,95
Циклогексан	84	6,5	20,0; 20,2	80,74	
Этилендиамин	60	11	2,43	116,5	
Этиловый спирт	46	-117		78,3	1,0; 1,20

Как следует из уравнений (13), при данном значении моляльной концентрации понижение температуры замерзания раствора будет тем больше, чем больше криоскопическая константа  $K_{\text{кр}}$ . Соответственно, с увеличением значения  $K_{\text{кр}}$  возрастает точность измерения  $\Delta_{\text{р-ра}} T_{\text{зам}}$ . Криоскопическая постоянная, как правило, значительно выше эбулиоскопической константы ( $K_{\text{эб}}$ ) того же растворителя, поэтому экспериментальное определение понижения температуры замерзания раствора производится с большей точностью, чем определение повышения температуры кипения.

## 2. Задачи для самостоятельного решения

1. При 298 К давление паров воды равно 3,166 кПа. Какую массу мочевины необходимо растворить в 100 г воды, чтобы давление пара над раствором понизилось на 1 % по сравнению с давлением водяного пара?
2. Раствор, содержащий 0,81 г углеводорода  $C_nH_{2n}$  и 190 г бромэтана, замерзает при 9,47 °С. Температура замерзания чистого бромэтана 10 °С. Криоскопическая постоянная бромэтана  $12,5 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Установите молекулярную формулу углеводорода.
3. В 180 г сероуглерода растворили 1,08 г фосфора. Определите молярную массу фосфора в сероуглероде, если температура начала кипения полученного раствора на 0,11 °С выше нормальной температуры кипения  $C_{S_2}$ . Эбуллиоскопическая константа  $C_{S_2}$  равна  $2,37 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
4. При 30 °С давление пара водного раствора сахарозы равно 31,207 Торр. Давление пара чистой воды при 30 °С равно 31,824 Торр. Плотность раствора равна  $0,99564 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Вычислите осмотическое давление этого раствора.  $1 \text{ атм} = 760 \text{ Торр}$ .
5. Эбуллиоскопическая постоянная для воды 0,512. При какой температуре кипит 5 % по массе раствор тростникового сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  в воде?
6. Определить температуру замерзания раствора, температуру кипения и давление паров воды над 0,08 М раствором хлоруксусной кислоты при 25 °С, если он диссоциирован на 13 %. Давление паров воды при 25 °С равно 31,66 гПа.  $E_3 = 1,86$ ,  $E_{36} = 0,512$ .

## 3. Практическая часть

### Лабораторная работа № 5

#### Определение молекулярной массы растворённого вещества эбуллиоскопическим методом

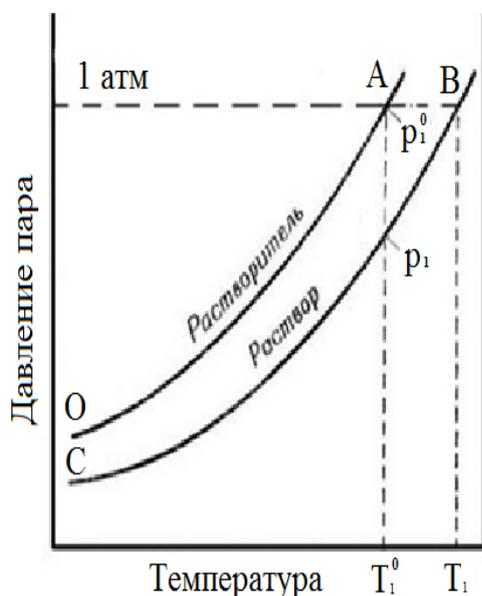
**Цель работы:** ознакомление с практическим применением второго закона Рауля на примере определения молекулярной массы растворённого вещества по повышению температуры кипения растворов различной концентрации.

**Используемые методы:** эбулиоскопия – метод анализа, основанный на измерении повышения температуры кипения растворов.

**Задачи работы:**

- определить температуру кипения чистого растворителя;
- определить температуры начала кипения растворов неэлектролитов различной молярной концентрации;
- рассчитать молярные концентрации исследуемых растворов и молекулярную массу растворённого вещества;
- вычислить относительную ошибку определения молекулярной массы исследуемого вещества.

Индивидуальные жидкости кипят при постоянных температурах в зависимости от внешнего давления. Температура кипения жидкости – температура,



при которой давление насыщенного пара над ней равно внешнему давлению (рисунок 7).

Рисунок 7 – температурные зависимости давления насыщенного пара над чистым растворителем и раствором

Так, чистая вода при давлении 1 атм кипит при 100 °С, бензол при 80,2 °С. Эти температуры сохраняются неизменными до тех

пор, пока вся жидкость не превратится в пар. Иначе обстоят дела с растворами. Температуры кипения растворов зависят от природы растворителя, концентрации растворённого вещества и внешнего давления.

Разность между температурами кипения раствора ( $T_1$ ) и чистого растворителя ( $T_1^o$ ) при данном постоянном давлении называется **повышением температуры кипения раствора** и подчиняется уравнению:

$$\Delta_{p-pa} T_{\text{кип}} = T_1 - T_1^o = \frac{R \cdot T_{\text{кип}}^o{}^2}{\Delta_{\text{кип}} H_1} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m_2 = K_{\text{эб}} \cdot m_2.$$

На рисунке 7 кривая ОА отражает зависимость давления пара над чистым растворителем, а кривая СВ – над раствором с определённой концентрацией растворённого вещества. Перпендикуляры опущенные из точек пересечения изобары ( $p = 1$  атм) с кривыми ОА и СВ на ось абсцисс будут давать значения температур кипения чистого растворителя и раствора.

### Приборы и реактивы

1. Установка для эбуллиоскопии (рисунок 8).
3. Учебно-лабораторный комплекс "Химия" (УЛК) в следующем комплекте:
  - модуль для термодпары;
  - центральный контроллер;
  - компьютер.
4. Аналитические весы, барометр.
5. Реактивы: жидкие растворители (вода, четыреххлористый углерод, бензол и др.) и нелетучие неэлектролиты (нафталин, дифениламин, глюкоза и др).

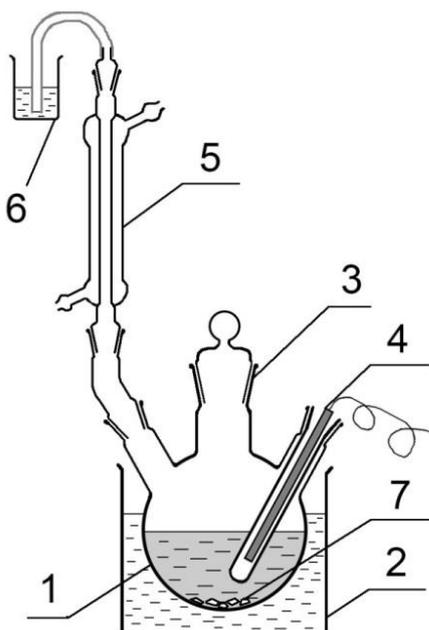


Рисунок 8 – Установка для определения молекулярной массы веществ методом эбуллиоскопии

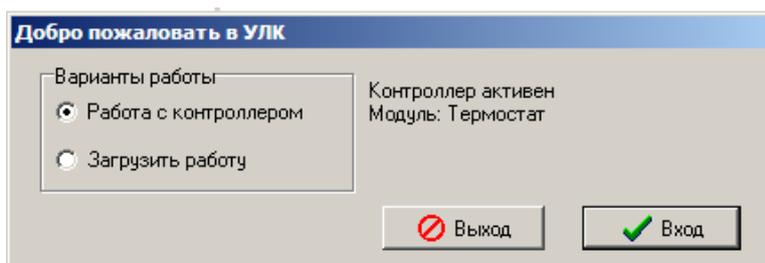
Для эбулиоскопических измерений применяют установку, внешний вид, которой приведён на рисунке 8. Эбулиоскоп представляет собой трехгорлую круглодонную колбу (1) из термостойкого боросиликатного или молибденового стекла, помещённую на водяную баню (2) для равномерного нагрева содержимого колбы. Баню подогревают до температуры, незначительно превосходящей температуру кипения растворителя. Широкое центральное горло колбы (3) используют для быстрого внесения навесок исследуемого вещества. Эбулиоскоп снабжён карманом для датчика температуры (4), с которой сигнал передаётся на компьютер или цифровой термометр. Для предотвращения потерь растворителя при нагревании колба оснащена обратным холодильником (4) с гидрозатвором (5).

Во избежание резкого закипания жидкости, толчков, её перегрева, и для обеспечения равномерного кипения в эбулиоскоп помещают кипелки (от болгарс. – *kipelki*). В качестве кипелок (7) используют кусочки пористых тел: кирпича, маленькие осколки неглазурованной фарфоровой или глиняной посуды, переломанные стеклянные капилляры, пемзы, гранул цеолита, прозрачный стеклярус без красителей и напыления. При нагревании жидкости пористые тела выделяют пузырьки воздуха, становятся центрами кипения, обеспечивают равномерность нагрева.

### **Порядок выполнения работы**

1. В эбулиоскоп поместите определенный объём предварительно взвешенного на лабораторных весах с точностью до 0,001 грамма растворителя ( $g_1$ ): 200 – 210 г четыреххлористого углерода. Этот объём должен быть таким, чтобы термopара была полностью погружена в жидкость. Для расчёта молекулярной массы исследуемого вещества величина  $g$  должна быть значима (см. формулу 16) и точность взятия навески растворителя необходимо соблюдать. Значения навески растворителя занесите в таблицу 2.

2. Включите нагревательный элемент, установив на ЛАТРе величину напряжения 150 В. Воду (глицерин) водяной бани нагрейте на 4–5 градусов выше температуры кипения растворителя ( $T_{\text{кип}} \text{CCl}_4 = 76,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Включите циркуляцию воды в обратном холодильнике.
3. Включите компьютер и контроллер, запустите программу управления учебно-лабораторным комплексом "Химия" – *elsms2.exe*. В появившемся диалоговом окне "Добро пожаловать в УЛК" выберите вариант работы модуля



"Термостат–Термопара"(рисунки 9). Загрузите в рабочий режим этот модуль и нажмите кнопку "Вход".

Рисунок 9 – окно выбора варианта работы

На экране монитора появится окно "Система управления учебно-лабораторным комплексом". Основные элементы управления программой представлены на рисунке 10. С помощью верхнего ряда кнопок осуществляют вызов (слева направо): калькулятора, информации о приложении, начало новой лабораторной работы, сохранение текущей лабораторной работы, завершения работы приложения. Ниже расположена панель управления закладками: Банки данных, Управление, Графики, Результат, Отчёт, Журнал.

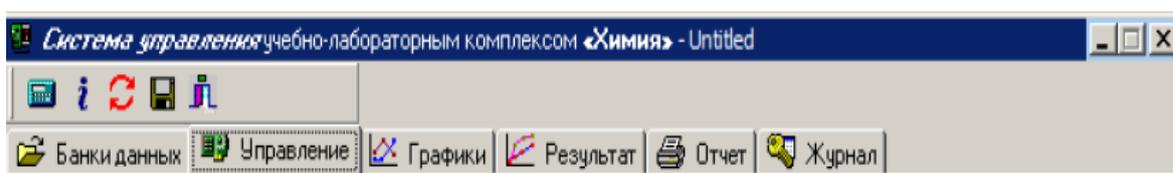
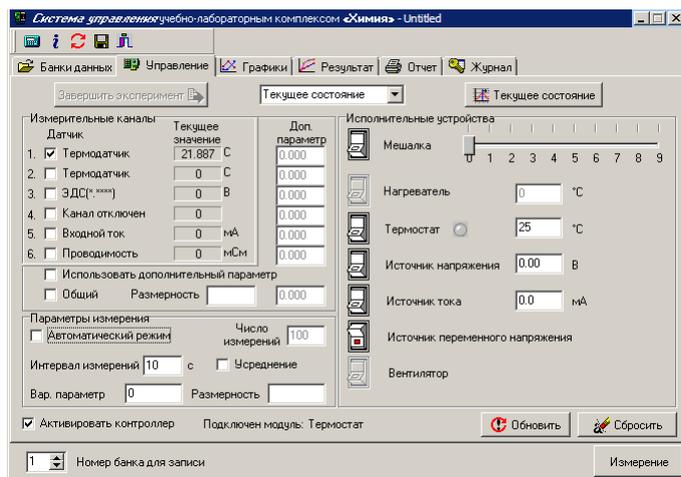


Рисунок 10 – основные элементы управления

4. Выделите опцию "Управление" в окне программы "Система управления учебно-лабораторным комплексом" и очистите память от предыдущих экспериментов нажатием кнопки "Обновить", расположенной на панели управления(рисунки 11). Правильно настройте параметры измерения в окне "Система управления учебно-лабораторным комплексом":

- включите термодатчик – вкл. → "√";
- активизируйте контроллер – вкл. → "√";
- установите число измерений – 100;
- установите интервал измерения – 5–10 сек.;
- установите № банка для записи данных эксперимента и очистите его от предыдущих экспериментов.

**Проверьте правильность заполнения** данных в окне "Система управления учебно-лабораторным комплексом", образец приведён на рисунке 11.



ния учебно-лабораторным комплексом", образец приведён на рисунке 11.

Рисунок 11 – панель управления

**Внимание!** При редактировании последнего параметра необходимо подтвердить окончание редактирования нажатием клавиши **"Enter"** на клавиатуре компьютера.

5. На аналитических весах возьмите навески исследуемого вещества, в количествах приблизительно по 1,1 – 1,4г, и занесите данные в таблицу 2.
6. В своей работе вы последовательно будете проводить 3–4 эксперимента по определению температур кипения растворителя и раствора. В окне программы "Система управления учебно-лабораторным комплексом" следите за изменением температуры первого датчика. При значении температуры, близком к 70 °С, включите запуск измерений нажатием кнопки **"Измерение"**. При этом на экране появится окно "Обмен данными с котроллером" и зависимость повышения температуры растворителя.

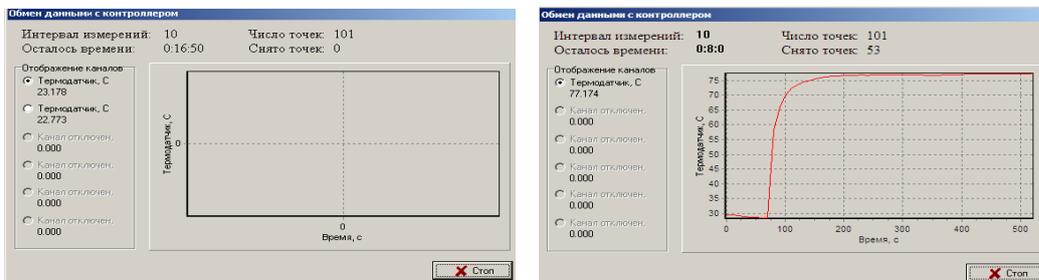


Рисунок 12 – окно обмена данными с контроллером

7. Дождитесь постоянства температуры, колебания должны составлять не более 0,1 °С.

Далее пошагово вносите в колбу эбулиоскопа навески нафталина. Новые навески можно добавлять в первоначальный раствор, учитывая, что при расчёте молекулярной массы моляльность раствора будет возрастать и зависеть от суммы всех вносимых в растворитель навесок. Следите за видом полученной зависимости, каждый раз дожидаетесь постоянства температуры(см. рисунок 12). Для окончания измерений в окне меню "Обмен данными с котроллером" и нажмите кнопку"Стоп". Полученные результаты автоматически сохранятся в памяти компьютера в заданном вами номере банка.

8. Для просмотра экспериментальных данных, полученных вами, перейдите на закладку "Банки данных" главного меню. На панели "Выбор банка" выберите номер банка, который нужно загрузить и отметьте его галочкой "✓". Для загрузки информации с банка необходимо нажать клавишу "Загрузить банки" (см. рисунок 13).

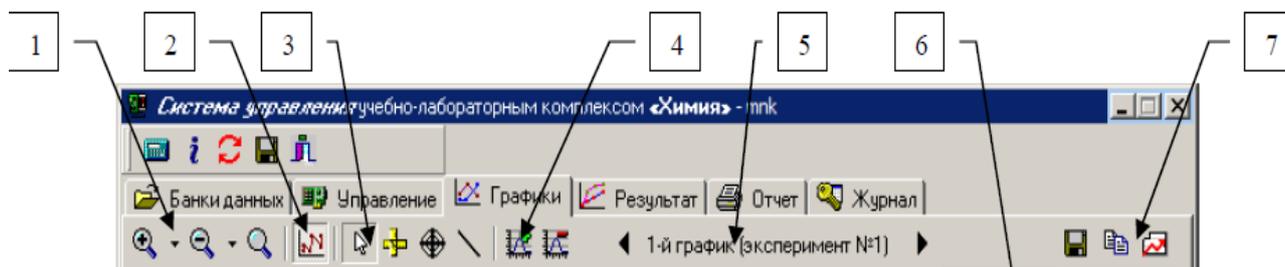


Рисунок 13 – основные элементы управления

С помощью кнопок **1** можно **управлять масштабом**, увеличивать или уменьшать изображение, а также отображать все элементы на графике. Нажма-

тие кнопки **2** позволяет ввести отображение соединительных линий на графике между экспериментальными точками. Далее расположена панель инструментов дополнительного построения **3** (слева направо): нет инструмента, линейка, прицел, линия. Обработку экспериментальных кривых можно проводить последовательно только одним инструментом. Для просмотра экспериментальных кривых охлаждения в графическом виде нажмите клавишу закладки "Графики", и вы перейдёте в это окно меню.

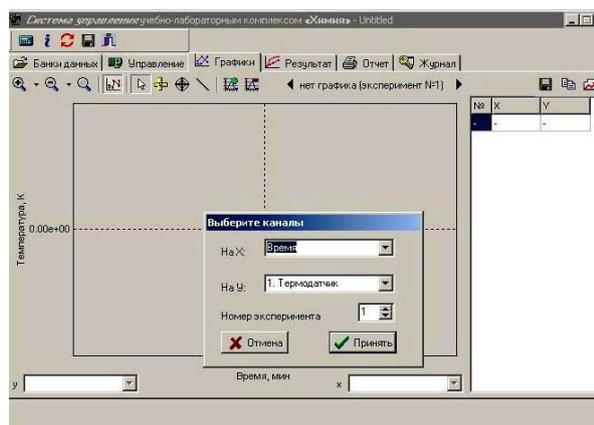


Рисунок 14 – диалоговое окно просмотра банка данных

Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки **4** . Нажатие кнопки  позволяет удалить график из окна меню. При добавлении рабочего графика на экране появится диалоговое окно (рисунок 14), где необходимо задать номер эксперимента (например – 1), в ходе которого была получена кривая кипения, номер термодатчика (например – 1) и задать координаты осей.

Для оси абсцисс ( $x$ ) задается "**Время**", а для оси ординат – ( $y$ ) температура требуемого канала, например, "**Термодатчик – 1**". После чего можно нажать кнопку "**Принять**". При этом на экране появятся первичные графики зависимости температуры в эбулиоскопе от времени (см. рисунок 15). Справа появятся два столбика значений  $x$  и  $y$  измеренных параметров "Время – Температура".

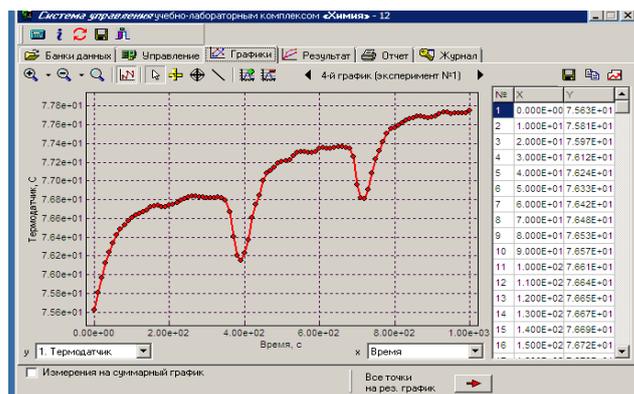


Рисунок 15 – зависимость повышения температуры в эбулиоскопе от времени

## Обработка результатов экспериментальных данных

Обработка кривых кипения сводится к определению **температуры начала фазовых переходов**. Обработку графической информации можно проводить в ручном или интерактивном режимах. Для обработки кривых выберите измерительный инструмент, который называется "Прицел – ", расположенный на управляющей палитре в верхней части графика, и отметьте **левой кнопкой "мыши"** точки **изломов** или **температурные остановки** на кривых кипения(рисунок 16).

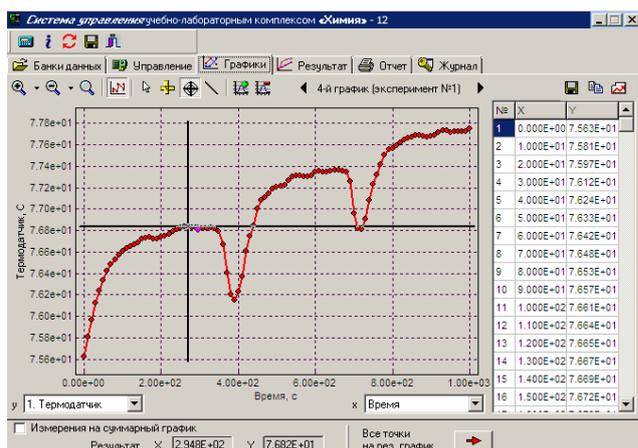


Рисунок 16 – обработка графического материала с помощью инструмента "Прицел".

На температурной кривой видны отрицательные пики, соответствующие временному охлаждению раствора при внесении навесок. После внесения навески и закипания раствора температура кипения повышается, как видно по участкам температурной кривой, близким к горизонтали.

Отмеченные точки на кривых кипения изменят свой цвет, внизу появятся значения температуры начала кипения, начала фазового перехода.

Удалить ошибочно установленные точки можно нажатием **правой кнопки "мышь"** на эту точку. Для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения с помощью инструмента **"Линейка"** ( $\backslash$ ). Подобным образом нужно последовательно обработать и измерить все точки, полученной кривой кипения растворов и занести в таблицу 3 результаты.

Просмотреть полученные кривые охлаждения можно при использовании закладки **"Результат"**. Панель отображает результирующие графики. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно **"Отчёт"** и выбрать требуемые для печати графики, предварительно отметив их галочкой – " $\surd$ ".

### **Расчёт молекулярной массы растворённого вещества**

1. Занесите в таблицу 2 значения навесок растворителя и растворённого вещества, рассчитайте моляльность исследуемых растворов. Температура кипения чистого четырёххлористого углерода при давлении 760 мм рт. ст. составляет 76,7 °С. Определите по барометру давление в лаборатории и с учётом его значения можно по таблицам определить температуру кипения чистого  $\text{CCl}_4$ . Но лучше если вы определите её экспериментально (по двум экспериментам), так как термопары необходимо перед экспериментом калибровать.

Таблица 2 – данные по взятым навескам

Исследуемая	Масса, г	Моляльность раствора, моль/кг
-------------	----------	-------------------------------

система	Тары (цилиндра / фольги)	Тары с навеской	Тары после внесения навески	Навески	По навескам	$m = T_{\text{кип}}/K_{\text{эб}}$
Чистый растворитель						
Раствор неэлектролита						

2. По измеренным значениям  $\Delta T_{\text{кип}}$  вычислите моляльные концентрации растворов:  $m = \Delta T_{\text{кип}}/K_{\text{эб}}$ . Значения  $K_{\text{эб}}$  см. в таблице 1.

3. Молярная масса растворённого вещества вычисляется по уравнению:

$$M_2 = K_{\text{эб}} \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta_{p-pa} T_{\text{кип}}},$$

где  $g_1$  – масса растворителя;  $g_2$  – масса растворённого вещества.

4. Полученную молярную массу неэлектролита сравните с табличным значением, рассчитайте относительную погрешность определения молекулярной массы. Результаты экспериментов и расчётов занесите в таблицу 3.

Таблица 3 – результаты экспериментов

Исследуемая система		Температура кипения, °С		Повышение температуры кипения, $\Delta T_{\text{кип}}$	Молекулярная масса, г/моль		Ошибка, %
		Измеренная	Средняя		Эксп.	Табл.	
Растворитель	1				-	-	-
	2						
Раствор неэлектролита	1						
	2						
	3						

**Отчет должен содержать:**

- цель работы, методику выполнения;
- результаты измерения температуры кипения чистого растворителя, не менее двух сходящихся измерений;
- результаты измерения температуры кипения растворов неэлектролита, не менее трёх сходящихся измерений;
- расчёт молярной массы неэлектролита и вычисления абсолютной и относи-

тельной погрешности определения;  
– выводы и обсуждение результатов.

## **Лабораторная работа № 6**

### **Определение молекулярной массы растворённого вещества криоскопическим методом**

**Цель работы:** определение молекулярной массы вещества методом криоскопии.

**Используемые методы:** криоскопия – метод анализа, основанный на измерении понижения температуры замерзания раствора.

#### **Задачи работы:**

- определить температуру замерзания чистого растворителя;
- определить температуры начала кристаллизации растворов неэлектролитов различной молярной концентрации;
- рассчитать молярные концентрации исследуемых растворов неэлектролитов и молекулярную массу растворённого вещества;
- вычислить относительную ошибку определения молекулярной массы исследуемого вещества.

Индивидуальные жидкости замерзают при постоянных температурах. Так, чистая вода при давлении 1 атм замерзает при 0 °С, бензол при +5,5 °С. Эти температуры сохраняются неизменными до тех пор, пока вся жидкость не замёрзнет. Иначе обстоят дела с растворами. Растворы, в отличие от чистого растворителя, не затвердевают при фиксированной температуре вследствие увеличения концентрации раствора при выделении растворителя в виде твердого вещества.

**Температура замерзания** – это температура **начала кристаллизации**, при которой образуются первые кристаллы твёрдой фазы. В ходе процесса кристаллизации начинают выделяться кристаллы растворителя и температура раствора понижается. Температура замерзания – температура, при которой давле-

ние пара жидкого растворителя (точка А) и раствора (точка С) равно давлению пара растворителя в твёрдом состоянии. На рисунке 17 кривая СА отражает зависимость давления пара над чистым растворителем, а кривая CD – над раствором с определённой концентрацией растворённого вещества. Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково.

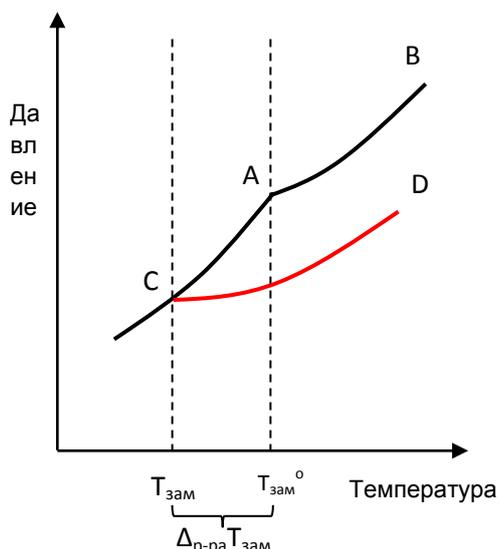


Рисунок 17 – температурные зависимости давления насыщенного пара растворителя: АВ – над чистым жидким растворителем (кривая испарения), АС – над твёрдым растворителем (кривая возгонки) и CD – над раствором

Вследствие понижения давления насыщенного пара над раствором, температура замерзания последнего ( $T_3$ ) ниже, чем температура замерзания чистого растворителя  $T_{зам}^0$ . Разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора ( $T_{зам}^0 - T_{зам}$ ) называется относительным понижением температуры замерзания раствора ( $\Delta_{р-ра} T_{зам}$ ). Понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_3$  не зависит от природы растворённого вещества и определяется лишь соотношением числа частиц растворителя и растворённого вещества.

Понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T_{зам}$  прямо пропорционально моляльной концентрации раствора, см. уравнение (13).

## Приборы и реактивы

1. Установка для криоскопии (рисунок 18)
2. Учебно-лабораторный комплекс "Химия" (УЛК) в следующем комплекте:
  - модуль для термопары;
  - центральный контроллер;
  - компьютер.

3. Аналитические весы;

4. Реактивы: предварительно охлаждённая дистиллированная вода, лёд (снег), NaCl, растворы неэлектролитов (бензол, циклогексан или диаоксан) и твёрдый нафталин дифениламин, глюкоза, сахароза.

### Схема экспериментальной установки

Для криоскопических измерений применяют установку, в которую входит криоскоп, общий вид которого показан на рисунке 18. Криоскоп представляет собой широкогорлую пробирку из термостойкого боросиликатного стекла (1), предназначенную для растворителя и раствора. Криоскоп оснащён пробкой с карманом и открытой муфтой-рубашкой (2), в которую удобно помещать охлаждающую смесь. Охлаждающая смесь приготавливается заранее (вода + лёд (снег) + NaCl). Предпочтительно иметь запас охлаждающей смеси в виде мелких кристаллов (шуги) в количестве не менее 5 объемов рубашки криоскопа. Температура охлаждающей смеси зависит от количества соли и должна быть ниже температуры замерзания растворителя не более чем на  $10^{\circ}$ . В противном случае, вследствие сильного переохлаждения, в криоскопе температура замерзания будет определяться неправильно. В ёмкость криоскопа помещают магнитный перемешивающий элемент (3) и термодатчик (4).

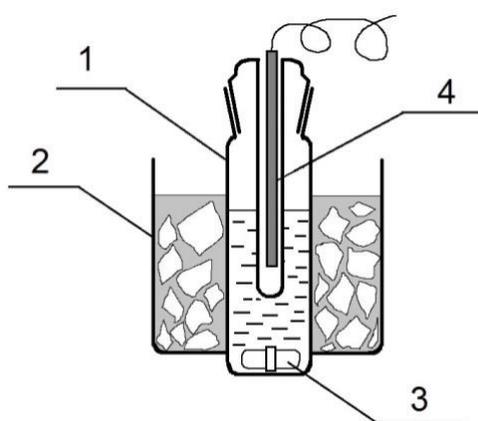


Рисунок 18 – схема установки криоскопа: 1 – широкогорлая пробирка; 2 – стеклянная муфта для охлаждающей смеси; рубашка криоскопа для размещения охлаждающей смеси; 3 – магнитный перемешивающий элемент; 4 – термодатчик

### Порядок выполнения работы

1. В криоскоп установки поместите определенный объём предварительно взвешенного на лабораторных весах с точностью до 0,001 грамма раство-

рителя ( $g_1$ ): 16–20 граммов циклогексана. Занесите массу растворителя в табл. 4. Этот объём должен быть таким, чтобы датчик температуры был погружен в жидкость, как показано на рисунке 18. Для расчёта молекулярной массы исследуемого вещества величина  $g_1$  значима (см. формулу 16) и точность взятия навески растворителя необходимо соблюдать.

2. Включите компьютер и контроллер, запустите программу управления учебно-лабораторным комплексом "Химия" – *elsms2.exe*. В появившемся диалоговом окне "Добро пожаловать в УЛК" выберите вариант работы модуля "Термостат–Термопара" (рисунок 19), загрузите в рабочий режим этот модуль и нажмите кнопку "Вход".

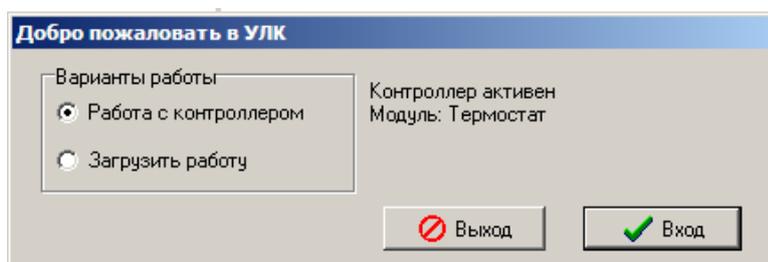


Рисунок.19 – окно выбора варианта работы

На экране монитора появится окно "Система управления учебно-лабораторным комплексом". Основные элементы управления программой представлены на рисунке 20. С помощью верхнего ряда кнопок осуществляют вызов (слева направо): калькулятора, информации о приложении, начало новой лабораторной работы, сохранение текущей лабораторной работы, завершения работы приложения. Ниже расположена панель управления закладками: Банки данных, Управление, Графики, Результат, Отчёт, Журнал.

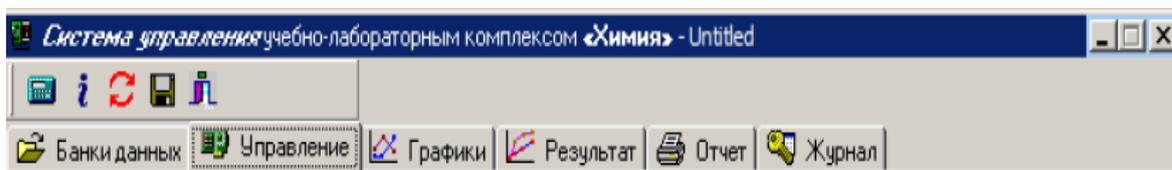


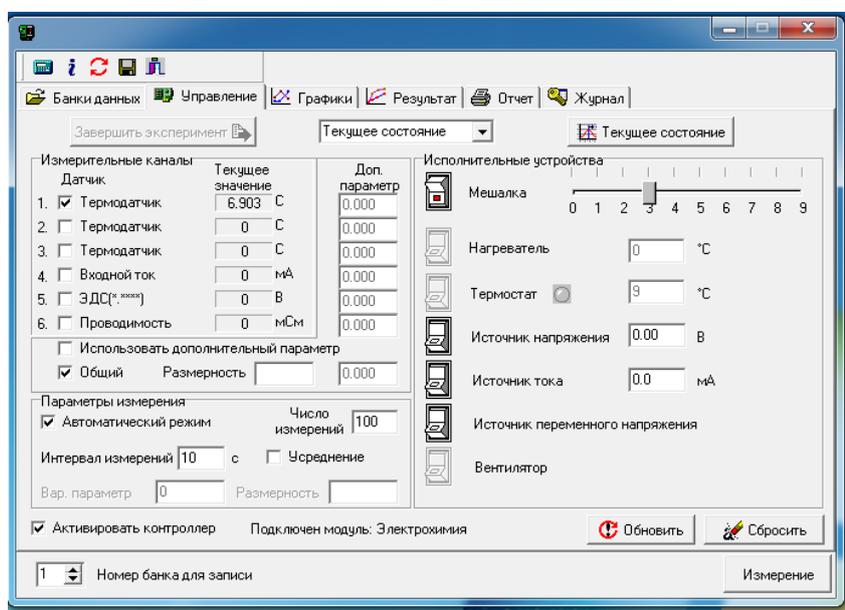
Рисунок20 – Основные элементы управления

3. Выделите опцию "Управление" в окне программы "Система управления учебно-лабораторным комплексом" и очистите память от предыдущих экспериментов нажатием кнопки "Обновить", расположенной на панели

управления(рисунок 21). Правильно настройте параметры измерения в окне "Система управления учебно-лабораторным комплексом":

- включите термодатчик – вкл. → "√";
- активизируйте контроллер – вкл. → "√";
- установите число измерений – 100;
- установите интервал измерения – 5–10 сек.;
- установите число оборотов мешалки – 3;
- установите № банка для записи данных эксперимента и очистите его от предыдущих экспериментов.

Проверьте правильность заполнения данных в окне "Система управления учебно-лабораторным комплексом", образец приведён на рисунке 21.



**Внимание!** При редактировании последнего параметра необходимо подтвердить окончание редактирования нажатием клавиши **"Enter"** на клавиатуре компьютера. Рисунок 21 – Панель управления

4. На аналитических весах возьмите навески исследуемого вещества, в количествах приблизительно по  $1 \cdot 10^{-4}$  грамм, и занесите данные в таблицу.
5. В своей работе вы последовательно будете проводить 3–4 эксперимента по определению температур замерзания растворителя и раствора. В окне программы "Система управления учебно-лабораторным комплексом" следите за изменением температуры выбранного вами датчика. Температура замерзания чистого циклогексана равна  $+6,5$  °С. При значении температуры близкой к  $6$  °С включите запуск измерений нажатием кнопки "Измерение".

При этом на экране появится окно "Обмен данными с котроллером" (рисунок 22) и начнёт формироваться зависимость понижения температуры растворителя.

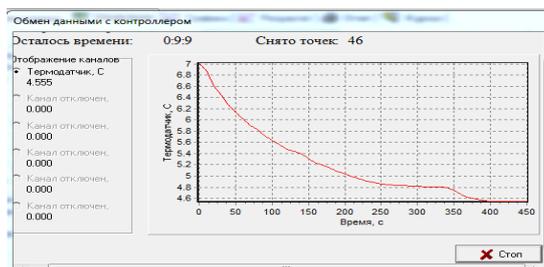


Рисунок 22 – Окно обмена данными с контроллером

6. Следите за видом полученной зависимости, дождитесь постоянства температуры, колебания должны составлять не более  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для окончания измерений в окне меню "Обмен данными с котроллером" и нажмите кнопку "Стоп". Полученные результаты автоматически сохранятся в памяти компьютера в заданном вами номере банка с определённым номером эксперимента. С целью более точного измерения температуры замерзания растворителя повторите эксперимент дважды и занесите данные в таблицы.

7. Перед внесением навески неэлектролита в криоскоп, растворитель необходимо перевести в жидкое состояние с целью распределения сследуемого вещества по всему объёму.

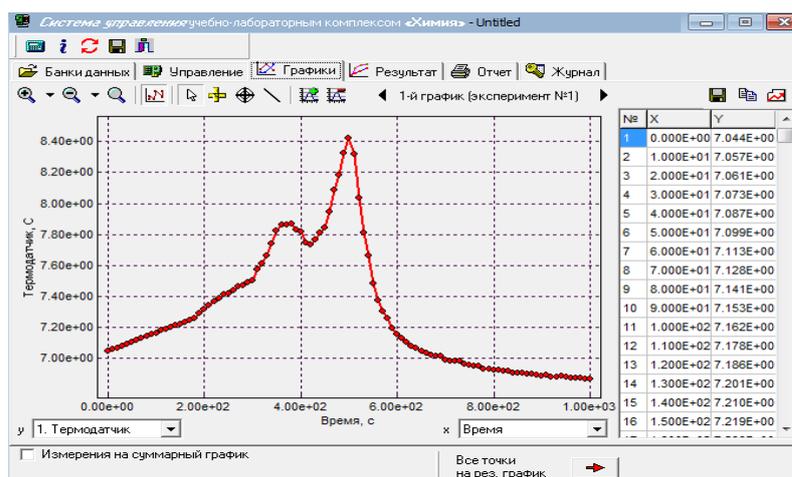


Рисунок 23 – Зависимость изменения температуры в криоскопе от времени

Для этого извлеките хладагент из криоскопа, следите за видом кривой изменения температуры и значениями температуры датчика выше 7–8 °С, внесите в колбу криоскопа 1-ю навеску нафталина в количестве: 0,2–0,4 грамма(рисунок 23).

Следите за видом полученной зависимости, каждый раз дожидайтесь постоянства температуры или в случае раствора скачка в её изменении(см. рисунок 24). Для окончания измерений в окне меню "Обмен данными с контроллером" и нажмите кнопку "Стоп" для сохранения полученных результатов в памяти компьютера в заданном вами номере банка.

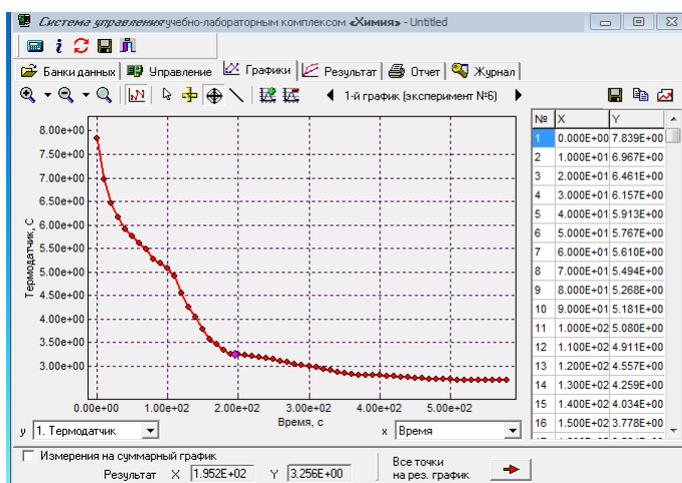
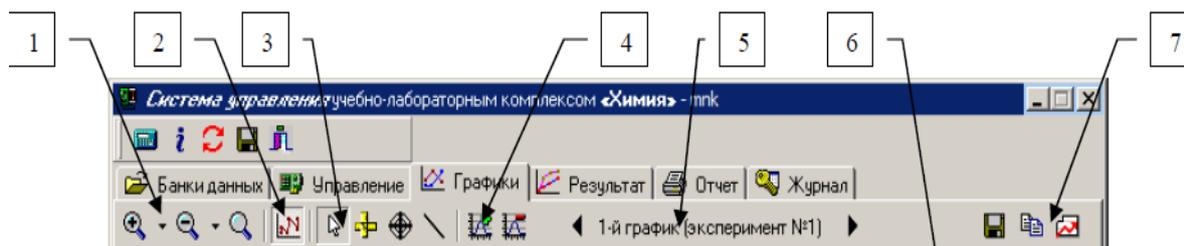


Рисунок 24 – Зависимость изменения температуры раствора в криоскопе от времени

8. Для просмотра экспериментальных данных, полученных вами, перейдите на закладку "Банки данных" главного меню. На панели "Выбор банка" выберите номер банка, который нужно загрузить и отметьте его галочкой "✓". Для загрузки информации с банка необходимо нажать клавишу "Загрузить банки"(см. рисунок25).



## Рисунок 25 – Расположение кнопок управления на вкладке «Графики»

С помощью кнопок 1 можно управлять масштабом, увеличивать или уменьшать изображение, а также отображать все элементы на графике. Нажатие кнопки 2 позволит ввести отображение соединительных линий на графике между экспериментальными точками. Далее расположена панель инструментов дополнительного построения 3 (слева направо): нет инструмента, линейка, прицел, линия. Обработку экспериментальных кривых можно проводить последовательно только одним инструментом. Для просмотра экспериментальных кривых охлаждения в графическом виде нажмите клавишу закладки "Графики", и вы перейдете в это окно меню. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки 4 . Нажатие кнопки  позволяет удалить график из окна меню. При добавлении рабочего графика на экране появится диалоговое окно (рисунок 26), где необходимо задать номер эксперимента (например – 1), в ходе которого была получена кривая кипения, номер термодатчика (например – 1) и задать координаты осей. Для оси абсцисс (x) задается «**Время**», а для оси ординат – (y) температура требуемого канала, например, "**Термодатчик – 1**".

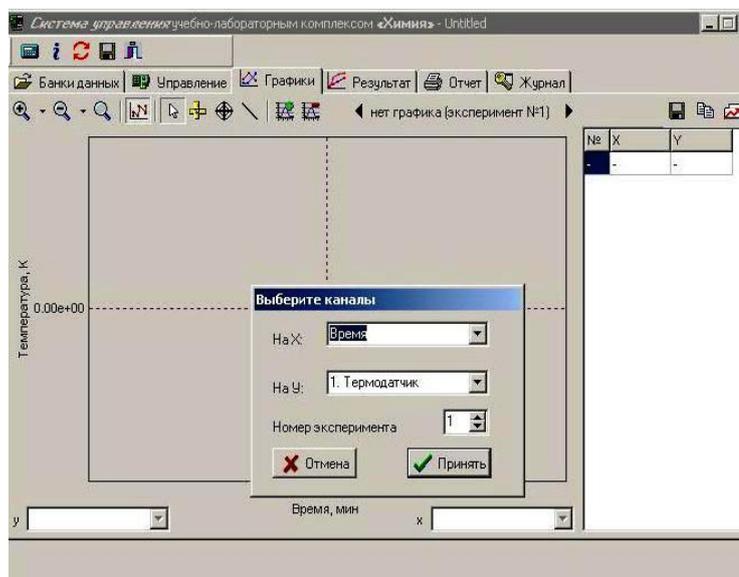


Рисунок 26 – диалоговое окно просмотра банка данных

После чего можно нажать кнопку **"Принять"**. При этом на экране появятся первичные графики зависимости температуры в криоскопе от времени (см. рисунок 27). Справа появятся два столбика значений  $x$  и  $y$  измеренных параметров "Время – Температура".

### Обработка результатов экспериментальных данных

Обработка кривых кипения сводится к определению **температуры начала фазовых переходов**. Обработку графической информации можно проводить в ручном или интерактивном режимах. Для обработки кривых выберите измерительный инструмент, который называется **"Прицел"** , расположенный на управляющей палитре в верхней части графика, и отметьте **левой кнопкой "мыши" температурные остановки** или **точки изломов** на кривых замерзания (рисунок 27). Отмеченные точки на кривых замерзания изменят свой цвет, внизу появятся значения температуры начала замерзания, начала фазового перехода.

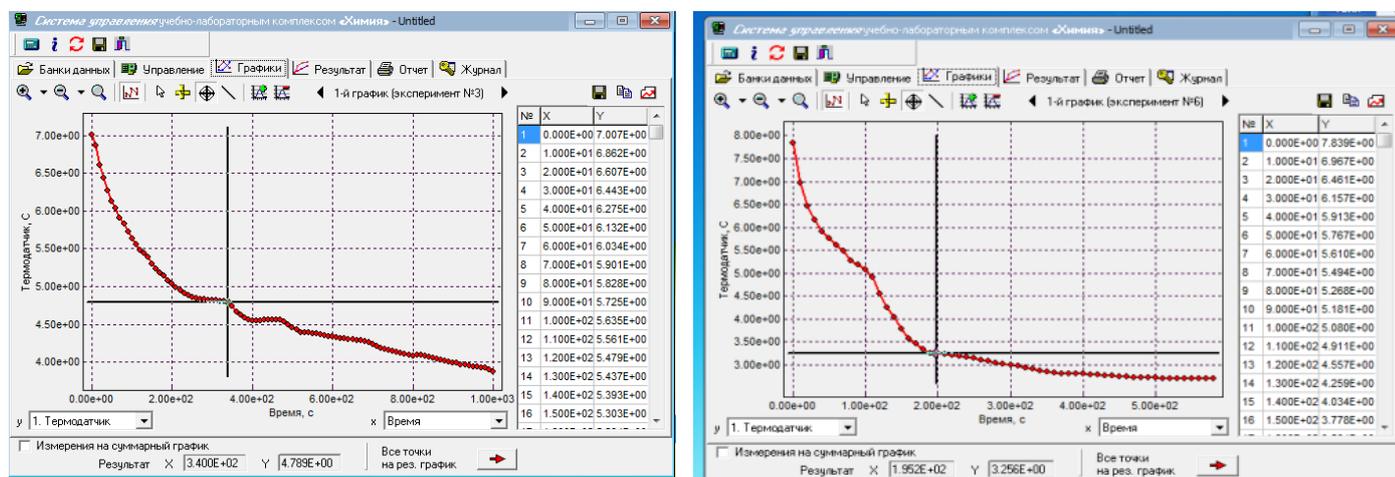


Рисунок 27 –Примеры обработки графического материала с помощью инструмента "Прицел"

Измеренные данные необходимо заносить в таблицы. Удалить ошибочно установленные точки можно нажатием **правой кнопки "мыши"** на эту точку. Для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения с помощью инструмента **"Линейка"** (↖).

Подобным образом нужно последовательно обработать и измерить все точки, полученных кривых замерзания растворов и занести данные в таблицу 5.

Просмотреть полученные кривые охлаждения можно при использовании закладки "Результат". Панель отображает результирующие графики. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно "Отчёт" и выбрать требуемые для печати графики, предварительно отметив их галочкой – "✓".

### Расчёт молекулярной массы растворённого вещества

1. Занесите в таблицу 4 значения навесок растворителя и растворённого вещества, рассчитайте моляльность исследуемых растворов. Температура замерзания чистого циклогексана при давлении 760 мм рт. ст. составляет 6,5 °С. Но лучше если вы определите её экспериментально (по двум экспериментам), так как термометру перед экспериментом рекомендуется калибровать.

Таблица 4 – данные по взятым навескам

Исследуемая система	Масса, г				Моляльность раствора, моль/кг	
	Тары (цилиндра / фольги)	Тары с навеской	Тары после внесения навески	Навески	По навескам	$m = T_{\text{зам}}/K_{\text{кр}}$
Чистый растворитель						
Раствор неэлектролита						

2. По измеренным значениям  $\Delta T_{\text{зам}}$  вычислите моляльные концентрации растворов:

$$m = \Delta T_{\text{зам}}/K_{\text{кр}}. \text{ Значения } K_{\text{кр}} \text{ см. в таблице 1.}$$

3. Молярная масса растворённого вещества вычисляется по уравнению:

$$M_2 = K_{\text{кр}} \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta_{p-pa} T_{\text{зам}}},$$

где  $g_1$  – масса растворителя;  $g_2$  – масса растворённого вещества.

4. Полученную молярную массу неэлектролита сравните с табличным значением, рассчитайте относительную погрешность определения молекулярной массы. Результаты экспериментов и расчётов занесите в таблицу 5.

Таблица 5 – Результаты экспериментов

Исследуемая система		Температура замерзания, °С		Повышение температуры кипения, $\Delta T_{\text{кип}}$	Молекулярная масса, г/моль		Ошибка, %
		Измеренная	Средняя		Эксп.	Табл.	
Растворитель	1				-	-	-
	2						
Раствор неэлектролита	1						
	2						
	3						

#### Отчет должен содержать:

- цель работы, методику выполнения;
- результаты измерения температуры кипения чистого растворителя, не менее двух сходящихся измерений;
- результаты измерения температуры кипения растворов неэлектролита, не менее трёх сходящихся измерений;
- расчёт молярной массы неэлектролита и вычисления абсолютной и относительной погрешности определения;
- выводы и обсуждение результатов.

#### 4. Контрольные вопросы

1. Какие растворы называют идеальными, предельно разбавленными, реальными, неидеальными?
2. Какие свойства раствора называют коллигативными?
3. Как зависит давление насыщенного пара летучего растворённого вещества над раствором от его состава?

4. Как зависит давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего растворённого вещества от его состава?
5. Каковы физические условия закипания и замерзания жидкости?
6. Как пройдут кривые зависимости давления пара растворителя над растворами нелетучего вещества различных концентраций, если их нанести на диаграмму состояния чистого растворителя?
7. Почему растворы кипят при более высоких, а замерзают при более низких температурах, чем чистый растворитель?
8. Как зависит повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора от его концентрации?
9. Что называют эбулиоскопической и криоскопической постоянной?
10. От каких факторов зависят эбулиоскопические и криоскопические постоянные веществ? По каким уравнениям их можно рассчитать?
11. Что такое осмотическое давление, как его можно определить и как оно зависит от концентрации растворённого вещества в разбавленных растворах? Объясните закон Вант Гоффа, покажите связь с уравнением состояния идеального газа.
12. Какие растворы называют изотоническими, гипотоническими, гипертоническими?
13. Почему коллигативные свойства растворов электролитов всегда отличаются от коллигативных свойств неэлектролитов?
14. Что называют изотоническим коэффициентом Вант Гоффа, от каких факторов он зависит?
15. Какими методами, основанными на изучении свойств разбавленных растворов, определяют молярные массы неэлектролитов и степени диссоциации электролитов?
16. Объясните понятие изотонического коэффициента. Всегда ли изотонические коэффициенты являются целыми числами?

17. Будут ли изотоничны растворы сахара и глюкозы с одинаковой массовой долей 5 %?

18. Будут ли замерзать при одинаковой температуре растворы сахара, мочевины, хлорида натрия и сульфата натрия с одинаковой молярной концентрацией?

## 5. Термодинамика растворов. Определение парциальных молярных теплот растворения солей.

### 1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе [2,4,17, 18]

В жидких растворах всегда существуют взаимодействия между частицами, имеющимися и образующимися в растворе. Однако задача учёта всех взаимодействий и их влияния на свойства последних до сих пор не решена. Особенность термодинамического подхода к растворам заключается в том, что он не требует представлений о молекулярном механизме взаимодействия частиц в растворах и их структуры. Термодинамический подход к теории растворов опирается на установление зависимостей равноценных свойств растворов от состава и свойств его компонентов с использованием **парциальных молярных величин** (ПМВ) [[2, с. 112-128, 17, с. 216-221, 18 ].

Понятие ПМВ для оценки **вклада в экстенсивное наблюдаемое свойство раствора** того или иного компонента предложил в 1907 году ввести Льюис (рисунк 1) для того, чтобы интегральные свойства растворов при постоянстве  $p$  и  $T$  можно было бы рассчитывать по принципу аддитивности.



Рисунок 1 – Гилберт (Джилберт) Ньютон Льюис, (англ. *Gilbert Newton Lewis*; 23.10.1875 Уэймут, Массачусетс, близ Бостона – 23.03.1946, Беркли, Калифорния) – выдающийся американский физикохимик. Более тридцати раз номинировался на Нобелевскую премию. Создал научную школу. Среди его учеников двести восемьдесят девять докторов наук и двадцать лауреатов Нобелевской премии

Рассмотрим какое-нибудь экстенсивное, зависящее от массы термодинамическое свойство ( $X_{\text{общ}}$ ) раствора. Например, внутреннюю энергию –  $\Delta U$ , энтальпию –  $\Delta H$ , энтропию –  $S$ , энергию Гельмгольца или Гиббса –  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ , объём –  $V$ , теплоёмкость –  $C_p$  и др.

Для двухкомпонентного раствора, состоящего из молей растворителя ( $n_1$ ) и молей растворённого вещества ( $n_2$ ), его экстенсивное (наблюдаемое или интегральное) свойство ( $X_{\text{общ}}$ ) зависит от состава ( $n_1$ ) и ( $n_2$ ), давления ( $p$ ) и температуры ( $T$ ):

$$X_{\text{общ}} = f(n_1, n_2, p, T). \quad (1)$$

По теореме Эйлера, учитывая, что  $X_{\text{общ}}$  является однородной функцией состояния, можно взять полный дифференциал от выражения (1) при постоянстве  $p$  и  $T$ :

$$dX_{\text{общ}} = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \cdot dn_2, \quad (2)$$

В уравнении (2), частную производную от экстенсивной функции состояния системы ( $X_{\text{общ}}$ ) по числу молей  $i$ -го компонента при постоянстве  $p$ ,  $T$  и числе молей другого компонента называют парциальной мольной величиной ( $\bar{X}_i$ ) или свойством  $i$ -го компонента в растворе. С учётом сказанного уравнение (2) можно представить в виде:

$$dX_{\text{общ}} = \bar{X}_1 \cdot dn_1 + \bar{X}_2 \cdot dn_2. \quad (3)$$

Для бинарного раствора **интегральные величины экстенсивного свойства раствора** ( $X_{общ}$ ) будут рассчитываться по уравнению:

$$X_{общ} = \bar{X}_1 \cdot n_1 + \bar{X}_2 \cdot n_2. \quad (4)$$

Или в общем виде уравнение (4) можно записать:

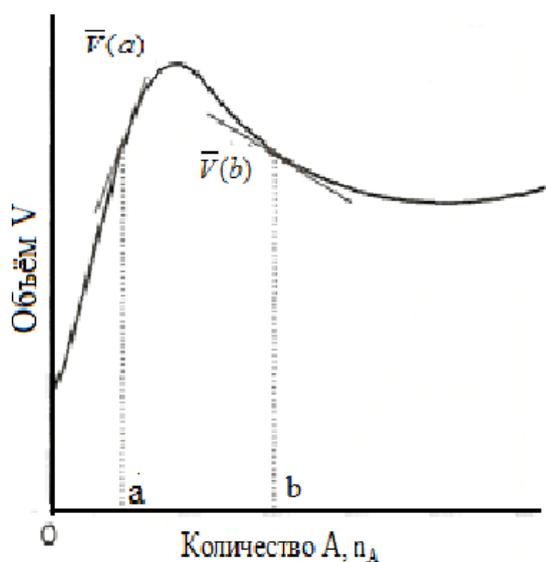
$$X_{общ} = \sum \left( \frac{\partial X_i}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \cdot n_i = \sum \bar{X}_i \cdot n_i. \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) являются следствием **теоремы Эйлера** и позволяют в прикладном плане выразить **любое интегральное** (наблюдаемое) свойство раствора через ПМВ и состав раствора ( $n_1, n_2$ ) или найти ПМВ одного компонента, если известна ПМВ другого компонента.

Для двухкомпонентного раствора можно от молей ( $n$ ) перейти к мольным долям ( $x$ ):  $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$  и  $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$  и преобразовать уравнение (4), которое станет пригодным для описания **интегрального свойства одного моль раствора** ( $X_{одн. моль}$ ):

$$X_{одн. моль} = \bar{X}_1 \cdot x_1 + \bar{X}_2 \cdot x_2. \quad (6)$$

Парциальные мольные величины **определяют вклад свойства  $i$ -го компонента** в любое общее экстенсивное свойство раствора. Они определяют не само свойство, как таковое, а **скорость его изменения** и геометрически она



определяется как  $\text{tg}$  угла наклона касательной. На рисунке 2 парциальный мольный объем компонента в растворе данного состава численно равен тангенсу угла наклона касательной в данной точке к кривой зависимости общего объема от его состава. ПМВ изменяются при изменении состава.

Рисунок 2—зависимость изменения общего объема раствора от количества компонента А

На рисунке 2 показано, что касательные в точках **a** и **b** имеют разный наклон. Причём в точке **b** парциальный мольный объём имеет отрицательное значение. Это означает, что общий объём раствора уменьшается при добавлении определённого количества вещества **A**. Поэтому в отличие от мольных величин, ПМВ могут принимать любые значения: отрицательные, положительные, нулевые, бесконечно малые и большие ( $-\infty$ ,  $+\infty$ ).

ПМВ отражают **изменения свойств**, их нельзя отождествлять с соответствующими мольными величинами. Допустим, имеется очень большой объём чистой воды при 25 °С. Если к нему добавить ещё 1 моль воды, то суммарный объём воды увеличивается на **18 см<sup>3</sup>**. Выполняется принцип аддитивности. Величина **18 см<sup>3</sup>** есть **мольный объём** воды. Однако, если 1 моль воды добавить к очень **большому объёму этанола**, то **общий объём** раствора увеличится только на **14 см<sup>3</sup>**. Не выполняется принцип аддитивности. Величина **14 см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup>** представляет собой **парциальный мольный объём** воды в чистом этаноле. Причина различного увеличения объёма заключается в том, что объём, занимаемый данным количеством молекул воды, зависит от природы окружающих молекул [4, с. 355-358].

Молекулы воды связаны с молекулами этанола не так как между собой, а намного прочнее. Молекулы воды сольватированы (положительная сольватация), что повышает плотность раствора и снижает общий объём раствора воды в этаноле. ПМВ различных компонентов взаимосвязаны. Изменение ПМВ одного компонента приводит к изменению ПМВ другого, что следует из анализа зависимостей, приведённых на рисунке 3, на котором оси ординат имеют разные масштабы.

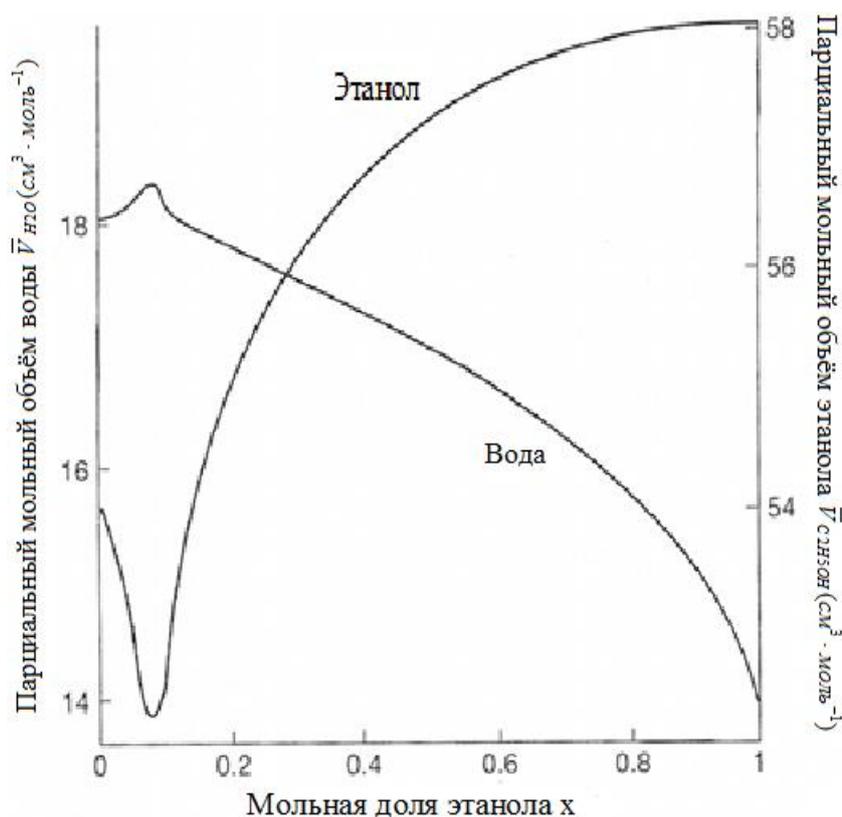


Рисунок 3 – парциальные молярные объёмы воды и этанола при 25 °С

Из анализа приведённых экспериментальных зависимостей видно, что производные в уравнении  $V_{общ} = \bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_2 \cdot n_2$  имеют разные знаки. Поэтому, если на одной кривой по зависимости свойства от состава имеется максимум, то для 2-го компонента кривая будет иметь минимум для данного состава.

Парциальный молярный объём вещества в смеси некоторого состава может быть определен как увеличение объёма (уменьшение объёма), которое наблюдается при добавлении 1 моль вещества к бесконечно большому объёму раствора. **ПМВ зависят от состава раствора, являются функцией количества вещества в системе.** Поэтому при определении численного значения ПМВ **необходимо указывать состав раствора** и выделять вещество, по которому берётся первая частная производная.

ПМВ различных компонентов **зависят друг от друга**, и такая взаимосвязь определяется уравнением **Гиббса-Дюгема**. Уравнение (3) получено при усло-

вии, что компоненты добавляются к раствору небольшими порциями и в таком соотношении, чтобы **состав раствора не менялся**. Тогда парциальные мольные величины будут оставаться постоянными:  $dX_{общ} = \bar{X}_1 \cdot dn_1 + \bar{X}_2 \cdot dn_2$ .

Допустим, что в растворе **одновременно меняется состав раствора и его количество**. Продифференцируем уравнение (4), полагая, что все величины в нём переменные:

$$dX = \bar{X}_1 \cdot dn_1 + \bar{X}_2 \cdot dn_2 + n_1 \cdot d\bar{X}_1 + n_2 \cdot d\bar{X}_2. \quad (7)$$

Сравнение уравнений (4) и (7) позволяют приравнять их правые части, сократить одинаковые слагаемые и получить уравнение **Гиббса–Дюгема**:

$$n_1 \cdot d\bar{X}_1 + n_2 \cdot d\bar{X}_2 = 0. \quad (8)$$

Разделив обе части уравнения (8) на сумму моль:  $n_1+n_2$  и, учитывая, что  $x_1$  и  $x_2$  мольные доли растворителя и растворённого вещества равны:  $x_1 = n_1/(n_1+n_2)$  и  $x_2 = n_2/(n_1+n_2)$ , получим уравнение **Гиббса–Дюгема (9) для одного моль раствора**:

$$x_1 \cdot d\bar{X}_1 + x_2 \cdot d\bar{X}_2 = 0. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что ПМВ в бинарном растворе изменяются антибатно. Если для одного компонента ПМВ растёт с увеличением доли второго компонента  $x_2$ , то для второго компонента она уменьшается, что и следует из рисунка 3. Уравнения Гиббса–Дюгема (8) и (9) отражают тот экспериментальный факт, что при постоянных  $p$  и  $T$  экстенсивные свойства раствора, к которым относятся ПМВ, зависят от состава раствора, а не от количества раствора.

Среди ПМВ **наибольшее значение имеет парциальная мольная энергия Гиббса**, которая называется и равна химическому потенциалу:

$$\bar{G}_i = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{p,T,n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (10)$$

Химический потенциал наряду с температурой и давлением является интенсивной величиной. Равенство температур, давлений и химических потенциалов всех компонентов в различных частях системы выражают условия терми-

ческого, механического и химического равновесий. Практическое значение ПМВ состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами, например  $-\overline{G}_i = \overline{H}_i - T \cdot \overline{S}_i$ . Термодинамические уравнения при использовании ПМВ имеют такой же вид, что и уравнения для индивидуальных веществ.

Термодинамический подход даёт возможность выразить любые равновесные свойства раствора, к которым относятся коллигативные свойства растворов, распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями и др.

### Методическая часть

Для определения ПМВ необходимо знать зависимость общего экстенсивного свойства раствора от его состава. В уравнении  $X_{\text{одн.моль}} = \overline{X}_1 \cdot x_1 + \overline{X}_2 \cdot x_2$  зависимость  $X_{\text{общ}}$  от  $x_2$  нелинейная, поскольку величины  $\overline{X}_1$  и  $\overline{X}_2$  изменяются от состава раствора.

### Методы определения парциальных молярных величин

ПМВ бинарных растворов можно определить аналитическими и графическими методами.

**Аналитический метод** используют, когда известна зависимость общего экстенсивного свойства раствора от числа каждого компонента, например, в виде интерполяционного уравнения в виде полинома:

$$X = a + b \cdot n_2 + c \cdot n_2^2 + d \cdot n_2^3 + \dots \quad (11)$$

ПМВ  $\overline{X}_i$  определяют дифференцированием интерполяционного уравнения для экстенсивного свойства по числу молей данного компонента. Например, для бинарного раствора ПМВ  $\overline{X}_2$  определяют дифференцированием уравнения (11) по  $n_2$  при постоянстве величин  $p$ ,  $T$ ,  $n_1$ :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \bar{X}_2 = b + 2 \cdot c \cdot n_2 + 3 \cdot d \cdot n_2^2 + \dots \quad (12)$$

При подстановке в уравнение (12) значения  $n_2$  находят искомую величину  $\bar{X}_2$  для данного состава. Аналитический метод является наиболее точным, но трудоёмким. Однако использование компьютерных программ позволяет широко им пользоваться.

### Графические методы

**Метод графического дифференцирования** используется для определения ПМВ по опытным данным. Для этого строят график в координатах  $(X_{\text{общ}}, n_2)$  зависимости общего экстенсивного свойства раствора от числа моль данного компонента при постоянных  $p$  и  $T$  (рисунок 4). Тангенс угла касательной к полученной зависимости в любой его точке будет соответствовать ПМВ данного компонента в растворе определённого состава.

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_i}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j \neq i} = \text{tg } \alpha. \quad (13)$$

Для заданного состава ( $n_2^*$ ) в растворе проводят касательную к кривой и рассчитывают тангенс угла. По точности метод уступает аналитическому методу из-за возможных ошибок при проведении касательных и позволяет определить только из парциальных молярных величин.

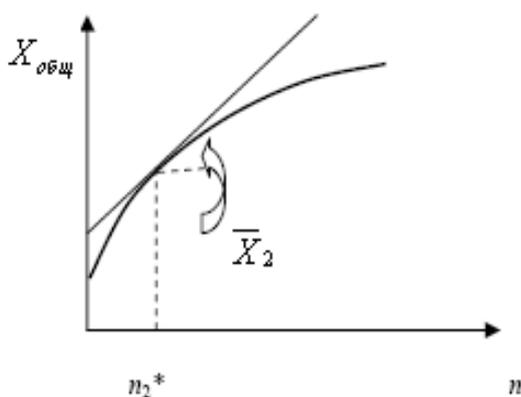


Рисунок 4 – зависимость общего экстенсивного свойства раствора от числа моль растворённого вещества

**Метод отрезков** используют для определения ПМВ бинарных растворов. Для двухкомпонентной смеси общее свойство раствора описывается уравнением (6), которое и определяет графический метод расчёта парциальных мольных величин, получивший название **метода отрезков**, иллюстрация которого приведена на рисунке 5. Качественный анализ проводят на основе экспериментальных данных, обработав которые, строят графическую зависимость общего свойства раствора ( $X_{общ}$ ) от состава ( $x^*$  – мольная доля одного из компонентов) в координатах ( $X_{общ}, x_2$ ).

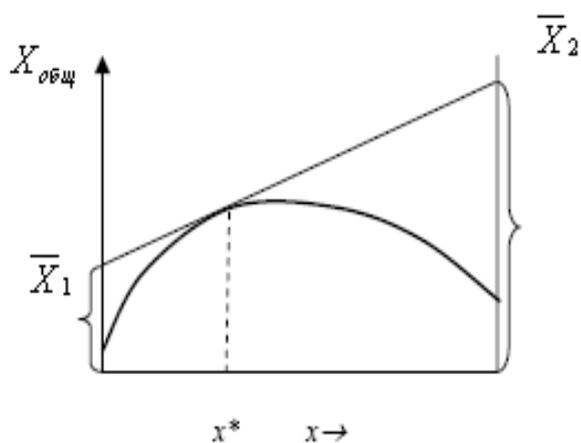


Рисунок 5 – иллюстрация метода отрезков

Задача состоит в том, чтобы по виду зависимости найти значения  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  во всём диапазоне изменения состава  $0 \leq x \leq 1$ .

Из аналитической зависимости для бинарного раствора в уравнении  $X_{общ} = \bar{X}_1 \cdot x_1 + \bar{X}_2 \cdot x_2 = \bar{X}_1 \cdot (1-x) + \bar{X}_2 \cdot x$  имеется две неизвестных величины  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ , и из опыта известно значение  $X_{общ}$ . Необходимое для определения  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  второе уравнение получают дифференцированием  $X$  по  $x$ :

$$\frac{\partial X_{общ}}{\partial x} = -\bar{X}_1 + \bar{X}_2 + (1-x) \cdot \left(\frac{\partial \bar{X}_1}{\partial x}\right) + x \cdot \left(\frac{\partial \bar{X}_2}{\partial x}\right). \quad (14)$$

С учётом уравнения (9) в (14) сумма двух последних слагаемых равна 0 и тогда:

$$\frac{\partial X_{общ}}{\partial x} = -\bar{X}_1 + \bar{X}_2. \quad (15)$$

В точке, отвечающей заданному составу, проводят касательную к кривой, которая при пересечении с осями ординат (оси ординат заранее промасштабированы, см. рисунок 3) при  $x_1=1$  и  $x_2=1$ , даёт соответственно парциальные мольные величины  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ .

Метод отрезков имеет сравнительно небольшую точность, однако он позволяет найти одновременно парциальные мольные величины первого и второго компонента при составе, отвечающей точке касания.

**Метод графического интегрирования** используется на практике для определения ПМВ одного компонента, когда соответствующая ПМВ другого компонента известна, используют уравнение Гиббса–Дюгема:  $(d\bar{X}_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot d\bar{X}_2)$ , которое интегрируют:

$$\int d\bar{X}_1 = -\int \frac{x_2}{x_1} \cdot d\bar{X}_2. \quad (14)$$

И приводят к следующему выражению:

$$\bar{X}_1' = X_1' - \int \frac{x_2}{x_1} \cdot d\bar{X}_2, \quad (15)$$

где  $X_1'$  – свойство одного моля чистого растворителя.

Численное значение интеграла находят по графику (рисунок 6), построенному в координатах  $x_2/x_1 = f(\bar{X}_2)$ . При графическом интегрировании известное значение  $\bar{X}_2$  откладывают по оси абсцисс, а отношение  $x_2/x_1$  по оси ординат. Площадь заштрихованной фигуры на графике равна величине интеграла  $\int \frac{x_2}{x_1} \cdot d\bar{X}_2$ .

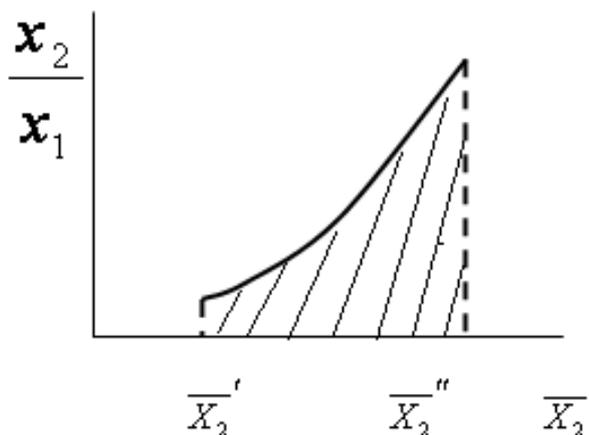


Рисунок 6 – иллюстрация метода графического интегрирования уравнения (15)

## Вывод интерполяционной зависимости интегральной теплоты растворения.

Зависимость интегральной теплоты растворения от числа молей растворённого вещества  $n_2$  эмпирическим уравнением:  $\Delta H = a + b \cdot n_2 + c \cdot n_2^2$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – эмпирические постоянные. Тогда, ПМВ интегральной теплоты растворения будет равна:

$$\overline{\Delta H}_2 = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = b + 2 \cdot c \cdot n_2. \quad (16)$$

Построив зависимость в координатах  $(\bar{X}_2, n_2)$ , экстраполируют её до точки  $n_2 = 0$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен  $b$ , а тангенс угла наклона касательной к кривой точке  $n_2 \rightarrow 0$ , равен  $2c$ . Зная интегральную теплоту растворения для раствора с данным числом молей растворённого вещества  $n_2$ , находят постоянную уравнения –  $a$ .

## 2. Задачи для самостоятельного решения

1. Раствор содержит 30 масс. % соляной кислоты в воде и имеет плотность равную  $0,860 \text{ г/см}^3$ . Рассчитайте теплоту растворения соляной кислоты (М.м. = 36,5) в воде, если парциальные мольные энтальпии для соляной кислоты и воды равны соответственно  $0,14 \text{ кДж/моль}$  и  $3,55 \text{ кДж/моль}$ .
2. Рассчитайте теплоту растворения 2 моль соляной кислоты в 40 моль воды, если парциальные мольные энтальпии воды равна  $4,4 \text{ кДж/моль}$ , а соляной кислоты равна  $-0,34 \text{ кДж/моль}$ .
3. Мольные объёмы  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  равны  $0.09719$  и  $0.08927 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно, а их парциальные мольные объёмы в растворе равны  $0.10010$  и  $0.10640 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте мольный объём раствора и изменение объёма при смешении.

4. Рассчитайте плотность водного раствора этанола (55 масс. %) если известны парциальные мольные объёмы спирта =  $39 \text{ см}^3$  и воды =  $17 \text{ см}^3$ .
5. Определите парциальный мольный объём нитрата аммония (35 масс. %) в воде, если парциальный мольный объём воды составляет  $18 \text{ см}^3$ , а объём раствора  $84,5 \text{ см}^3$ .

### **3. Практическая часть**

#### **Лабораторная работа №7**

##### **Определение парциальных молярных теплот растворения солей**

**Цель работы:** определение интегральных и парциальных молярных теплот растворения различных веществ и вывод интерполяционного уравнения для зависимости интегральной теплоты растворения от состава раствора.

##### **Задачи работы:**

- с помощью калориметрических измерений определить значения интегральной теплоты растворения различных концентраций образующего раствора;
- построить зависимость интегральной теплоты растворения от состава раствора;
- рассчитать по одному из описанных выше методов парциальные теплоты растворения;
- построить зависимость парциальной теплоты растворения от состава раствора;
- вывести интерполяционное уравнение для зависимости интегральной теплоты растворения от состава.

##### **Получение температурных зависимостей**

При определении действительного изменения температур фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещённом в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться не менее 5 минут. Затем начинают термохимический опыт по растворению соли. Этот промежуток времени считается главным периодом. По оконча-

нии главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру ещё 5 минут, после чего опыт считается законченным. Перемешивание жидкости мешалкой облегчает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

### Обработка полученных данных

По полученным экспериментальным данным строится зависимость в координатах «температура – время», которая имеет вид, приведённый на рисунке 7.

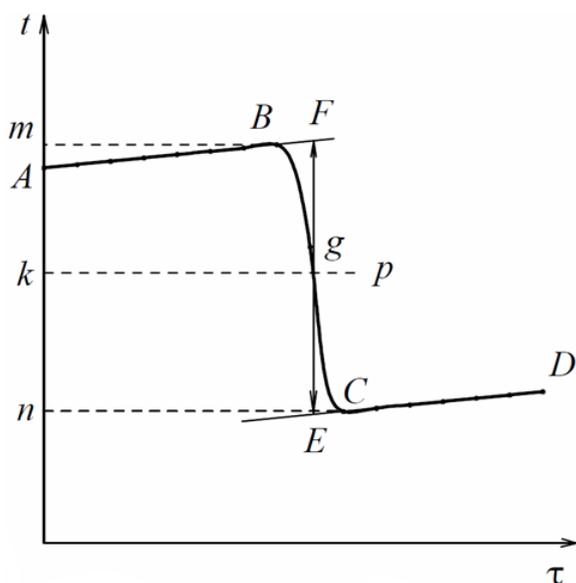


Рисунок 7 – вид зависимости для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку *AB*, называется «начальным периодом», *BC* – «главным периодом», *CD* – «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры  $\Delta T$ , проводят линии через точки, фиксирующие равновесное изменение температуры начального и конечного периодов *AB* и *CD*.

За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую *CD*.

За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую *CD*.

Точки *B* и *C* проектируют на ось ординат, находят середину отрезка *mn* и проводят линию *kp*. Через точку *g* проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки *AB* и *CD* (пунктирные линии на графике) до пересечения с вертикалью в точках *E* и *F*. Отрезок *EF* соответствует изменению температуры  $\Delta T$  в калориметрическом опыте с учётом поправки на теплообмен. Крутизна линии *BC* зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий *AB* и *CD* зависит от характера теплообмена с окружаю-

щей средой. Таким образом, по виду кривой  $ABuCD$  можно судить о качестве проведённого опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счёт теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

**ВНИМАНИЕ** Порядок выполнения работы с использованием УЛК «Химия» смотрите в работе «Определение теплоты растворения соли в воде».

### **Проведение эксперимента**

Определение интегральных теплот растворения начинают с определения постоянной калориметра. Для этого стакан, в который загружено  $100\text{ см}^3$  дистиллированной воды, устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения, например,  $KCl$  или  $NH_4Cl$ . Проводят калориметрический опыт и фиксируют изменение температуры. Затем выливают из стакана раствор, ополаскивают стакан, наливают в него опять  $100\text{ см}^3$  дистиллированной воды и устанавливают в калориметр. Проводят растворение 2 г исследуемой соли, фиксируют при этом изменение температуры. Аналогично проводят растворение 4, 6, 8, 10, 12, 20 и 30 г исследуемой соли.

### **4. Контрольные вопросы**

1. Какие растворы называют идеальными, предельно разбавленными, реальными, неидеальными?
2. Какие свойства раствора называют коллигативными?
3. Как зависит давление насыщенного пара летучего растворённого вещества над раствором от его состава?
4. Как зависит давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего растворённого вещества от его состава?
5. Каковы физические условия закипания и замерзания жидкости?

6. Как пройдут кривые зависимости давления пара растворителя над растворами нелетучего вещества различных концентраций, если их нанести на диаграмму состояния чистого растворителя?

7. Почему растворы кипят при более высоких, а замерзают при более низких температурах, чем чистый растворитель?

8. Как зависит повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора от его концентрации?

9. Что называют эбулиоскопической и криоскопической постоянной?

10. От каких факторов зависят эбулиоскопические и криоскопические постоянные веществ? По каким уравнениям их можно рассчитать?

11. Что такое осмотическое давление, как его можно определить и как оно зависит от концентрации растворённого вещества в разбавленных растворах? Объясните закон Вант Гоффа, покажите связь с уравнением состояния идеального газа.

12. Какие растворы называют изотоническими, гипотоническими, гипертоническими?

13. Почему коллигативные свойства растворов электролитов всегда отличаются от коллигативных свойств неэлектролитов?

14. Что называют изотоническим коэффициентом Вант Гоффа, от каких факторов он зависит?

15. Какими методами, основанными на изучении свойств разбавленных растворов, определяют молярные массы неэлектролитов и степени диссоциации электролитов?

16. Объясните понятие изотонического коэффициента. Всегда ли изотонические коэффициенты являются целыми числами?

17. Будут ли изотоничны растворы сахара и глюкозы с одинаковой массовой долей 5 %?

18. Будут ли замерзать при одинаковой температуре растворы сахара, мочевины, хлорида натрия и сульфата натрия с одинаковой моляльной концентрацией?

## 6. Фазовые равновесия бинарных растворов

### 1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе [2,4,16]

В окружающей нас среде можно выделить гомогенные и гетерогенные системы. **Системой** называется часть окружающего пространства, отделённого от него поверхностью раздела. **Гомогенными** называются системы, внутри которых отсутствуют поверхности раздела.

**Гетерогенными** называются системы, внутри которых имеются отдельные её части, отделённые друг от друга поверхностью раздела (жидкая–газообразная, жидкая–жидкая, жидкая–твёрдая, твёрдая–твёрдая). Для гетерогенных систем вводится понятие **фазы**.

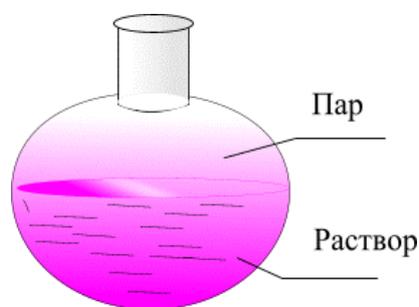


Рисунок 1 – Пример гетерогенной системы

**Фаза** – гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы, ограниченная поверхностью раздела, при переходе через которую происходит скачкообразное изменение свойств. Фаза обладает одинаковыми во всех точках физическими, термодинамическими свойствами и химическим составом [16, с. 215-217].

По определению Гиббса **фаза** отражается в виде агрегатного состояния части системы и не зависит от её **формы** и **размера**, а определяется набором **интенсивных параметров** ( $p$ ,  $T$ ). Идёт снег – это двухфазная система, которая состоит из совокупности всех снежинок, распределённых в воздухе. Отдельными фазами являются сумма кусочков льда, плавающих в жидкой воде.

Совокупность фаз может содержать несколько веществ, химически не взаимодействующих друг с другом. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены в неизменном виде из системы и, могут существовать

вне её самостоятельно, в виде отдельной фазы, называют **составляющими веществами системы**. Примером являются чистые вещества: вода, соль, какое-то вещество. Водный раствор хлорида калия состоит из двух составляющих веществ – кристаллов KCl и жидкой воды H<sub>2</sub>O. Образовавшиеся в результате процесса растворения ионы K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> не могут самостоятельно существовать вне раствора и не являются составляющими веществами системы.

Если между составляющими веществами **нет химического взаимодействия**, то независимо изменяемые составляющие вещества в системе называют компонентами. Чистый металл представляет собой однокомпонентную систему, сплав двух металлов и механическая смесь двух твёрдых веществ – двухкомпонентную систему. Таким образом, при отсутствии **химического взаимодействия** **число независимых компонентов** и **число составляющих веществ одинаково**.

**Равновесные состояния в гетерогенных системах**, в которых не протекают химические взаимодействия, а происходит только переход компонентов из одной фазы в другую или другие, называются **фазовыми равновесиями**.

Поведение одно-, двух- или многокомпонентных систем определяется с помощью **правила фаз Гиббса** (Джозайя Уиллард Гиббс – амер. физико-химик), которое он вывел в 1876 году. **Правило фаз Гиббса** или **закон равновесия фаз является** математическим выражением условий фазового равновесия в системе. С помощью правила фаз Гиббса определяют число переменных, при изменении которых не меняется число фаз в системе. Правило фаз устанавливает связь между **числом степеней свободы (с)**, **числом компонентов (к)**, **числом фаз (φ)** и, **числом внешних интенсивных параметров (n)**, воздействующих на систему **произвольного состава**, которая находится в равновесии. Это правило представлено уравнением:

$$c = k - \phi + n. \quad (1)$$

Для системы, на которую из внешних переменных оказывают воздействие только два **интенсивных параметра** ( $p, T$ ) уравнение правила фаз Гиббса сводится к виду:

$$c = \kappa - \phi + 2. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно применять к однокомпонентным системам. На рисунке 2 представлены диаграммы состояния для воды и бензола, на которых выделены гомогенные области фазового состояния: твёрдого, жидкого и газообразного.

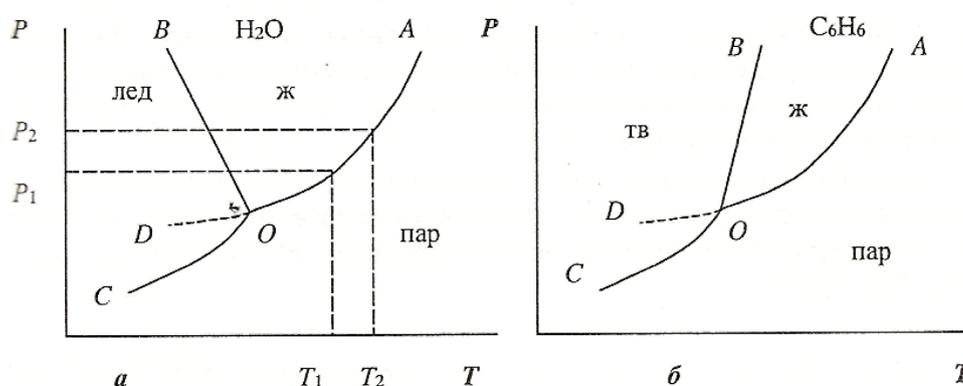


Рисунок 2 – Фазовые  $p$ – $T$  диаграммы состояния:

$a$  – вода,  $b$  – бензол

Равновесное существование гомогенных фаз описывается областями:  $COB$ ,  $BOA$ ,  $AOC$ , для которых число степеней свободы равно:  $c = 1 - 1 + 2 = 2$ . В этих областях можно одновременно менять  $p$  и  $T$ , не меняя числа фаз. Такое поведение системы называется **дивариантным**.

Кривые  $OA$ ,  $OC$ ,  $OB$  определяют 2-х фазное состояние системы. Например, линия  $OA$  описывает процесс конденсации пара или процесс испарения жидкости. Число степеней свободы для двухфазных систем равно:  $c = 1 - 2 + 2 = 1$ . В этих состояниях можно произвольно менять только одну переменную,  $T$  или  $p$ , не изменяя число фаз. Такое поведение системы называют **моновариантным**.

В точке  $O$  одновременно, в равновесии, сосуществуют три фазы: газообразная, жидкая и твёрдая. Число степеней свободы в т.  $O$  равно:  $c = 1 - 3 + 2 = 0$ .

Изменение любого параметра,  $p$  или  $T$  (за пределы т. О) выведет систему из трёхфазного равновесного состояния. Состояние системы в т. О называют **инвариантным**.

**Число степеней свободы** – это число независимых переменных, которое можно изменять не изменяя число фаз.

2. **Второе допущение**– используют при построении **плоских диаграмм** состояния равновесия в **растворах**, для которых достаточно всего две координаты. Поэтому для **бинарных растворов** построение **диаграмм** проводят при каком-то **фиксированном** **одном** **интенсивном** параметре, рассматривая систему при постоянном давлении или температуре:  $T = f(x)$  при  $p = \text{Const}$  или  $p = f(x)$  при  $T = \text{Const}$ . Поэтому, для плоских диаграмм двухкомпонентных систем правило фаз Гиббса представляется аналитически в виде уравнения (3):

$$c = \kappa - \phi + 1. \quad (3)$$

**Число степеней свободы** может быть 0, 1, 2, а максимальное число фаз одновременно находящихся в равновесии может быть равным 3. Свойства бинарных растворов зависят от величины межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между однородными ( $F_{A...A}$ ,  $F_{B...B}$  – силы ММВ между однородными молекулами) и разнородными ( $F_{A...B}$  – силы ММВ между разнородными молекулами) по природе молекулам в смеси.

Растворимость жидкостей в жидкостях зависит от **природы растворителя, растворяемого вещества, температуры**, присутствия в растворе посторонних веществ. Из всего многообразия жидких бинарных растворов по величине растворимости, величине сил ММВ, зависимости давления насыщенного пара жидкостей и их температур кипения от состава жидкостей выделяют **три класса систем** (схема 1).



**Схема 1 – классификация жидких бинарных растворов**

**Первый класс** составляют смеси жидкостей, в которых компоненты неограниченно растворимы друг в друге. Примером такой смеси является нефть, представляющая собой смесь углеводородов разных классов.

**Второй класс** составляют смеси жидкостей ограниченно растворимые друг в друге (анилин – вода, этанол – вода). В жидкостях этого класса силы ММВ между однородными молекулами гораздо выше сил МВВ между разнородными молекулами, то есть

$$F_{A...A} \gg F_{A...B}, \quad F_{B...B} \gg F_{A...B}, \quad F_{A...B} \neq 0. \quad (4)$$

**Третий класс** составляют жидкости, практически взаимно нерастворимые друг в друге (бензол – вода, нефть – вода). С физической точки зрения в жидкостях такого класса между однородными молекулами силы ММВ не равны нулю, а силы между молекулами разнородными по природе равны нулю:

$$F_{A...A} \neq 0, F_{B...B} \neq 0, F_{A...B} = 0. \quad (5)$$

Жидкости 1-го класса подразделяют на **три подкласса**.

**Первый подкласс** объединяет жидкости растворимые в друг друга в любых соотношениях и не имеющие постоянной температуры кипения. Жидкости этого подкласса подразделяют на растворы с **идеальными** и **неидеальными** (реальными) свойствами.

Для **идеальных растворов** (растворы, подчиняющиеся закону Рауля) силы ММВ между однородными и разнородными молекулами равны

$$F_{A...A} = F_{B...B} = F_{A...B}. \quad (6)$$

Образование раствора при смешении жидкостей происходит без изменения объёма и теплоты ( $\Delta V = 0$ ;  $\Delta H = 0$ ).

**Реальные растворы** могут проявлять **положительные отклонения** от свойств идеальных растворов, для которых

$$F_{A...A} > F_{A...B} \quad \text{и} \quad F_{B...B} > F_{A...B}. \quad (7)$$

**Положительные отклонения** проявляются для веществ склонных к образованию ассоциатов в чистом виде (7). Однако в присутствие второго компонента эти взаимодействия ослабевают, повышается их летучесть, что позволяет веществам легче переходить в парообразное состояние. Образование таких растворов сопровождается, как правило, увеличением объёма и поглощением тепла ( $\Delta V > 0$ ;  $\Delta H > 0$ ).

**Реальные растворы** могут проявлять **отрицательные отклонения** от свойств идеальных растворов, для которых

$$F_{A...A} < F_{A...B} \quad \text{и} \quad F_{B...B} < F_{A...B}. \quad (8)$$

**Отрицательные отклонения** проявляются для веществ склонных в растворе к образованию прочных сольватов или гидратов (8), что затрудняет

переход веществ в парообразное состояние и над раствором понижается давление пара. Образование таких растворов сопровождается, как правило, уменьшением объёма и выделением тепла ( $\Delta V < 0$ ;  $\Delta H < 0$ ).

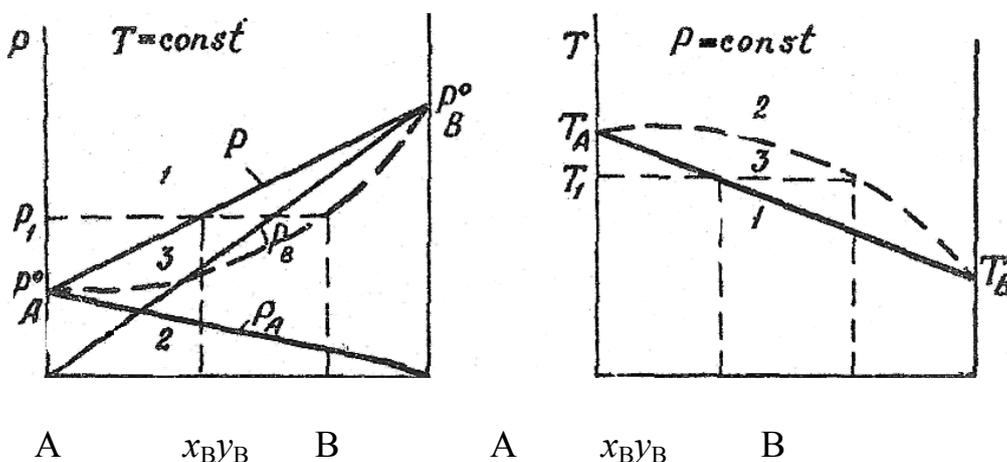
**Второй подкласс** объединяет жидкости, неограниченно растворимые друг в друге и образующие смеси с максимумом на кривых зависимости общего давления пара (или минимумом  $T_{\text{кип}}$ ) от состава жидкой фазы.

**Третий подкласс** объединяет жидкости, неограниченно растворимые друг в друге и образующие смеси с минимумом на кривых зависимости общего давления пара (или максимумом  $T_{\text{кип}}$ ) от состава жидкой фазы.

Наибольшее практическое значение имеют растворы жидкостей, **неограниченно растворимые** друг в друге. Простейшие закономерности наблюдаются для **идеальных растворов жидкостей** [16, стр 219-225].

**Идеальными называются растворы**, для которых парциальные давления насыщенного пара компонентов подчиняется **закону Рауля** (рисунок 3), при любых соотношениях их концентраций в растворе:

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A \text{ и } p_B = p_B^0 \cdot x_B. \quad (9)$$



(а)

(б)

Рисунок 3 – зависимости "Давление пара – состав" (а) и "Температура кипения – состав" (б) для идеального раствора

Математическое описание кривых пара и жидкости для идеальных растворов опирается на законы Рауля и Дальтона и могут быть построены **расчётным** путём. **Общее давление** насыщенного пара над раствором ( $p$ ) является **линейной функцией состава** раствора. Его величина представлена **прямой линией** на рисунке 3 а.

Согласно закону Дальтона **общее давление** насыщенного пара над раствором ( $p$ ) равно сумме **парциальных давлений** компонентов:

$$p = p_A + p_B, \quad (10)$$

$$p = p_A^o \cdot x_A + p_B^o \cdot x_B. \quad (11)$$

Математически это можно выразить через мольную долю одного из компонентов, например компонента ( $x_A$ ), и представить уравнение (11) в виде:

$$x_A + x_B = 1, \quad x_B = 1 - x_A. \quad (12)$$

$$p = p_A^o \cdot x_A + (1 - x_A) \cdot p_B^o. \quad (13)$$

В уравнении (13) раскроем скобки и сгруппируем члены при  $x_A$ :

$$p = p_A^o \cdot x_A + p_B^o - x_A \cdot p_B^o, \quad p = p_B^o + (p_A^o - p_B^o) \cdot x_A. \quad (14)$$

Уравнение (14) выражает **зависимость полного давления насыщенного пара от состава жидкой фазы**. Общее давление **насыщенного пара** при постоянной температуре ( $T$ ) меняется линейно от  $p_A^o$  до  $p_B^o$  при изменении концентрации  $x_A$  от 0 до 1.

Зависимость **общего давлении насыщенного пара** над раствором ( $p$ ) от состава **паровой фазы** является **нелинейной функцией**, она имеет **параболический вид** и на рисунке3 изображена в виде **пунктирных кривых**.

Аналитический вывод этой зависимости делается аналогично.

$$\text{Закон Рауля: } p_A = p_A^o \cdot x_A \text{ и } p_B = p_B^o \cdot x_B. \quad (15)$$

$$\text{Закон Дальтона: } p_A = p \cdot y_A \text{ и } p_B = p \cdot y_B. \quad (16)$$

Приравняем правые части уравнений (15) и (16) для компонента А:

$$p \cdot y_A = p_A^o \cdot x_A. \quad (17)$$

Выразив мольную долю  $x_A$  из (17) и подставив её в правую сторону выражения 9 ( $9 \Rightarrow p = p_B^o + (p_A^o - p_B^o) \cdot x_A$ ) получим:

$$p = p_B^o + ((p_A^o - p_B^o) \cdot y_B \cdot p) / p_A^o. \quad (18)$$

Приведём выражение (18) к общему знаменателю:

$$p \cdot p_A^o = p_B^o \cdot p_A^o + (p_A^o - p_B^o) \cdot y_A \cdot p. \quad (19)$$

В выражении (18) выделим члены с  $p$  и соберём их в левой части уравнения:

$$p \cdot p_A^o - (p_A^o - p_B^o) \cdot y_A \cdot p = p_B^o \cdot p_A^o. \quad (20)$$

Сгруппируем слагаемые в левой части и вынесем  $p$  за скобки, при этом поменяем знак:

$$p \cdot (p_A^o + (p_B^o - p_A^o)) \cdot y_A = p_B^o \cdot p_A^o. \quad (21)$$

Получим выражение **полного давления насыщенного пара** от **состава пара** в виде:

$$p = \frac{p_B^o \cdot p_A^o}{p_A^o + (p_B^o - p_A^o) \cdot y_A} \cdot \quad (22)$$

Уравнение (22) показывает, как меняется **полное давление пара** над раствором при изменении **состава пара**.

Найти связь между составами паровой и жидкой фаз можно из уравнений, (14, правое выражение), и (22) приравняв их правые части:

$$p_B^o + (p_A^o - p_B^o) \cdot x_A = \frac{p_B^o \cdot p_A^o}{p_A^o + (p_B^o - p_A^o) \cdot y_A}, \quad (23)$$

и сделав преобразования в виде функции  $y_A = f(x_A)$ :

$$y_A = \frac{x_A \cdot p_A^o}{p_B^o + (p_A^o - p_B^o) \cdot x_A} \cdot \quad (24)$$

Из анализа зависимостей, приведённых на рисунке 4 видно, что во всех случаях пар обогащается более летучим компонентом ( $y_A > x_A$ ) по сравнению с жидкостью (**первый закон Коновалова**). Аналитически это видно после следующих преобразований. В выражение (24) введём обозначение:

$$p_A^o / p_B^o = \alpha, \quad (25)$$

где  $\alpha$  – коэффициент относительной летучести компонента А.

Тогда выражение (25) можно преобразовать к виду:

$$y_A = \frac{\alpha \cdot x_A}{1 + (\alpha - 1) \cdot x_A} \cdot \quad (26)$$

Из уравнения (26) математически следует, что состав паровой фазы ( $y_A$ ) совпадает с составом жидкой фазы ( $x_A$ ) только в случае когда  $\alpha=1$ , то есть при  $p_A^o = p_B^o$ , что в реальных условиях никогда не выполняется [2, стр. 228-232].

Уравнение (26) называется уравнением **фазового равновесия** и используется при графическом определении числа теоретических тарелок ректификационных колонн. На рисунке 3 области **1** и **2** – гомогенные, а поле **3**, заключенное между двумя кривыми, соответствует двухфазной гетерогенной системе – жидкой и паровой. Каждой точке области **3** соответствует равновесие между составом паровой и жидкой фазы.

При  $T = \text{const}$ , одна степень свободы соответствует давлению, другая **составу**, выраженному как мольная доля одного компонента (рисунок 3а). Диаграмма **состояния** будет отражать **области устойчивости фаз** при переменных  $p$  и  $x$ .

При  $p = \text{const}$ , одна степень свободы соответствует температуре, другая **составу**, выраженному как мольная доля одного компонента (рисунок 3б). Диаграмма **состояния** отражает **области устойчивости фаз** при переменных  $T$  и  $x$ .

Состав жидкой ( $x_A$ ) и парой ( $y_A$ ) фаз, находящихся в равновесии при данном давлении (рисунок 4), определяется координатами точек пересечения изобары с прямой давления " $p_B^o - p_A^o$ " и кривой конденсации.

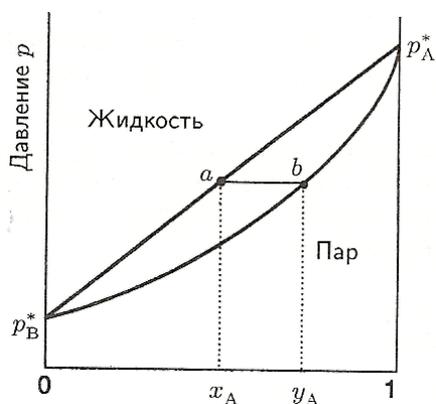


Рисунок 4 – зависимость полного давления пара идеального раствора от мольной доли компонента А

Любая **точка двухфазной области (фигуративная точка)** диаграммы состояния указывает не только на присутствие жидкости и пара, находящихся в равновесии, но и их **относительные количества**. Они характеризуют валовый состав системы.

Горизонтальные линии – **изобары** (рисунок 4) или **изотермы** (рисунок 3 б), которые параллельны оси абсцисс, называются **коннодой** (или **нодой**). **Коннода** – линия, соединяющая две фигуративные точки, отвечающие составам равновесно сосуществующих фаз.

**Количества** (моль, масса) равновесно сосуществующих жидкой и паровой фаз, находящихся в двухфазной области, определяются координатами **фигуративной точки** (например, **т. к** на рисунке 5), лежащей на пересечении **изобары** с кривыми кипения и конденсации по **правилу рычага**. **Правило рычага** отражает **материальный баланс**. Своё название оно получило от аналогичного механического условия **равновесия масс** относительно **центра рычага** (рисунок 5).

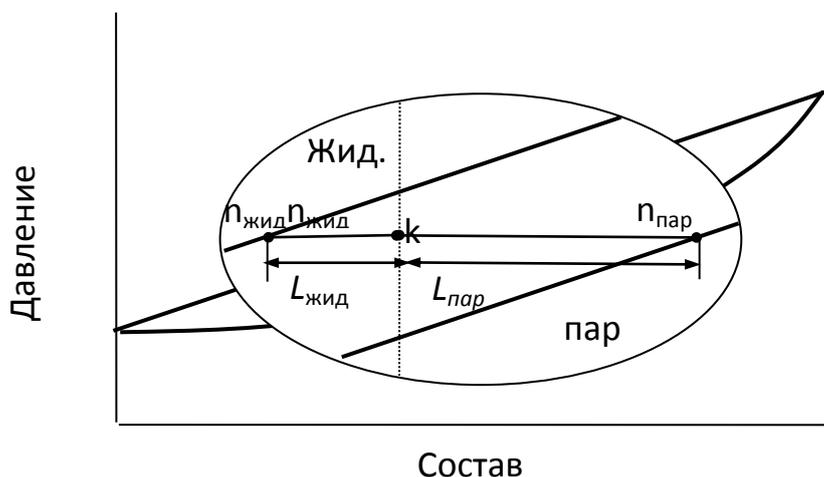


Рисунок 5 – схематичное представление правила рычага

Чтобы определить эти количества (моль) жидкой и паровой фаз необходимо измерить длины отрезков, соответствующих жидкой и паровой фазам ( $L_{\text{жид}}$  и  $L_{\text{пар}}$ ), вдоль горизонтальной конноды. Длины отрезков  $L_{\text{жид}}$  и  $L_{\text{пар}}$  используются для определения соотношения фаз жидкости и пара в равновесной смеси:

$$n_{\text{жид}} \cdot L_{\text{жид}} = n_{\text{пар}} \cdot L_{\text{пар}}, \quad (27)$$

$$\frac{n_{\text{жид}}}{n_{\text{пар}}} = \frac{L_{\text{пар}}}{L_{\text{жид}}}, \quad (28)$$

где  $n_{\text{пар}}$  и  $n_{\text{жид}}$  – количества фаз пара и жидкости, моль.

Отношение количества фаз в выражении (28) пропорционально длинам отрезков конноды, разделённой фигуративной точкой **к**.

**Закон Рауля** для реальных растворов выполняется во всей области изменения концентраций веществ в растворе, а только при концентрациях, мольная доля которых стремится единице ( $x \rightarrow 1$ ), рисунок 6. Обратите внимание на то, что поведение жидкости в бинарном растворе, мольная доля которой изменяется в интервале  $0,95 < x < 1$ , подчиняется закону Рауля.

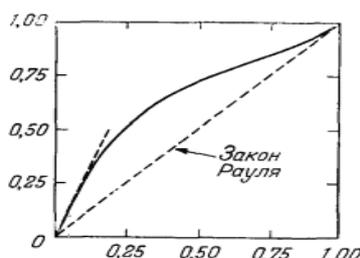
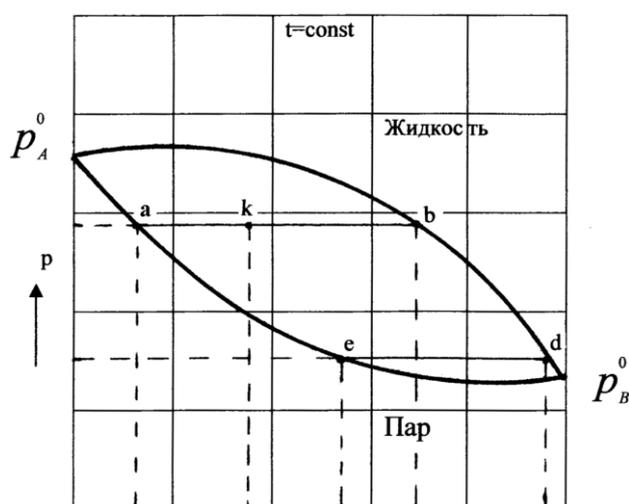


Рисунок 6 – зависимости состава паровой фазы от состава жидкой для реального раствора

Поведение второй жидкости, мольная доля которой в растворе изменяется в интервале  $0,00 < x < 0,05$ , не подчиняется закону Рауля, а для ПРР подчиняется закону Генри.

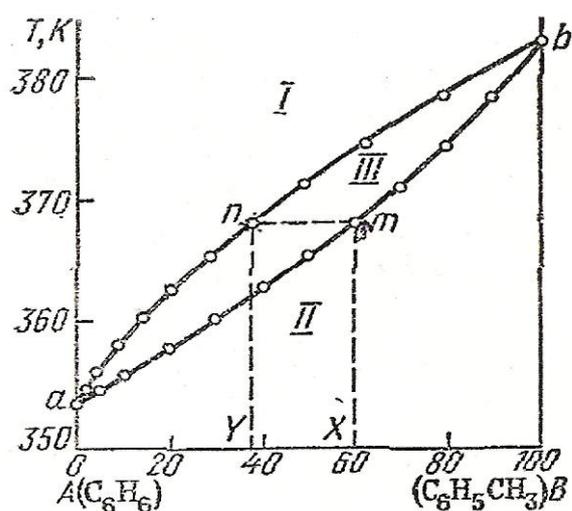
Для реальных растворов диаграммы состояния "Свойство – состав" построить расчётным путем нельзя, их строят только на основе экспериментальных данных.

Для реальных растворов кривые общего давления насыщенного пара над раствором от состава жидкой и паровой фазы имеют вид парабол (рисунок 7). Диаграммы фазового состояния бинарных жидких растворов, приведённые на рисунке 7, равноценны, они являются качественно зеркальным отображением друг друга, однако чаще используются диаграммы " $T = f(x)$ " при  $p = \text{const}$ , так как экспериментально их построить легче. Такие диаграммы (рисунок 7б) называют диаграммы кипения жидких растворов.



А  $x_1$   $x_0$   $x_4$   $x_2$   $x_3$  В

(а)



(б)

Рисунок 7 – зависимости общего давления пара (а) и температуры кипения (б) от состава жидкости и пара для реального раствора

При постоянной температуре состав равновесных паровой ( $y_B$ ) и жидкой ( $x_B$ ) фаз не зависит от состава исходной смеси ( $x_B^0$  или  $x_B^1$ ). Например, раствору состава  $x_B^0$  (рисунок. 7) будут соответствовать, как и раствору состава  $x_B^1$  те же равновесные жидкая фаза состава  $x_B$  и паровая фаза состава  $y_B$ .

Из анализа приведённой диаграммы видно, что паровая фаза обогащена низкокипящим компонентом В. Указанный факт и диаграмма (рисунок 7) явля-

ются графической интерпретацией **первого закона Д.П. Коновалова**, который гласит: «Насыщенный пар при постоянном давлении по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, температура кипения которого ниже» Другая формулировка **первого закона Д.П. Коновалова** «Насыщенный пар при постоянной температуре по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом добавление, которого к раствору повышает полное давление пара».

**Первый закон Д.П. Коновалова** имеет большое практическое значение для перегонки сложных жидких смесей. При перегонке пар постепенно обогащается более летучим (низкокипящим) компонентом, и на этом основано разделение или обогащение смеси каким-либо компонентом.

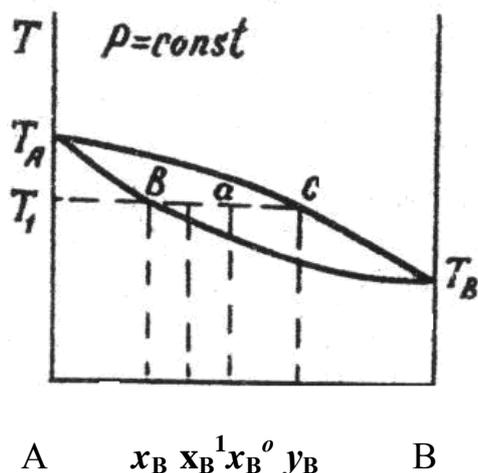


Рисунок 8 – диаграмма "Температура кипения – состав" реального раствора

На рисунке 8 приведена зависимость температуры кипения смеси от состава жидкости (нижняя кривая) и пара (верхняя кривая). Точка **С** обозначает жидкость состава  $x_B^0$ . При повышении температуры смеси до  $T_1$  жидкость закипит. Состав пара при  $T_1$  равен  $y_B$ . В процессе кипения пар будет обогащаться низкокипящим компонентом **В**, а жидкость будет обогащаться более высококипящим компонентом **А**. При этом температура кипения будет изменяться. Изменение температуры от состава пара показано **стрелочками** на верхней кривой кипения  $T_A T_B$ , а от состава жидкости – на нижней  $T_A T_B$ . Когда кипение закончится,

состав пара будет равен составу исходной жидкости  $x_B^0$ . Температура кипения последней капли жидкой смеси равна  $T_2$  и ей соответствует состав  $x_B$  с меньшим содержанием компонента В.

При увеличении отклонения от идеальности (рисунок 9) может появиться максимум при положительных отклонениях (или минимум при отрицательных отклонениях) на кривых зависимости полного давления насыщенного пара реального раствора от мольной доли компонента.

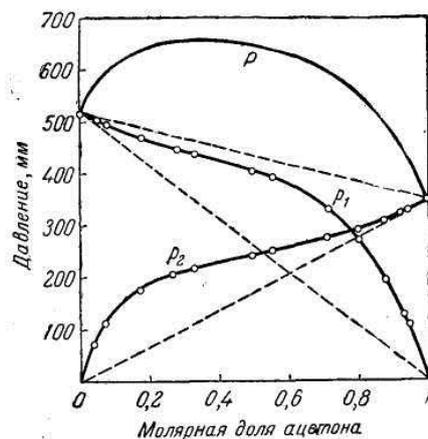


Рисунок 9 – иллюстрация значительных отклонений от свойств идеальных растворов

Чем больше разность значений  $p_A^0$  и  $p_B^0$  или температур кипения ( $T_{\text{кип}}^A$  и  $T_{\text{кип}}^B$ ), тем большими должны быть отклонения для образования экстремума (рисунок 9).

Зависимости полного давления насыщенного пара реального раствора от мольной доли компонентов с максимумом на кривых "Давление – состав" (минимумом на кривых "Температура кипения – состав") характеризуют значительные положительные отклонения свойств растворов от закона Рауля (рисунок 10).

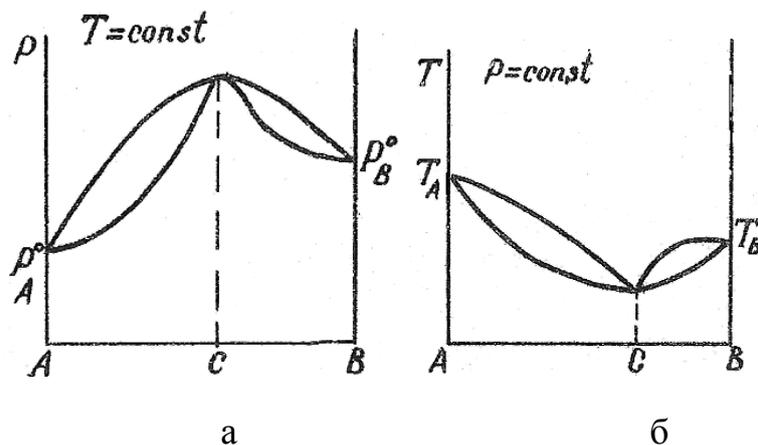


Рисунок 10 – зависимости полного давления насыщенного пара (а) и температуры кипения (б) от состава бинарного раствора со значительными положительными отклонениями от свойств идеальных растворов

Точка экстремума называется **азеотропной**, а растворы называются **азеотропными** или **нераздельно-кипящими** смесями. Точка экстремума соответствует такому раствору, состав которого равен составу пара, находящегося с ним в равновесии. Смесь, состав жидкой фазы которой равен составу паровой фазы, называется **предельной смесью**.

Азеотропная смесь **не является химическим соединением**, а являются смесями с **предельными отклонениями** от свойств идеальных растворов. Эти диаграммы состояний можно представить как бы составленными из двух частей, каждая из которых аналогична диаграмме, рассмотренной выше (рисунок 6 и рисунок 7). Для каждой части этих диаграмм по-прежнему выполняется первый закон Д.П. Коновалова. Однако для них выполняется и второй закон Д.П. Коновалова, установленный им в 1881 году.

Согласно **второму закону Д.П. Коновалова экстремумы** на кривых температур кипения (полного давления насыщенного пара) отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором **составы обеих фаз одинаковы**. По второму закону Коновалова на кривых температуры кипения или давления пара растворов, дающих **экстремумы**, обе кривые – кривая пара и

кривая жидкости должны **касаться** друг друга **в точке экстремума**[4, стр.410-416].

Азеотропные растворы с положительными отклонениями в азеотропной точке имеют самую **низкую температуру кипения** (таблица 1).

Азеотропные растворы разделить на чистые компоненты путем фракционированной перегонки невозможно. Смесь состава  $C$  (рисунок 10), соответствующая азеотропной точке, кипит как одно целое. На чистые компоненты азеотропные растворы в отдельных случаях разделяют химическими методами.

Перегонка растворов такого типа любого состава приведёт к концентрированию в остатке вещества  $A$  или  $B$ , в зависимости от того, по какую сторону от минимума (рисунок 10 а) лежит состав исходного раствора. В конденсате (отгоне) будет азеотропный раствор.

Зависимости **полного давления насыщенного пара реального** раствора от мольной доли компонентов с **минимумом** на кривых "Давление – состав" (**максимумом** на кривых "Температура кипения – состав") характеризуют значительные отрицательные отклонения свойств растворов от закона Рауля (рисунок 11). Азеотропные растворы с отрицательными отклонениями в азеотропной точке имеют самую **высокую температуру кипения** (таблица 1). Перегонка растворов такого типа приведёт к компонента (в отгоне), а в остатке будет находиться азеотропный раствор. Прекращение процесса перегонки в точках экстремума объясняется совпадением составов жидкости и пара при определённом соотношении компонентов, вследствие чего движущая сила разгонки (различие в составе фаз) становится равной нулю.

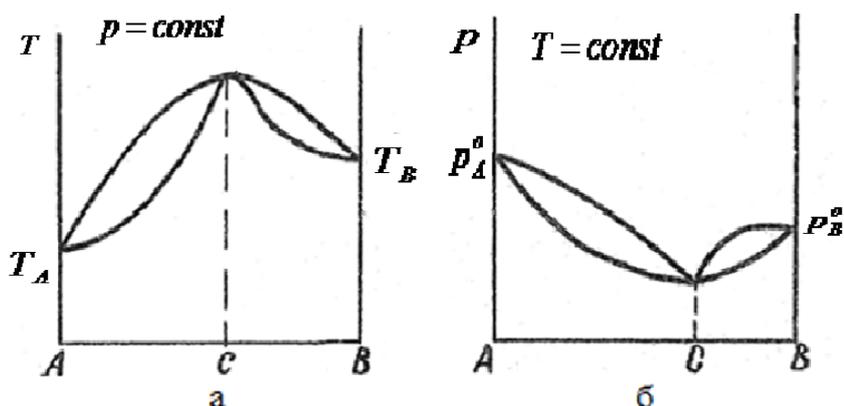


Рисунок 11 – зависимости полного давления насыщенного пара (а) и температуры кипения (б) от состава бинарного раствора с отрицательными отклонениями от свойств идеальных растворов

Поэтому при равновесии азеотропная смесь испаряется как чистое вещество.

Таблица 1 – Температуры кипения азеотропных растворов

Компоненты		Температуры кипения			Состав – азеотропа вес. % В
А	В	А	В	Азеотроп	
Минимум температур кипения					
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100	78,30	78,15	95,57
CHCl <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	61,2	78,2	59,3	6,8
Максимум температур кипения					
H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	100	86	120,5	68

Жидкости с **ограниченной взаимной растворимостью** не образуют гомогенных растворов во **всей области изменения температур и составов**. Растворимость жидкостей друг в друге для растворов этого класса зависит от **природы растворителя и растворяемого вещества, температуры**, присутствия в растворе посторонних веществ. Изучая свойства этих систем нужно отметить, что они образуют гомогенные растворы только при невысоких концентрациях одного из компонентов(рисунок 12).

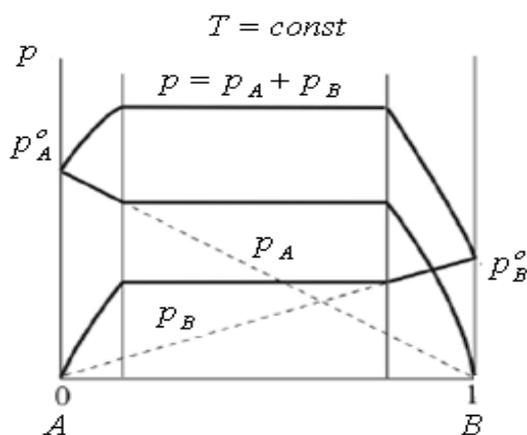


Рисунок 12 – зависимости общего и парциальных давлений насыщенного пара от состава системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкости.

При средних концентрациях для каждой жидкости наблюдаются большие отклонения парциальных давлений пара от закона Рауля, происходит расслаивание раствора на жидкие фазы разного состава, что соответствует закономерностям в изменении энергии Гиббса. Пунктирные линии на рисунке 12 следуют поведению закона Рауля. Как уже отмечалось ранее, при высоких значениях концентрации, когда мольная доля компонента изменяется в интервале  $0,95 < x < 1$ , парциальное давление его подчиняется закону Рауля. При составе  $0 < x < 0,05$  поведение компонента подчиняется закону Генри, как для предельно разбавленного раствора.

Если система образована из двух летучих ограниченно, но всё-таки смешивающихся жидкостей, то над раствором пар будет содержать оба компонента и находиться в равновесии с каждой из жидких фаз. Согласно правилу сосуществования фаз в гетерогенной системе две фазы, порознь находящиеся в равновесии с третьей фазой, равновесны и между собой.

При невысоких давлениях пар можно рассматривать как смесь идеальных газов, для которого выполняется закон Дальтона:  $p = p_A + p_B$ . В расслаивающихся равновесных системах с изменением содержания компонентов в системе ( $x_A$  и  $x_B$ ) составы равновесных жидких фаз не меняются. На участках, где зависимости изменения парциальных давлений компонентов ( $p_B$  и  $p_A$ ) параллельны оси абсцисс (рисунок 12) они не следуют закону Рауля и не зависят от состава смеси.

В практике встречаются бинарные смеси ограниченно растворимых жидкостей (рисунок 13), которые могут быть выделены в следующие группы:

- смеси с верхней и нижней критической температурой растворения (*a*);
- смеси с верхней критической температурой растворения (*b*);
- смеси с нижней критической температурой растворения (*c*);

- смеси, у которых отсутствуют критические температуры растворения (*d*).

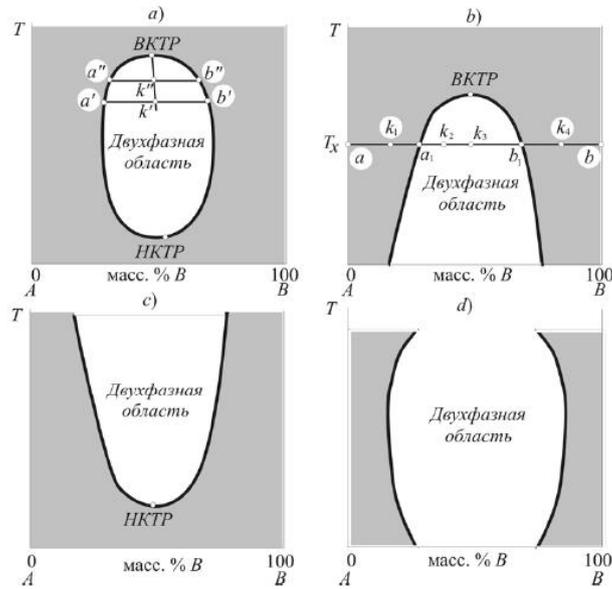


Рисунок 13 – диаграммы состояния "Температура – состав" двухкомпонентных систем с различной взаимной растворимостью

Ниже приведены конкретные примеры растворов с различной взаимной растворимостью (рисунок 14, рисунок 15), заштрихованные области соответствуют гетерогенному состоянию смеси, незаштрихованные – гомогенному. Кривые, отделяющие гетерогенную область от гомогенной, называются **кривыми расслоения**.

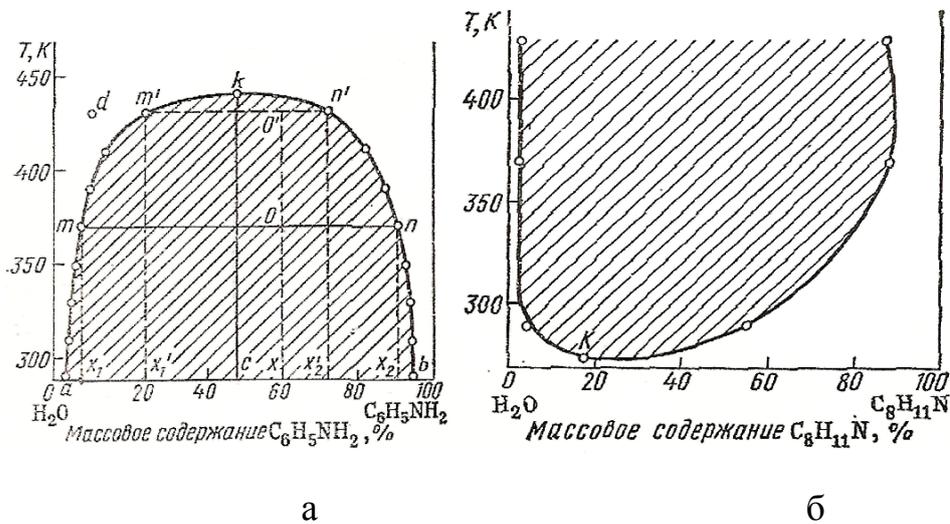


Рисунок 14 – диаграммы состояния "вода – анилин" с ВКТР (а) и "вода – 2,4,6,триметилапирдин" с НКТР (б), при  $p = \text{const}$

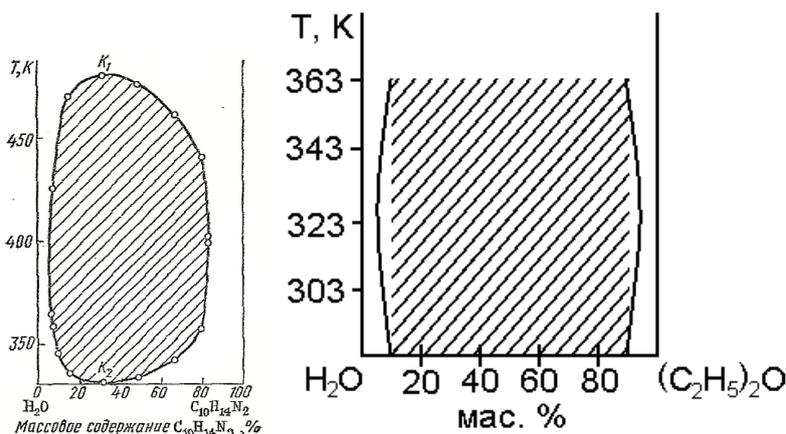


Рисунок 15 – диаграммы состояния "вода – никотин" с ВКТР и НКТР(а) и "вода – диэтиловый эфир", без КТР (б), при  $p = \text{const}$

**Отсутствие верхней или нижней  $T_{\text{ктр}}$  жидкостей** связано с тем, что один из компонентов сможет либо затвердеть, либо выкипеть, прежде чем будет достигнута критическая температура растворения.

Критическая температура растворения может изменяться при добавке к смеси других веществ. С помощью  $T_{\text{ктр}}$  анилина в нефти или нефтяных фракциях рассчитывают содержание в них ароматических углеводородов. Чем выше  $T_{\text{ктр}}$  (анилиновая точка), тем меньше содержание ароматических углеводородов в нефти или нефтяной фракции.

## 2. Задачи для самостоятельного решения

- Смесь гексан – гептан (1:1 моль) является совершенным раствором. При 75 °С давление паров  $P^{\circ}_{\text{C}_6} = 146$  и  $P^{\circ}_{\text{C}_7} = 49$  кПа. Найдите состав 1-й капли конденсата и последней капли жидкости в колбе после перегонки.
- Найдите состав паровой фазы над раствором бензол-н-гептан при 100 °С, если мольная доля гептана в растворе составляет 0,5. Давление насыщенных паров бензола и н-гептана соответственно равны 134 и 77,6 кПа.

3. В идеальной системе хлорбензол-бромбензол определить равновесный состав пара и раствора, кипящего при 410К и 101,3 кПа. Давление паров чистых компонентов при 410 К:  $P_{\text{хб}} = 115$  и  $P_{\text{бб}} = 60,6$  кПа.

4. Определить какой компонент и в каком количестве будет находиться в остатке после ректификации смеси, содержащей 15 моль В и 15 моль А.

5. Давление пара чистых бензола и толуола при 60 °С равны 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит при 60 °С раствор состоящий из 1 моля бензола и 2 молей толуола? Каков будет состав пара?

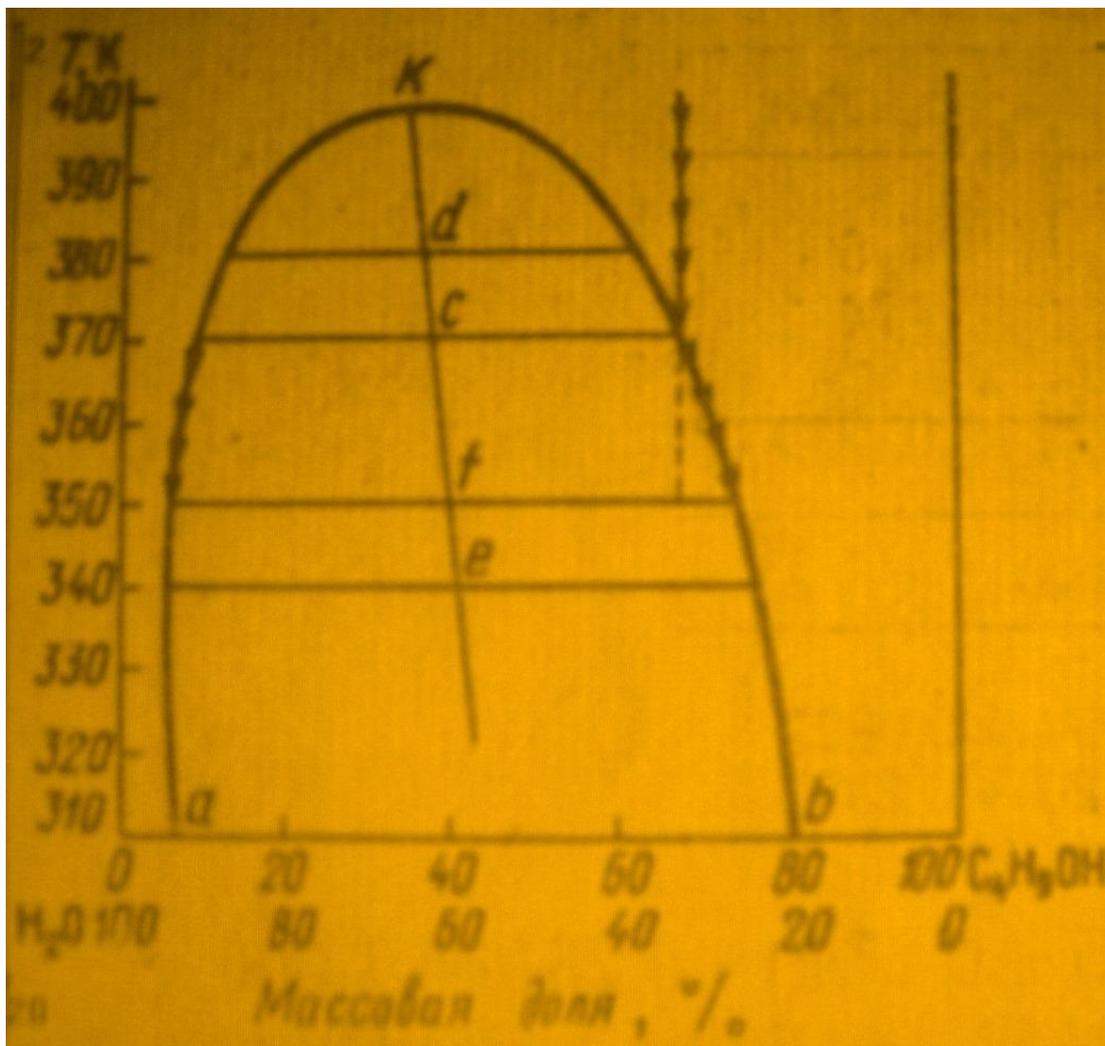
6. Для системы «бензол + толуол» вычислите значения температур начала кипения и начала конденсации в зависимости от мольной доли бензола в системе (в диапазоне от 0 до 1 с шагом 0,1) при давлении 101300 Па. По полученным значениям температуры постройте фазовую диаграмму для системы «бензол + толуол». Проведите анализ процесса нагревания системы с мольной долей бензола 60 %. С помощью фазовой диаграммы определите массу бензола и толуола в жидкой и паровой фазах, если 500 г смеси с мольной долей бензола 40 % нагреть до 371,7 К.

7. Определить количество водяного пара, необходимое для перегонки 140 кг бензола. При атмосферном давлении смесь кипит при  $T = 69,2^\circ\text{C}$ . Давление насыщенного пара бензола при этом составляет 535 мм.рт.ст., а воды – 225 мм.рт.ст. **Ответ:** 0,97 кг водяного пара.

8. Сравните расход водяного пара при перегонке двух углеводородов с молекулярными массами 100 г/моль и 200 г/моль и давлением их насыщенных паров соответственно 160 мм.рт.ст. и 20 мм.рт.ст.

**Ответ:** Для первого случая – 0,675 кг /1 кг углеводорода, для второго – 3,33 кг.

9. Определите массы воды и бутанола в растворах бутанола в воде и воды в бутаноле, если 1 кг системы с массовой долей бутанола 68% охладить до 350°С. Составы сосуществующих фаз определите по диаграмме фазового состояния, представленного на рисунке с помощью правила рычага.



**Ответ:**

Раствор бутанола в воде – 0,088 кг воды и 0,0053 кг бутанола.

Раствор воды в бутаноле – 0,2371 кг воды 0,6749 кг бутанола

### 3. Практическая часть

#### Лабораторная работа № 8

**Исследование равновесия «двухкомпонентный раствор – пар» для полностью смешивающихся жидкостей, не образующих азеотропных смесей**

#### Цель работы

Целью работы является построение диаграммы «температура кипения – состав» на основании опытных и расчетных данных..

### ***Приборы и реактивы***

1. Установка для атмосферной перегонки органических жидкостей (показана на рисунке 16).
2. Рефрактометр ИРФ-454Б2М.
3. Дихлорэтан ГОСТ 1942-86 изменение 1
4. Ацетон ГОСТ 2768-84

### ***Порядок выполнения работы***

Работа выполняется на установке, представленной на рисунке 16, состоящей из двугорлой колбы 1, установленной на колбонагревателе или над электроплиткой 2. В боковое горло колбы вставлен шприц 3 для отбора проб жидкой фазы. На верхнем горле колбы установлена насадка Вюрца 4, в верхнем отводе которой установлен термометр 5 (ртутный или электронный). Пары, проходя через насадку Вюрца 4, попадают в холодильник 6, где конденсируются и стекают через алонж 7 в приемник дистиллята 8. Отбор проб жидкой фазы и дистиллята производится в предварительно хорошо высушенные пронумерованные пробирки. Из двенадцати выдаваемых для работы пробирок шесть служат для отбора проб жидкой фазы и шесть для отбора проб дистиллята. Для перегонки в колбу 2 наливают 50 см<sup>3</sup> бинарной смеси. Состав раствора дается преподавателем, значения температуры кипения чистых компонентов находят по справочнику.

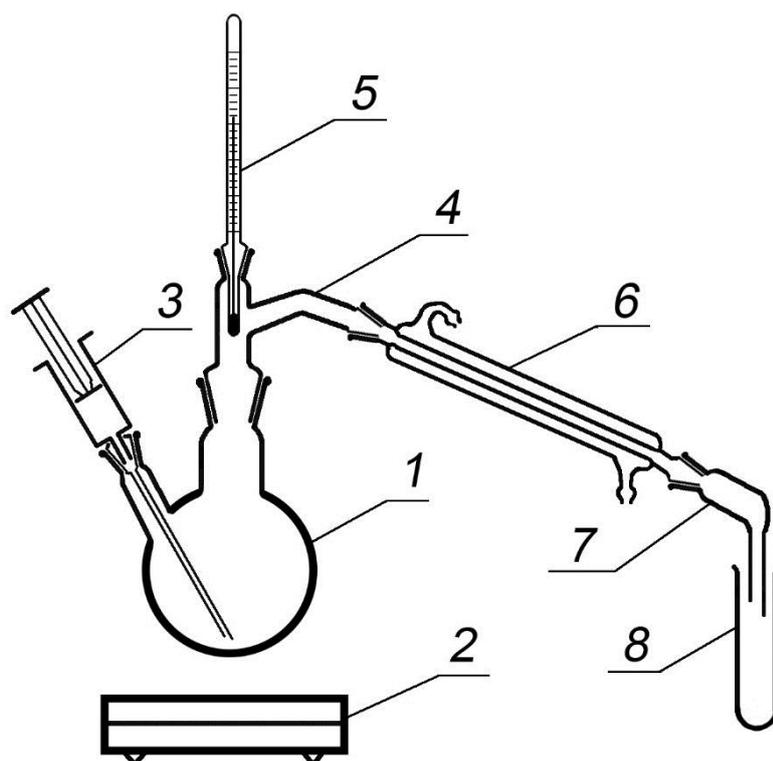


Рисунок 16 – установка для атмосферной перегонки органических жидкостей (1 – перегонная колба, 2 – колба нагреватель или электроплитка; 3 – шприц для отбора жидкой фазы; 4 – насадка Вюрца; 5 – термометр; 6 – холодильник, 7 – алонж; 8 – приемник для дистиллята)

После того, как раствор начинает кипеть, выжидают некоторое время ( $\approx 1-2$  минуты) для установления постоянной скорости отгона, при которой из холодильника выходит примерно по одной капле в секунду, и начинают отбор проб. Отбор жидкой фазы из колбы 1 осуществляют с помощью шприца 3. Пробы кипящего раствора и дистиллята, отобранные в один момент времени, собирают в пробирки с одинаковым номером. Одновременно отбирают по 0,3 мл жидкости в каждую из пробирок (примерно 15 капель). Следующие пробы отбирают после повышения температуры кипения на 2–3 градуса. В начале отбора каждой пробы отмечают и записывают температуру.

Содержание компонентов в отобранных пробах устанавливают по показателям преломления ( $n_D^{20}$ ), которые измеряются рефрактометром ИРФ-

454Б2М для D-линии натрия (584 нм). Для этого предварительно определяют показатели преломления ацетона, дихлорэтана и четырех растворов определенного состава, содержащих, например, 20, 40, 60 и 80 объемных процента ацетона (готовится по 1,0 мл каждой смеси). По этим данным строят калибровочный график (рисунок 17) в координатах «показатель преломления – состав смеси в объемных процентах».

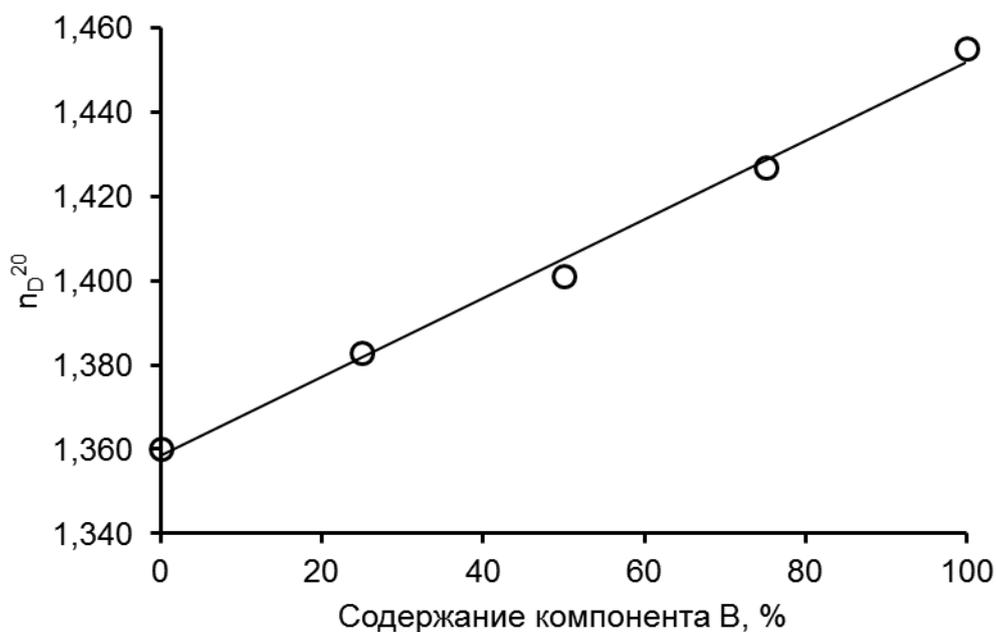


Рисунок 17 – калибровочный график зависимости показателя преломления смеси (A+B) от содержания компонента B

По полученному калибровочному графику определяют составы проб в объемных процентах. Результаты пересчитывают в мольные доли и заносят в таблицу 2.

Таблица 2 – состав паровой и жидкой фаз растворов ацетона и дихлорэтана

Температура отбора проб, °C	Жидкая фаза			Паровая фаза	
	$n_D^{20}$	Состав, %об.	Состав, мольная	$n_D^{20}$	Состав, %об.

			доля		

### ***Обработка результатов***

1. По данным таблицы 2 строят диаграмму «Температура кипения–состав», аналогичную представленной на рисунке 8. Состав выражают в мольных долях, а температуру – в градусах Цельсия.

2. Решая численно уравнения (1.3) и (1.4) при разных значениях мольной доли относительно температуры, рассчитывают температуры начала кипения и начала конденсации. Плотности компонентов раствора, а также коэффициенты уравнения Антуана берут из справочника.

### ***Выводы***

Для двухкомпонентной смеси ацетон–дихлорэтан (по указанию преподавателя могут использоваться и другие смеси) по расчетным и экспериментальным данным построена фазовая диаграмма «температура кипения – состав» при атмосферном давлении.

## Лабораторная работа № 9

### Исследование равновесия «раствор – пар» полностью смешивающихся жидкостей, образующих азеотропные смеси

**Цель работы:** построить диаграмму «температура кипения – состав» для полностью смешивающихся жидкостей, имеющих на диаграммах экстремальные точки.

#### Практическая часть

##### Приборы и реактивы

1. Установка для атмосферной перегонки органических жидкостей (рисунок 16).
2. Ацетон ГОСТ 2768-84
3. Хлороформ ТУ 2631-066-44493179-01 с изм. № 1, 2.
4. Рефрактометр ИРФ-454Б2М.

##### Порядок выполнения работы

Указанного типа диаграммы можно получить при помощи прибора, изображенного на рисунке 16.

Для изучения равновесия жидкость – пар предлагается бинарная смесь ацетон(А) – хлороформ(В).

1. В чистую сухую колбу заливают  $20 \text{ см}^3$  ацетона, колбу помещают в колбонагреватель. Включают колбонагреватель (перегрев смеси не должен иметь места) и как только жидкость закипит, замечают температуру кипения с точностью  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Дают прибору немного охладиться и вливают  $2 \text{ см}^3$  хлороформа. После этого смесь вновь подогревают до кипения, определяют температуру кипения и с помощью отводов 2 и 3 (желательно одновременно) отбирают пробы жидкой фазы и дистиллята в заранее приготовленные сухие пробирки.

3. Добавляя к жидкой смеси последовательно 4, 6, 10 см<sup>3</sup> хлороформа (обязательно после некоторого охлаждения смеси, определяют температуру кипения смесей и производят отбор проб жидкой и паровой (дистиллята) фаз.

4. Освободив прибор от жидкости (жидкость нельзя выливать в раковину, только в специальной сосуд для слива органических жидкостей), наливают в него 20 см<sup>3</sup> хлороформа и определяют его температуру кипения. Затем, последовательно добавляя к нему 2, 4, 5 см<sup>3</sup> ацетона, определяют температуру кипения смесей и производят отбор жидкой и паровой фаз.

5. Содержание компонентов в отобранных пробах устанавливают по их показателям преломления, которые измеряют на рефрактометре ИРФ-454Б2М для D – линии натрия. Для этого предварительно определяют показатели преломления чистых компонентов и четырех смесей определенного состава, например смесей, содержащих 20, 40, 60 и 80 объемных процентов ацетона (готовится по 1 мл смеси). По этим данным строят калибровочный график в координатах: «( $n_D^{20}$ ) – состав смеси в объемных процентах». По полученному калибровочному графику, зная показатели преломления индивидуальных ацетона и хлороформа и отобранных проб, определяют их составы в объемных процентах. Результаты заносят в таблице 3.

Таблица 3 – состав паровой и жидкой фаз смесей ацетона(А) и хлороформа(В)

Состав смеси	Температура отбора проб	Жидкая фаза		Паровая фаза	
		$n_D^{20}$	% объем	$n_D^{20}$	% объем
1. 20 см <sup>3</sup> А					
2. 20 см <sup>3</sup> А + 2 см <sup>3</sup> В (раствор 1)					
3. Раствор 1 + 4 см <sup>3</sup> В (раствор 2)					
4. Раствор 2 + 6 см <sup>3</sup> В (раствор 3)					
5. Раствор 3 + 10 см <sup>3</sup> В (раствор 4)					
6. 20 см <sup>3</sup> В					
7. 20 см <sup>3</sup> В + 2 см <sup>3</sup> А (раствор 5)					
8. Раствор 5 +					

4см <sup>3</sup> А (раствор 6)					
9. Раствор 6 + 5 см <sup>3</sup> А (раствор7)					

### Обработка полученных экспериментальных данных.

По данным таблицы3 строят диаграмму «температура кипения – состав».

Для защиты выполненной работы необходимо:

- а) По полученной диаграмме определить состав азеотропной смеси и ее температуру кипения;
- б) Сравнить найденную температуру кипения исследуемой азеотропной смеси и температуру из литературных источников. Найти относительную ошибку определения;
- в) На полученной диаграмме указать кривые пара и жидкости и области существования двухфазной системы в различных агрегатных состояниях;
- г) Для произвольной точки диаграммы в гетерогенной области определить составы пара и раствора, находящихся в равновесии, в соответствии с правилом рычага;
- д) Показать возможность или невозможность применения 1-го закона Коновалова.

### Лабораторная работа № 10

#### Изучение взаимной растворимости жидкостей (жидкости ограничено смешиваются друг с другом)

**Цель работы:** построить диаграмму взаимного растворения жидкостей друг в друге и определить критическую температуру растворимости.

#### Приборы и реактивы

1. Ампулы стеклянные пронумерованные, вместимостью 10см<sup>3</sup>.
2. Термостат.
3. Смеси (растворы) бинарной системы.

#### 4. Термометр с ценой деления 0,5 °С

### Порядок выполнения работы

Для выполнения работы необходимо иметь набор ампул с растворами определенного состава (бинарная система задается преподавателем), ампулы закрепляются в держателе, и держатель помещают в баню с силиконовым маслом. В держателе находится термометр. Проводят нагрев бани с постоянной скоростью 5-6°С/10 мин. Держатель периодически встряхивают, не вынимая из бани. Отмечают температуру, при которой смесь в каждой ампуле становится прозрачной (гомогенной).

После того как во всех ампулах достигнута гомогенизация, начинают медленно охлаждать баню, также отмечая температуру, при которой раствор в ампулах начинает мутнеть. Разница между температурами осветления и помутнения не должна превышать 1 °С. Опыт повторить два раза и рассчитать средние температуры. Результаты опытов занести в таблице 4

Таблица 4 – влияние состава жидкой бинарной смеси, ограниченно-растворимых жидкостей на температуру осветления и помутнения

Номер ампулы	Состав смеси, % масс.		Температура, °С					
			осветления			помутнения		
			$T_1$	$T_2$	$T_{cp}$	$T_1$	$T_2$	$T_{cp}$
1								
2								
3								
4								
5								
6								

### Обработка результатов

1. Построить диаграмму взаимной растворимости в координатах: «температура, °С – состав, %масс.», аналогичную диаграмме, представленной на рис.14 .

2. Вычислить критическую температуру по правилу прямолинейного диаметра ( правило В.Ф. Алексеева). Согласно ему, среднее арифметическое из состава равновесных фаз (слоев) является линейной функцией температуры  $T$ , то есть

$$X_1 + X_2 = K + CT$$

где  $X_1$  – содержание компонента  $A$  в первом слое;  $X_2$  – содержание компонента  $A$  во втором слое, при температуре  $T$ .

3. Зная составы равновесных слоев при нескольких температурах, можно определить коэффициенты линейного уравнения  $K$  и  $C$ , а затем вычислить  $T_{кр}$ , при которых  $X_1 = X_2$ .

4. Рассчитать соотношение фаз (слоев) для двух температур по указанию преподавателя, используя правило рычага.

#### **4. Контрольные вопросы по теоретической и практической части части**

1. Положительные и отрицательные отклонения от свойств идеальных растворов. Причина?

2. Напишите правило фаз Гиббса. В чем его физический смысл?

3. Каковы условия фазового равновесия? Выведите закон Рауля из условия равенства химических потенциалов.

4. На полученной диаграмме укажите кривые пара и жидкости и область сосуществования двух фаз. Напишите уравнение, связывающее составы пара и жидкости, находящихся в равновесии. Для произвольной точки диаграммы в гетерогенной области определите составы пара и раствора, находящихся в равновесии, в соответствии с правилом рычага.

5. Что такое жидкость предельного состава?

6. Принцип ректификации.

7. В чем суть перегонки с водяным паром.

8. Назовите типы кривых рассоления ограниченно растворимых жидкостей.
9. Критическая температура растворения ограниченно растворимых жидкостей.
10. Что такое анилиновая точка и ее практическое назначение?
11. Укажите на лабораторной установке точку измерения температуры кипения. Почему температура измеряется в одной точке? Почему температура измеряется именно в данной точке?
12. С какой скоростью проводилась перегонка раствора? Как изменился бы вид диаграммы равновесия «жидкость - пар» при увеличении скорости перегонки?
13. Что такое показатель преломления? Почему показатель преломления линейно зависит от состава раствора?

## 7. Фазовые равновесия в конденсированных системах. Термический анализ[2, 16, 149, 20]

В окружающей нас среде можно выделить гомогенные и гетерогенные системы. **Системой** называется часть окружающего пространства, отделённого от него поверхностью раздела. **Гомогенными** называются системы, внутри которых отсутствуют поверхности раздела[20].

**Гетерогенными** называются системы, внутри которых имеются отдельные её части, отделённые друг от друга поверхностью раздела (жидкая-газообразная, жидкая-жидкая, жидкая-твёрдая, твёрдая-твёрдая). Для гетерогенных систем вводится понятие **фазы**.

**Фазой** называется часть гетерогенной системы, отделённая поверхностью раздела от окружающей её среды и обладающая одинаковыми во всех точках физическими и термодинамическими свойствами, а также химическим составом.

По определению Гиббса (Джозайя Уиллард - амер. физико-химик), фаза отражается в виде агрегатного состояния части системы, не зависящая от её **формы и размера**, которая определяется набором **интенсивных параметров** ( $p$ ,  $T$ ). Например, наблюдаемое явление природы, когда идёт снег, представляет собой двухфазную систему, которая состоит из совокупности всех снежинок, распределённых в воздухе. Отдельными фазами являются сумма кусочков льда, плавающих в жидкой воде.

Совокупность фаз может содержать несколько веществ, химически не взаимодействующих друг с другом. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены в неизменном виде из системы и могут существовать вне её самостоятельно, в виде отдельной фазы, называют **составляющими веществами системы**. Примером являются чистые вещества: вода, соль, или другое какое-то вещество. Водный раствор хлорида калия состоит из двух составляющих веществ - кристаллов  $KCl$  и жидкой воды  $H_2O$ . Образовавшиеся в ре-

зультате процесса растворения ионы  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$  и  $OH^-$  не могут самостоятельно существовать вне раствора и не являются составляющими веществами системы.

Если между составляющими веществами **нет химического взаимодействия**, то независимо изменяемые составляющие вещества в системе называют **компонентами**. Например, чистый металл представляет собой однокомпонентную систему, сплав двух металлов и механическая смесь двух твёрдых веществ - двухкомпонентную систему. Таким образом, **при отсутствии химического взаимодействия число независимых компонентов и число составляющих веществ одинаково**.

**Равновесные состояния в гетерогенных системах**, в которых не протекают химические взаимодействия, а происходит только переход компонентов из одной фазы в другую или другие, называются **фазовыми равновесиями**.

Поведение одно-, двух- или многокомпонентных систем определяется с помощью **правила фаз Гиббса**, которое он вывел в 1876 году. **Правило фаз Гиббса или закон равновесия фаз** является математическим выражением условий фазового равновесия в системе. С помощью правила фаз Гиббса определяют **число управляющих переменных**, при изменении которых не меняется число фаз в системе. Правило фаз устанавливает связь между **числом степеней свободы ( $c$ )**, числом **независимых составляющих веществ** или числом компонентов ( $\kappa$ ), для случая отсутствия химического взаимодействия), числом фаз ( $\phi$ ) и числом внешних **интенсивных параметров ( $n$ )**, воздействующих на систему **произвольного состава**, которая находится в равновесии. Это правило представлено уравнением:

$$c = \kappa - \phi + n. \quad (1)$$

Если в системе протекают химические реакции, то число компонентов ( $\kappa$ ) равно разности между числом **независимых составляющих веществ ( $f$ )** и числом реакций ( $p$ ), то справедливо следующее соотношение:  $\kappa = f - p$ .

Двухкомпонентные конденсированные системы могут находиться одновременно под воздействием 4-х переменных: концентрация вещества А ( $x_A$ ), концентрация вещества В ( $x_B$ ), давление ( $p$ ), температура ( $T$ ).

Построение фазовой диаграммы для 4-х переменных (в четырёхмерном пространстве) невозможно выполнить. Поэтому, построение фазовых диаграмм двухкомпонентных систем проводят с использованием ряда допущений.

1. Построение объемных фазовых диаграмм состояния двухкомпонентных систем проводят с использованием 3-х переменных: концентрации вещества А ( $x_A$ ) или вещества В ( $x_B$ ), давления ( $p$ ) и температуры ( $T$ ). При этом допускают одну из мольных величин ( $x_A$ ) или ( $x_B$ ) **независимой переменной**, а вторую рассчитывают по разности, так как сумма мольных долей равна 1 ( $x_A + x_B = 1$  или 100 %). На оси абсцисс можно отобразить концентрацию одной **независимой переменной**  $x$ , выраженной в мольных ( $x_A, x_B$ ), массовых долях или процентах.

Например, на рисунке 1 приведено масштабирование состава на оси абсцисс по компоненту В.

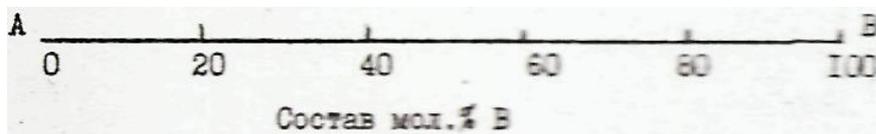


Рисунок 1 – Масштабирование состава компонента В на оси абсцисс

При использовании этого допущения фазовая диаграмма для 3-х переменных будет иметь объемное изображение (рисунок 2).

Для **пространственно построенной диаграммы** фазового состояния возможно существование тривариантной системы ( $c = 3$ ), при этом каждой фазе будет соответствовать трёхмерный объём пространства (рисунок 2).

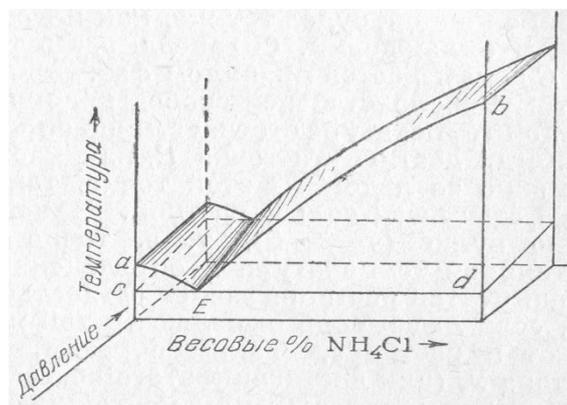


Рисунок 2 – Объемная диаграмма состояния двухкомпонентной системы

2. Построение плоских фазовых диаграмм проводят при условии, что давлением насыщенного пара над твёрдым раствором, в силу его небольшой величины, можно пренебречь (второе допущение -исключают переменную давления или температуру). При этом учитывают, что компоненты системы могут менять своё агрегатное состояние только при изменении температуры. Поскольку при построении плоских диаграмм состояния двухкомпонентных систем используется только один интенсивный параметр ( $T$ ), то правило фаз Гиббса аналитически представлено в такой форме:  $c = 2 - \phi + 1$ . Число степеней свободы ( $c$ ) может быть равно 0, 1, 2, а максимальное число фаз, одновременно находящихся в равновесии, может быть равно 3. Диаграммы фазового состояния для конденсированных систем, построенные в координатах «температура-состав» называют **диаграммами плавкости**.

Из всего многообразия диаграмм плавкости твёрдых тел выделяют пять типов систем.

**Первый тип.** Компоненты системы неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии, но не растворимы в твёрдом состоянии и не взаимодействуют друг с другом (простая эвтектика).

**Второй тип.** Компоненты системы неограниченно растворимы друг в друге в жидком и твёрдом состояниях (растворы).

**Третий тип.** Компоненты системы неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии, но ограничено растворимы в твёрдом состоянии (в твёрдом состоянии **из расплавов кристаллизуются твёрдые растворы**).

**Четвёртый тип.** Компоненты образуют устойчивые химические соединения в жидком и твёрдом состоянии, то есть они плавятся **конгруэнтно**.

**Пятый тип.** Компоненты образуют устойчивые химические соединения в твёрдом состоянии, которые неустойчивы в жидком состоянии, то есть они плавятся **инконгруэнтно**.

Общий вид диаграмм с **простой эвтектикой**, построенных в координатах «Температура – состав», представлен на рисунках. 3 и 4, и для них выделено 4 области, которые отражают соответствующие состояния системы.

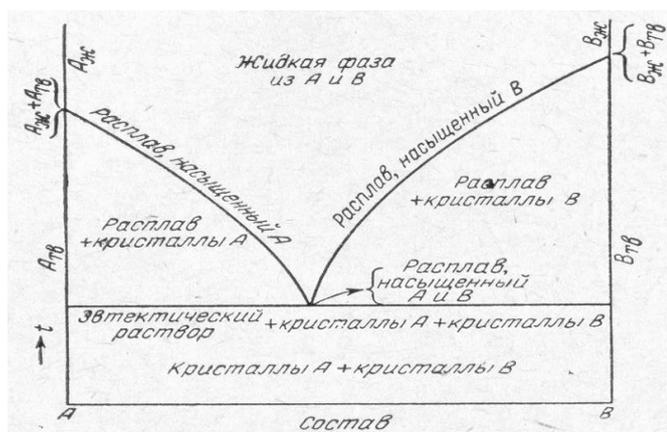


Рисунок 3 – плоская диаграмма состояния двухкомпонентной системы

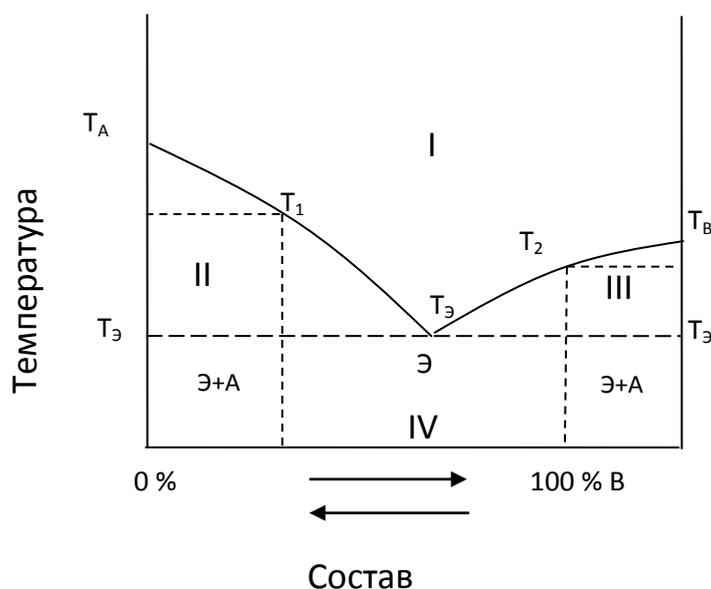


Рисунок 4 – Диаграмма плавкости с простой эвтектикой

Линии  $T_{AЭ}$  и  $T_{BЭ}$  от области **I** к областям **II** и **III** – линии начала равновесной кристаллизации веществ **A** и **B** из раствора от химического состава. Эти же линии от областей **II** и **III** к области **I** называются линиями плавления твёрдых тел или линиями ликвидуса (**liquidus** – от лат. – жидкий, текучий). В зависимости от типа раствора (идеальный, реальный) линии ликвидуса могут быть прямыми, выпуклыми, вогнутыми по отношению к оси абсцисс. Как правило, эти кривые нелинейного вида, так как при кристаллизации выделяется тепло, которое замедляет процесс кристаллизации. Линии ликвидуса отражают одновременное присутствие в равновесии жидкости и кристаллов. В области **II** присутствует расплав и кристаллы вещества **A** (рисунок 5а), а в области **III** – расплав и кристаллы вещества **B** (рисунок 5б), как показано на рисунке 5.

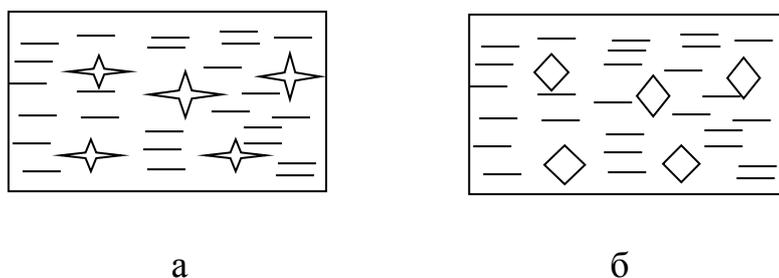


Рис. 5– Фазовые составы системы в областях **II** (а) и **III** (б):

– расплав, – кристаллы вещества **A**, – кристаллы вещества **B**

По правилу фаз Гиббса число степеней свободы в этих областях равно:  $c = 2 - 2 + 1 = 1$ . В этих областях система **моновариантна**. Моновариантное состояние системы означает, что если задана температура  $T_1$  или  $T_2$ , то состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с кристаллами веществ **A** или **B**, является уже строго определённым.

Температура, соответствующая точке Э ( $T_Э$ ), определяет условие образования **эвтектики** (eutēktos – от греч. – легко плавящийся).

Эвтектическая точка Э определяет существование 3-х фаз: расплава и кристаллов веществ **A** и **B**. По правилу фаз Гиббса число степеней свободы в точке Э равно нулю ( $c = 2 - 3 + 1 = 0$ ), что означает, что в точке Э наблюдается **инва-**

**риантное** равновесие трёх фаз. Следовательно, в точке эвтектики нельзя менять ни одну переменную, не нарушая 3-х фазового состояния системы. **Эвтектика** представляет собою смесь **одинаковых по размеру** (расстояния между атомами порядка  $10^{-10}$  м), но **разных по форме и составу** кристаллов **А** и **В**, как показано на рисунке 6.

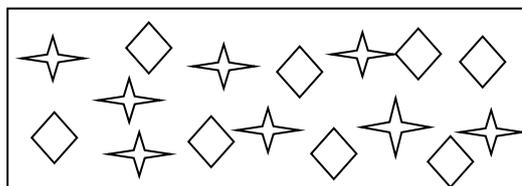


Рисунок 6— Эвтектическая смесь двух веществ А и В, кристаллы наноразмеров

Согласно закону фазового равновесия Гиббса кристаллизация эвтектики из раствора (расплава) должна происходить при **постоянной температуре** и соотношение масс кристаллов А и В в выпавшей эвтектике должно быть таким же, как и массовое содержание А и В в расплаве эвтектического состава. Если через точку эвтектики **Е** провести прямую **|| оси ординат**, то эта линия называется **изоплёткой (isoplethes** – греч. – равный по численности какой-либо физической величины). **Изоплётка** – линия постоянного состава, отображающая **функцию двух переменных Т и х**. В связи с тем, что кристаллы А и В при кристаллизации выпадают **одновременно**, у них нет условий для роста, твёрдая эвтектика имеет **мелкокристаллическое состояние**.

На рис. 3–4 горизонтальные линии (**изотермы**) параллельные оси абсцисс на фазовых диаграммах называются **коннодой** или **инодой**. **Изотерма**, проведённая через точку эвтектики Э (при  $T = T_Э$ ) называется эвтектической прямой или **линией солидуса (solidus** – от лат. – плотный, прочный).

Кривая **солидуса** (кривая затвердевания расплава) определяет температуру окончания процесса затвердевания жидких расплавов. Система в состоянии солидуса сложена только твёрдыми фазами. В плане формы частиц и их размера, система ниже линии солидуса **неоднородна**. Влево и вправо от точки эвтектики наблюдается увеличение размеров **кристаллов**, вплоть до **крупных**: влево –

эвтектика и смесь крупных кристаллов ( $\text{Э}+\text{А}$ ), вправо – эвтектика и смесь крупных кристаллов ( $\text{Э}+\text{В}$ ). Для этих областей система содержит механическую смесь крупных и мелких кристаллов веществ А и В, как показано на рис. 4–5. В этой области система проявляет одну степень свободы ( $\kappa = 2$ ;  $\phi = 2$ ;  $c = 2 - 2 + 1 = 1$ ) и она **моновариантна**. По мере уменьшения температуры, продолжается рост твёрдых фаз. Состав твёрдой фазы не меняется в каждой точке.

В области **IV** система гетерогенна. Образование в твёрдом состоянии **гетерогенных систем** объясняется следующими причинами [19, стр.264-273]

**1.** В твёрдом состоянии вещества могут иметь разный **тип кристаллических решёток**. Например, **В жидком состоянии** NaCl и H<sub>2</sub>O – образуют раствор:

NaCl и H<sub>2</sub>O = Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O. Ионы Na<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O при взаимодействии образует тетраэдры, а ионы Cl<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → октаэдры[2].

В твёрдом состоянии NaCl и H<sub>2</sub>O (или NH<sub>4</sub>Cl и H<sub>2</sub>O и др.), образуют разные типы кристаллических решёток или структур, как показано на рисунке 7.

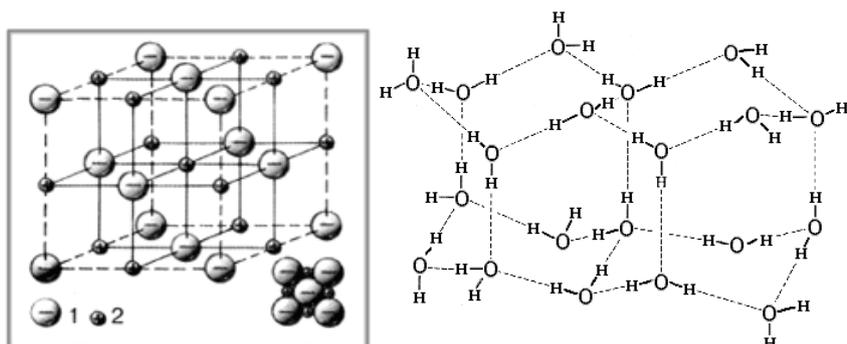


Рисунок 7 – Кубическая кристаллическая структура NaCl: 1 – хлорид-ион Cl<sup>-</sup>; 2 – катион натрия Na<sup>+</sup>; решётка кристаллов льда из молекул воды (H<sub>2</sub>O) – тетраэдры

**2.** В твёрдом состоянии у веществ может быть и одинаковый тип решётки, но размеры радиусов частиц решётки различны. Например, у хлористого натрия расстояние между соседними ионами равно  $2,81 \cdot 10^{-10}$  м, у хлористого серебра  $2,77 \cdot 10^{-10}$  м, у йодистого калия  $3,54 \cdot 10^{-10}$  м. Если разница радиусов  $r \geq 10\%$ , то вещества не могут образовывать твёрдого раствора, а образуют гетерогенную смесь. Например, у веществ в твёрдом состоянии LiCl и KCl тип решётки оди-

наковый, а радиусы ионов  $\text{Li}^+$  (0,68 Е) и  $\text{K}^+$  (1,33Е) имеют разницу в 45 %. В силу разного размера радиусов они не могут формировать единый твёрдый раствор.

Гетерогенные смеси наблюдаются для веществ и с **молекулярной кристаллической решеткой**, к которым относятся органические вещества: нафталин, глюкоза, сахар и др., а также и для **аморфных соединений**: о-, м-, п-ксилолы, парафины состава  $\text{C}_{17}$ – $\text{C}_{42}$  и др. Смеси многих металлов в твёрдом состоянии дают гетерогенные смеси, а некоторые, например Ag и Au – могут давать молекулярные сплавы[16].

Для **эвтектических** смесей выделяют **два понятия**.

1. **Эвтектическая температура** – температура кристаллизации эвтектики.

2. **Эвтектический состав** – состав в точке эвтектики.

Эвтектические смеси бинарных систем в зависимости от состава в точке **эвтектики** имеют самую низкую **температуру плавления**.

Например, смесь олова и свинца (припой) – сплав, содержащий 67 масс. % Sn ( $T_{\text{пл}} = 231,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и 33 масс. % Pb ( $T_{\text{пл}} = 327,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) имеет  $T_{\text{пл}} = 183,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Раствор NaCl в  $\text{H}_2\text{O}$  с массовым содержанием 23 % NaCl ( $T_{\text{пл}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и 77 %  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{пл}} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) имеет  $T_{\text{пл}} = -21,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Подобного типа диаграммы можно построить **методом термического анализа**. Для построения фазовых диаграмм состояния по экспериментальным данным необходимо определить температуры плавления чистых веществ и смесей данных компонентов всех возможных составов. Наиболее распространённым методом определения температур плавления смесей является метод термического анализа, основанный на **изучении скорости охлаждения расплавов**. Кривые, отображающие зависимость температуры системы от времени её охлаждения, называются **кривыми охлаждения**. Строятся они в координатах «Температура – время». Изменения температуры через определенные условные промежутки времени фиксируются при помощи термодатчика (для систем, образованных из компонентов с низкой температурой плавления) или при помо-

щи **термопары**, которая предварительно калибруется.

По точкам перегибов на этих кривых, вызванным тепловым эффектом превращений, определяют температуры фазовых превращений. При построении кривых охлаждения выполняются принципы **непрерывности и соответствия**, введённые в химию Н.С. Курнаковым.

Согласно **принципу непрерывности** при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы ( $T$  и  $x$ ), свойства её отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или тип фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы **изменяются скачком**.

Согласно **принципу соответствия** каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме **определённый геометрический образ**.

В методе кривых охлаждения используется тот факт, что вначале в исследуемой системе происходит только процесс охлаждения гомогенного расплава, и температура уменьшается с постоянной скоростью. Появление же кристаллов в расплаве сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется или временно прекращается, в зависимости от состава исследуемой смеси и на кривых «Температура – время» появляется излом. Излом указывает на начало фазового превращения.

Если медленно охлаждать чистое расплавленное вещество, то его кристаллизация вызовет температурную остановку, так как выделяющаяся скрытая теплота кристаллизации будет компенсировать отвод теплоты в окружающую среду. Поэтому на кривых охлаждения чистых веществ появляется горизонтальный участок. На рисунке 8 сокращённо представлено построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения исследуемой системы (рисунок 8а). Экспериментально снимают около 10 кривых.

При исследовании этой диаграммы **определяют кривые охлаждения** и расплавов различного состава (кривые 2, 3, 4), которые показывают **плавное**

**изменение температуры со временем.**

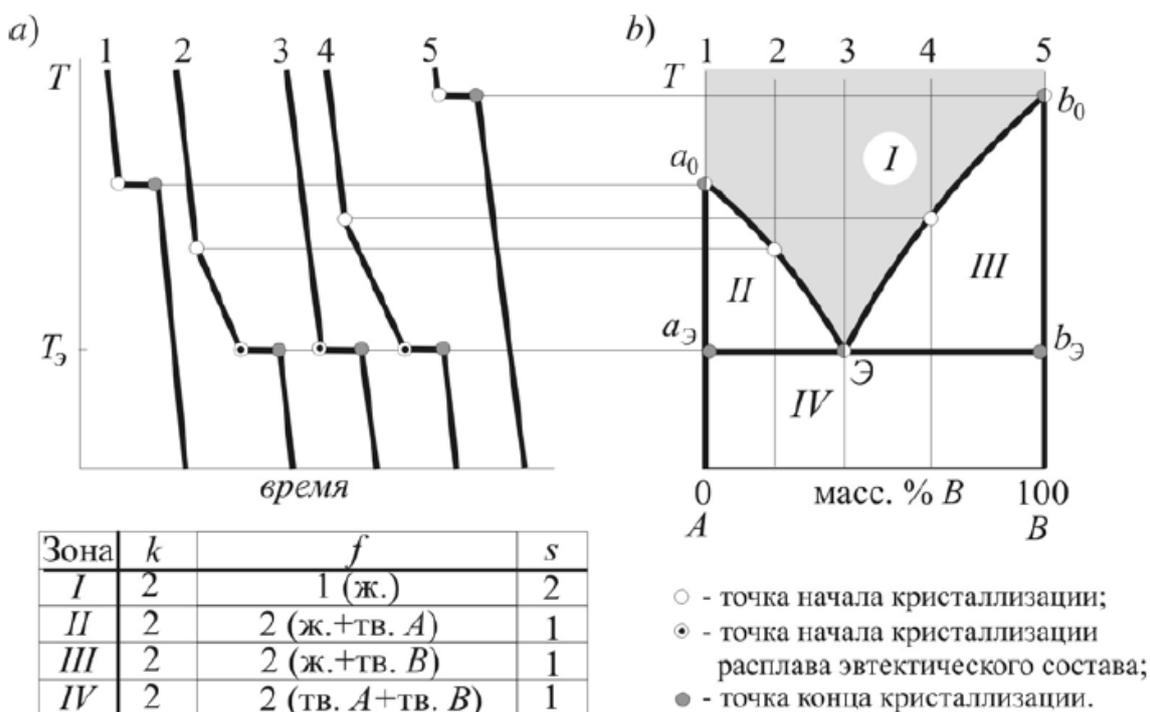


Рисунок 8 – экспериментальные зависимости для построения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы по кривым охлаждения

Кривые 1 и 5 описывают процессы охлаждения чистых компонентов А и В. Состав жидкой фазы при кристаллизации чистого вещества не изменяется, поэтому температура кристаллизации постоянна и эти кривые имеют **горизонтальные участки при температурах плавления** (рисунок 8а, кривые 1 и 5). Размер горизонтального участка на кривой охлаждения, то есть длительность температурной остановки, **зависит от количества вещества** и от **скорости охлаждения системы** (скорости отвода теплоты).

**Расплав эвтектического состава** (кривая 3) кристаллизуется при постоянной температуре, дает подобно чистым компонентам плавную кривую охлаждения с горизонтальным участком только при эвтектической температуре ( $T_Э$ ). Кривые **охлаждения расплавов** (растворов) обладают **более сложной** формой, например, они могут обладать **выпуклостью** (рисунок 8, кривые 2, 5), что определяется типом жидкого расплава. Рассмотрим охлаждение расплава с

определенным содержанием компонента **В** (кривую 2), которой соответствует точке (○) на линии ликвидуса. До температуры, отвечающей точке (○), падение температуры протекает **равномерно**. В точке (○) начинается образование кристаллов лишь одного компонента. Оно сопровождающееся **выделением теплоты**, которое замедляет **изменение температуры** системы и, следовательно, **уменьшает наклон кривой**, не приводя к **образованию горизонтальной площадки**. Обычно это выпуклый участок кривой. При достижении **эвтектической температуры** (точка Э на рисунке 8б) образуется горизонтальная площадка, так как **кристаллизуются одновременно оба компонента** расплава и температура **остаётся постоянной**. В момент исчезновения последней капли жидкости (точка Э на рисунке 8б) температура вновь начинает понижаться, так как с этого момента потеря теплоты в окружающую среду уже ничем не компенсируется. Дальнейшее понижение температуры протекает плавно до достижения температуры какого-нибудь другого фазового превращения. Подобный вид имеют кривые охлаждения расплавов другого состава (рисунок 8а, кривая 4).

Способ построения диаграммы плавкости представлен на рисунок 8б. На основании экспериментально полученной серии кривых охлаждения строят диаграмму плавкости исследуемой системы, откладывая по оси ординат температуры плавления чистых веществ и их смесей, а по оси абсцисс – состав в массовых процентах содержания одного из компонентов, например **В**. В точке А содержание компонента В (рисунок 8б) соответствуют 0 %.

## **2. Задачи для самостоятельного решения**

### **Задача №1**

1. Напишите полное название диаграммы (рисунок 9).
2. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии в системах, обозначенных точками 1,2,3,4?
3. Чему равно число степеней свободы систем, обозначенных точками 1,2,3,4?

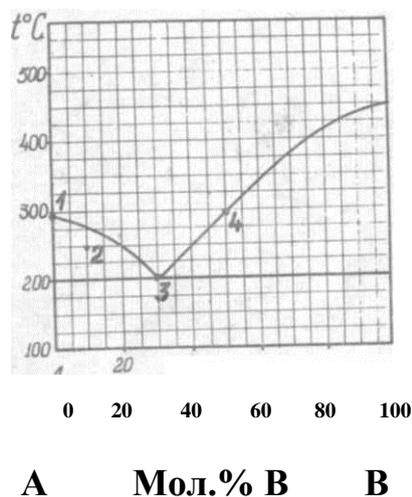


Рисунок 9 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой

4. При какой температуре начнется и при какой закончится плавление системы, содержащей 90% А?

5. Какое минимальное количество какого компонента следует добавить к 500 г системы, содержащей 80% ( мольн.) В, при 250° для того, чтобы вся система полностью перешла в жидкое состояние при неизменной температуре?  $M_A = 100$ ;  $M_B = 120$ . **Ответ:** А. добавить 40%(мол.)А; Б. добавить 431 г А; В. добавить 38,2%(вес.)А; Г. добавить 429 г.В.

6. Определите, сколько и какого компонента выделится в твердом состоянии в процессе охлаждения 500 г смеси, содержащей 80% ( мольн.) В, от 400° до 250°. **Ответ:** А. 345 г.В; Б. 205г.В; В, 188 г В; Г.246 г.В

7.Покажите на диаграмме стрелками изменение составов фаз при охлаждении системы, содержащей 80% ( мольн.) В, от 500° до 100°. Нарисуйте схематически на полях диаграммы кривую охлаждения для этой системы в данном температурном интервале.

### Задача №2

1. Напишите полное название диаграммы (рисунок 10).
2. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии в системах, обозначенных точками 1,2,3,4?

3. Чему равно число степеней свободы систем, обозначенных точками 1,2,3,4?

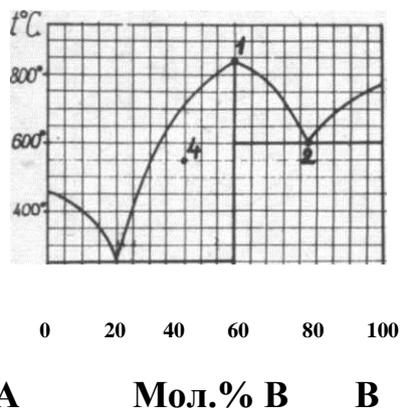


Рисунок 10 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

4. Укажите температуры начала и конца плавления систем, содержащих а) 55% В; б) 50% В; в) 60% В.
5. Какие фазы и какого состава находятся в равновесии в системе, содержащей 40% (вес.) В, при 550° и каково их количество в граммах, если общий вес системы равен 250 г?
6. Какое минимальное число молей и какого компонента надо прибавить к указанной в пункте 5 смеси, чтобы вся твердая фаза расплавилась без изменения температуры?  $M_A = 10$ ,  $M_B = 20$ . **Ответ:**  
 А. 4 кг А; Б. 1,5 кг В; В. 15 кг А; Г. 0,4 кг В
7. Покажите на диаграмме стрелками изменение составов фаз при нагревании системы, содержащей 55%(вес.) В, от 100° до 900°. Нарисуйте схематически на полях диаграммы кривую нагревания для этой системы в данном температурном интервале.

## **Лабораторная работа № 11(вариант 1)**

**Исследование равновесия «жидкость - твердое вещество» для двухкомпонентной системы (с одной эвтектикой, без твердых растворов и химических соединений)**

### **Цель работы**

Методом термического анализа построить на плоскости и исследовать диаграмму состояния плавкости системы нафталин-дифениламин.

### **Задачи**

- Построить кривые охлаждения чистых веществ нафталина и дифениламина и их смесей различных составов;
- провести анализ кривых охлаждения и определить по ним температуры фазовых переходов;
- по полученным данным построить фазовую диаграмму состояния системы нафталин-дифениламин;
- провести полный анализ диаграммы с помощью правила фаз Гиббса: определить фазовый состав и установить вариантность для областей, линий и точек на диаграмме состояния, определить температуру, при которой достигается равновесие между тремя фазами.

### **Приборы и реактивы**

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» представлен в следующей комплектации:

- центральный контроллер;
- модуль «Термический анализ» (рисунок 11).

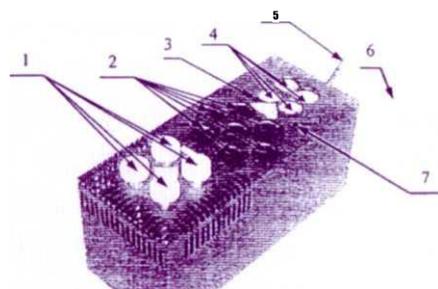


Рисунок 11 – Внешний вид и наименования частей модуля «Термический анализ»:

1 – гнезда для ампул измерительного блока; 2 – гнезда для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте; 3 –светодиод индикации включения нагревателя; 4 – гнезда для ампул нагревательного блока; 5 – сетевой кабель; 6 – кабель связи с контроллером; 7 –светодиод индикации блока контроллера

2. Герметические алюминиевые ампулы с нафталином, дифениламином и их смесями различного состава – 11 шт.

При выполнении лабораторной работы по построению диаграммы состояния плавкости системы нафталин-дифениламин предстоит работа с системами, в которых нет химических взаимодействий.

Нафталин (ароматический углеводород) – легкоплавкое, твёрдое вещество, имеет молекулярную кристаллическую решётку, по форме представляет собой бесцветные пластинчатые кристаллы с характерным запахом. Он летуч, возгоняется при 80,29 °С (процесс сублимации), имеет  $T_{пл} = 80,3$  °С,  $T_{кип} = 218$  °С, плотность 1,1517 г/см<sup>3</sup> (при 15 °С), плохо растворим в воде и хорошо – в большинстве органических растворителях, перегоняется с водяным паром.

Дифениламин (ароматический амин) имеет бесцветные, темнеющие на свету кристаллы со слабым характерным запахом,  $T_{пл} = 54$  °С,  $T_{кип} = 302$  °С. Дифениламин нерастворим в воде, но растворим в большинстве органических растворителях.

Нафталин и дифениламин в жидком состоянии хорошо растворимы друг в

друге, поэтому они образуют гомогенный раствор. В твёрдом состоянии эти вещества образуют гетерогенную смесь в силу различного типа кристаллических решёток. Решётки дифениламина ( $C_6H_5NHC_6H_5$ ) и нафталина ( $C_{10}H_8$ ) состоят из большого числа молекулярных групп, расстояния между атомами в которых соизмеримы, порядка  $10^{-10}$  м. Однако, нафталин имеет молекулярную кристаллическую решётку, а у дифениламина кристаллы со слабо разрешённой структурой, близкой к аморфной[20].

Ампулы, содержащие нафталин, дифениламин и их смеси, помещены в модуль «Термический анализ» и имеют маркировку от 0 до 10, содержание компонентов в которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – маркировка ампул и содержание в них компонентов

Маркировка ампул	Содержание нафталина, масс. %	Содержание дифениламина, масс. %
0	100	0
1	90	10
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	50	50
6	40	60
7	30	70
8	20	80
9	10	90
10	0	100

### Порядок выполнения работы

1. Включите блок нагрева и поместите ампулы с маркировкой **0, 1, 2, 3** в каналы нагревательного блока; далее по значению каналов **5** и **6** следите за температурой нагрева (см. рисунок 9).

2. Включите контроллер и компьютер, запустите программу управления учебно-лабораторным комплексом «Химия» - **elsms2.exe**.

В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» выберите вариант работы модуля «Термический анализ» - «Работа с контроллером» (рисунок 12), загрузите в рабочий режим этот модуль и нажмите кнопку «Вход».

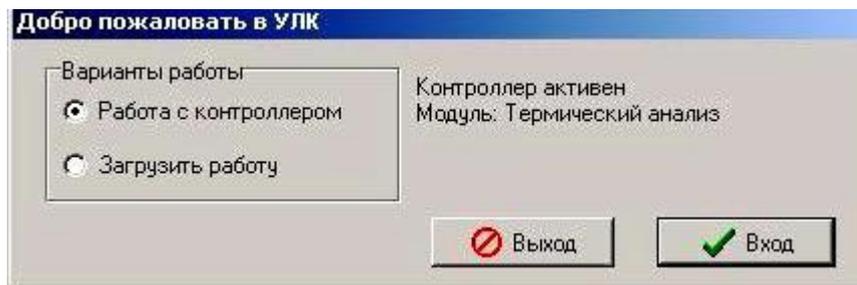


Рисунок 12 – окно выбора варианта работы

На экране монитора появится окно «Система управления учебно-лабораторным комплексом». Основные элементы управления программой представлены на рисунке 11. С помощью верхнего ряда кнопок осуществляют вызов (слева направо): калькулятора, информации о приложении, начала новой лабораторной работы, сохранения текущей лабораторной работы, завершения работы приложения.

Ниже расположена панель управления закладками (рисунок 13): Банки данных, Управление, Графики, Результат, Отчет, Журнал.

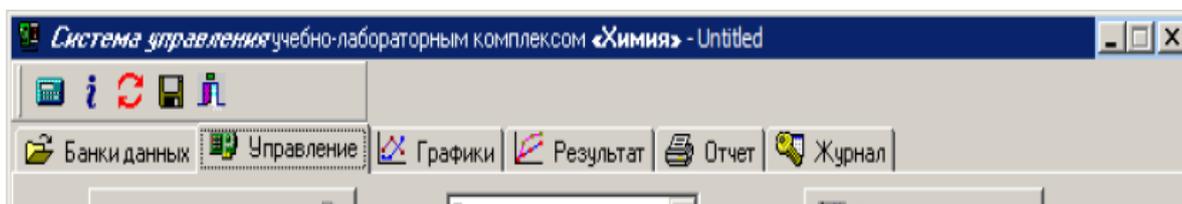


Рисунок 13– основные элементы управления

3. Очистите память модуля «Термический анализ» от предыдущих экспериментов нажатием кнопки «Обновить», расположенной на панели управления (рисунок 12).

Соотношение между измерительными каналами и датчиками происходит автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. В

нашем случае необходимо включить все шесть термодатчиков, как показано на рисунок12.

4. Установка температуры нагревателя (120 °С), его включение и включение вентилятора модуля производится в группе элементов «**Исполнительные устройства**». После этого необходимо настроить параметры измерения. Для этого в группе элементов «**Параметры измерений**» устанавливаем пункт «**Автоматический режим**» и указываем интервал между измерениями в соответствующем поле. Число измерений рекомендуется указать - 100.

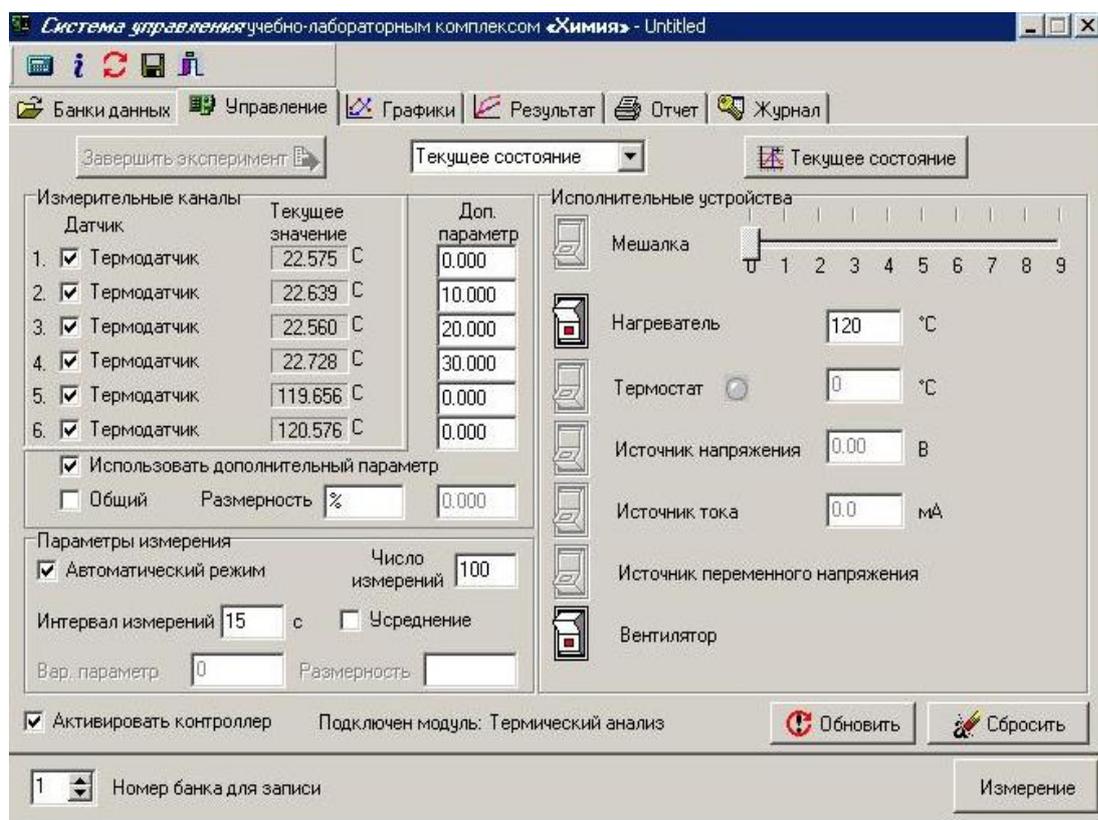


Рисунок 14 – панель управления

5. Правильно настройте параметры измерения в окне «**Система управления учебно-лабораторным комплексом**»:

- включите все термодатчики - вкл. —> «v»;
- активируйте контроллер - вкл. —♦ 2v2;
- установите температуру нагрева для первых 4-х (0-3) ампул 100-120 °С;

- установите число измерений - 100;
- установите интервал измерения - 10-15 с;
- отметьте использование дополнительного параметра - «v»;
- задайте дополнительный параметр -  $2v^2$  и введите состав второго компонента для измеряемых ампул;
- установите размерность – %;
- установите № банка для записи данных эксперимента.

**Проверьте правильность заполнения** данных в окне «Система управления учебно-лабораторным комплексом», образец приведён ниже.

**Внимание!** При редактировании последнего параметра необходимо подтвердить окончание редактирования нажатием клавиши «**Enter**» на клавиатуре компьютера.

6. Следите за температурой нагрева ампул. Контролируйте температуру в ампулах во время нагрева, следя за показаниями термодатчиков на 5-м и 6-м измерительных каналах, которые размещены в гнездах нагревательного блока (рисунок 9). Ампулы с маркировкой **0** и **1, 2** требуют нагрева до температуры 100-120 °С; **3, 4, 5** до 80-100 °С; остальные ампулы (**6, 7, 8, 9, 10**) до температуры 70-80 °С.

7. Измерения можно начинать, когда температура в ампулах нагревательного блока приблизится к требуемой. Нагретые ампулы переставьте в гнезда измерительного блока (1, рисунок 9). Выполните запуск измерений нажатием кнопки «**Измерение**». При этом на экране появится окно состояния измерения - «**Обмен данными с контроллером**» (рисунок 13), где будут отображаться результаты текущих измерений для 4-х термодатчиков в автономном режиме через фиксированные промежутки времени, в зависимости от заданного вами интервала измерения в 10, 15, 20 или 30 с.

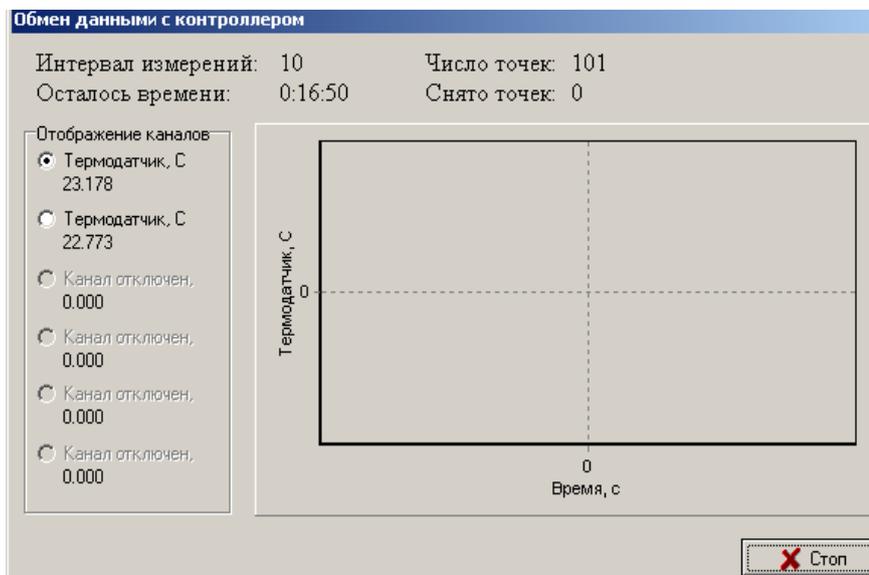


Рисунок 15 – окно обмена данными с контроллером

В ходе проведения работы кривые охлаждения одновременно строятся для нескольких ампул. Поэтому для каждой ампулы указывается ее состав. Для этого в группе элементов **«Дополнительный параметр»** необходимо установить пункт **«Использовать дополнительный параметр»**, убрать «галочку» в поле **«Общий»** и в соответствующих полях **«Дополнительный параметр»** для каждого канала указать процентную концентрацию дифениламина в ампуле. Размерность указывается в поле **«Размерность»**. (Размерность необходимо указывать только один раз. При редактировании последнего значения параметра необходимо подтвердить окончание редактирования нажатием клавиши **«Enter»** на клавиатуре компьютера).

В ходе проведения измерений в окне будет отображаться одна кривая охлаждения в одной из ампул. Переключая каналы в группе элементов **«Отображение каналов»** вы сможете проводить наблюдения за текущей температурой любого из 4-х термодатчиков и построением кривой охлаждения в каждой из 4-х измеряемых ампул. Например, ниже приведена динамика построения кривой охлаждения для ампулы с маркировкой «0» в зависимости от времени и от числа снятых датчиком точек (рисунок 16).

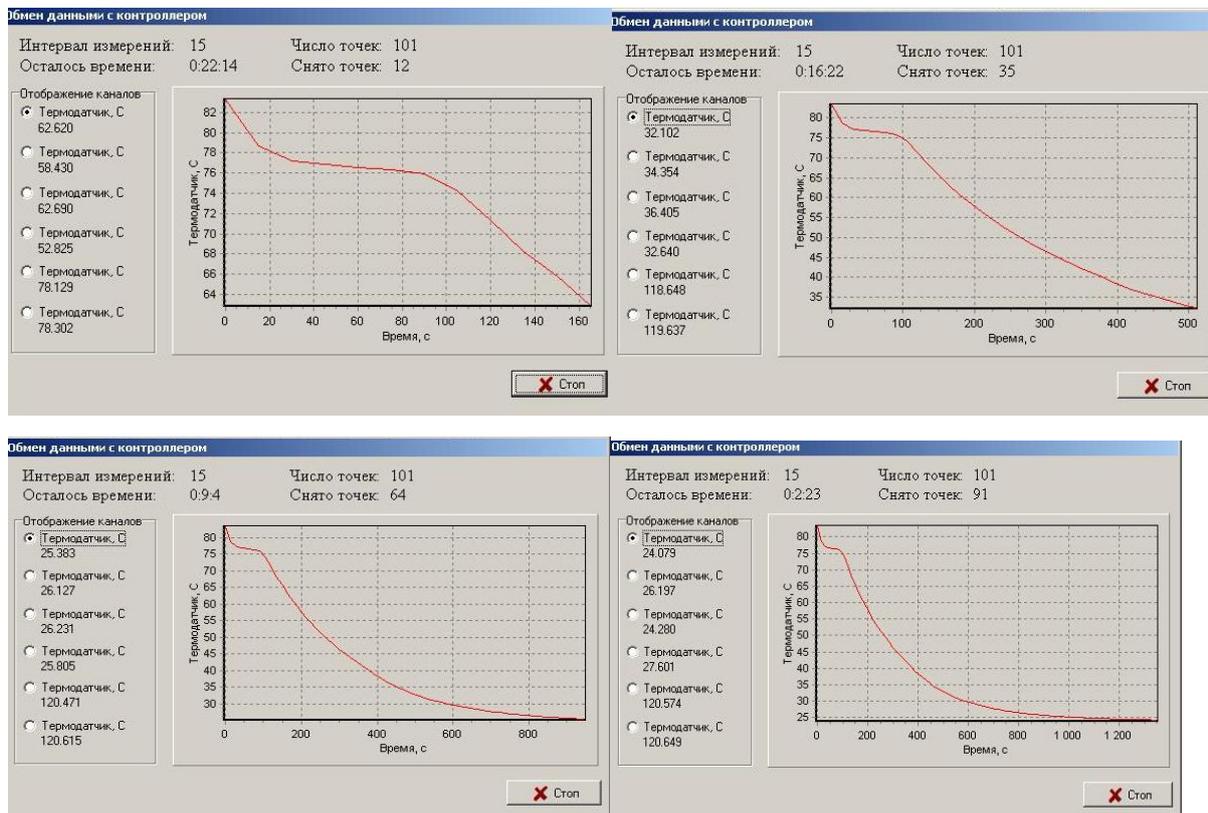


Рисунок 16 – динамика построения кривой охлаждения для ампулы с маркировкой "0"

Когда температура в ампулах приблизится к требуемой, можно начинать измерения. Нагретые ампулы переставляем в измерительный блок и производим запуск измерений нажатием кнопки «Измерение». Появится окно состояния измерения - «Обмен данными с контроллером», где будут отображаться результаты текущих измерений.

8. Для окончания измерений в окне меню «Обмен данными с контроллером» нажмите кнопку «Стоп». Полученные результаты сохранятся в памяти компьютера в заданном вами номере банка. Контроллер позволяет хранить в памяти экспериментальные данные 8 опытов (банки № 0-7). После окончания измерений номер банка автоматически увеличивается на единицу.

9. После окончания проведения первого эксперимента с ампулами 0, 1, 2, 3 продолжите работу с очередными ампулами: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Нажатие кнопки «Стоп» приведёт к автоматическому переходу в меню «Управление» меню «Система управления учебно-лабораторным комплексом». Нажмите клавишу «Те-

кущее состояние» издайте параметры измерения для последующих экспериментов, начиная с п. 2.

10. По окончании опытов вы сможете просмотреть экспериментальные данные, полученные вами, то есть значения температуры в ампулах от начального момента до конечного через заданный интервал времени. Все полученные экспериментальные данные хранятся в банках контроллера. Для этого выполните переключение на закладку «Банка данных» главного меню. Закладка «Банка данных» имеет вид, представленный на рисунок 15. На панели «Выбор банка» выберите номер банка, который нужно загрузить и отметьте его галочкой «v». При этом будет отображен и номер эксперимента. На панелях «Параметры измерения» и «Каналы» будет отображена информация о банке. Для загрузки информации из банка необходимо нажать клавишу «Загрузить банки» (рисунок 17).

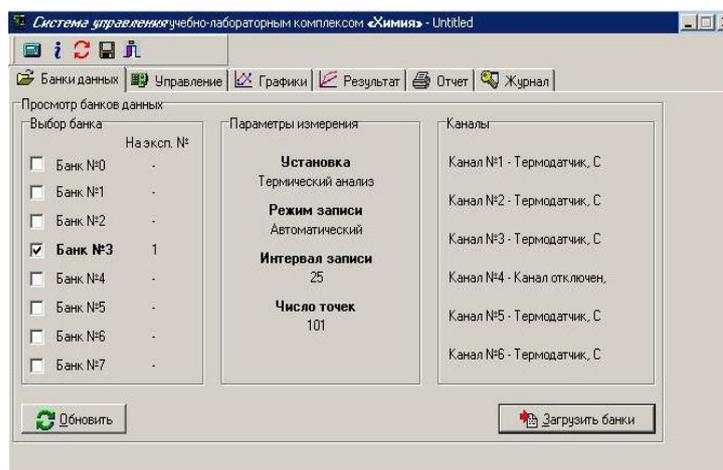


Рисунок 17 – банки данных модуля «Термический анализ»

11. При переключении на закладку «Банки данных» на экране появится диалоговое окно обмена данными с контроллером (рисунок 18).

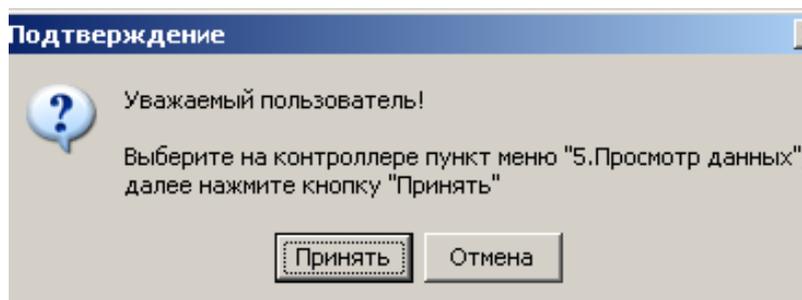


Рисунок 18 – диалоговое окно просмотра банка данных

Необходимо чётко следовать инструкциям данного окна и нажать клавишу **«Принять»**, в противном случае могут быть неверно определены количества точек в «Банке данных» на контроллере.

При необходимости для обновления информации о загруженных банках данных нажмите клавишу **«Обновить»** и на экране опять появится диалоговое окно просмотра банка данных (рисунок 15).

12. Полученные результаты хранятся в памяти компьютера. Для построения экспериментальных кривых охлаждения в графическом виде нажмите клавишу закладки **«Графики»**, и вы перейдёте в это окно меню (рисунок 19). С помощью кнопок **1** можно **управлять масштабом**, увеличивать или уменьшать изображение, а также отображать все элементы на графике. Нажатая кнопка **2** позволяет ввести **отображение соединительных линий** на графике между экспериментальными точками. Далее расположена **панель инструментов дополнительного построения 3** (слева направо): нет инструмента, линейка, прицел, линия. Для обработки экспериментальных кривых может быть выбран только один инструмент.



Рисунок 19 – информация о панели «Графики»

**Добавление графика** осуществляется после нажатия кнопки **4**



Нажатие кнопки  позволяет осуществлять добавление графика из определённого № банка в рабочее окно меню «Графики», в котором определяется со-

ответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Нажатие кнопки  позволяет **удалить график** из окна меню. При добавлении рабочего графика на экране появится диалоговое окно (рисунок 18), где необходимо задать номер эксперимента (например, 1), в ходе которого была получена кривая охлаждения, номер термодатчика (например 1) и задать координаты осей.

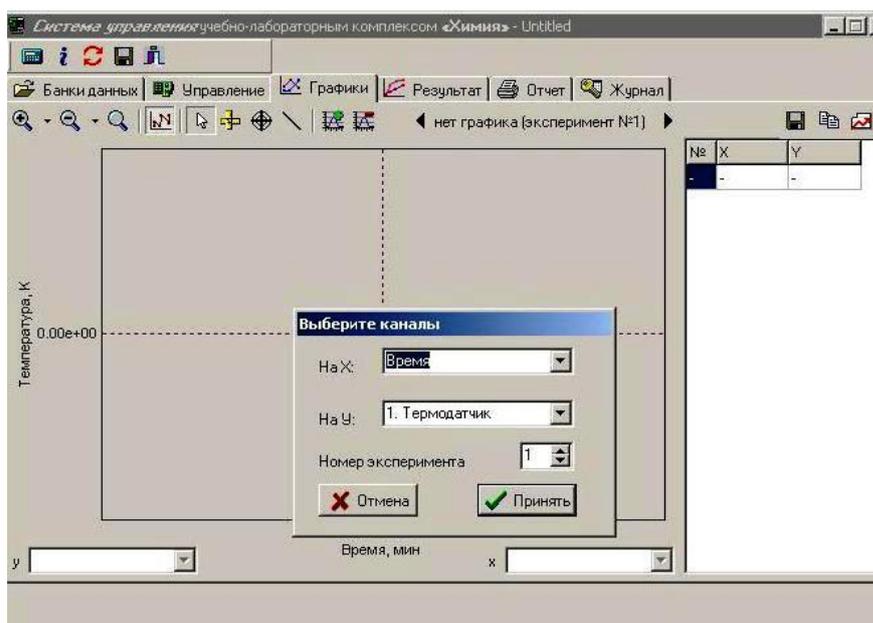


Рисунок 20– добавление рабочего графика

Для оси ( $x$ ) задается «**Время**», а для ос ординат ( $y$ ) – температура требуемого канала например, «**Термодатчик – 1**». После чего можно нажать кнопку «**Принять**».

**Панель навигации** по рабочим графикам 5(рисунок 17)позволяет вести переключение графиков с помощью стрелок «<» и «>»в правой части управляющей палитры окна меню «Графики». Там же отображается **номер текущего графика** и **номер эксперимента**, в ходе которого он был получен. Навигация идёт сквозная. Если в каком-либо эксперименте нет рабочих графиков, то появится изображение «нет графика».

**Таблица экспериментальных данных** (рисунок 17, рисунок 19) позволяет **исключить** из обработки выпадающие точки путём нажатия на **левую часть кнопки мышки**. Для обратного включения исключённой точки необходимо снова нажать на неё **левой частью кнопки мышки**. **Панель экспорта** 7, рисунок 17 (слева направо): сохранение таблицы в текстовый файл, копирование таблицы в буфер обмена, копирование графика в буфер обмена.

13. При добавлении рабочего графика на экране появятся первичные графики зависимости температуры в ампулах от времени охлаждения (рисунок 21).

Справа появятся два столбика значений  $x$  и  $y$  измеренных параметров «Время - Температура». Графики отображаются по одному в окне. **Значение дополнительного параметра** отображается в правом верхнем углу графика. Например, для ампулы с маркировкой «5» график выглядит как на рисунок 19.

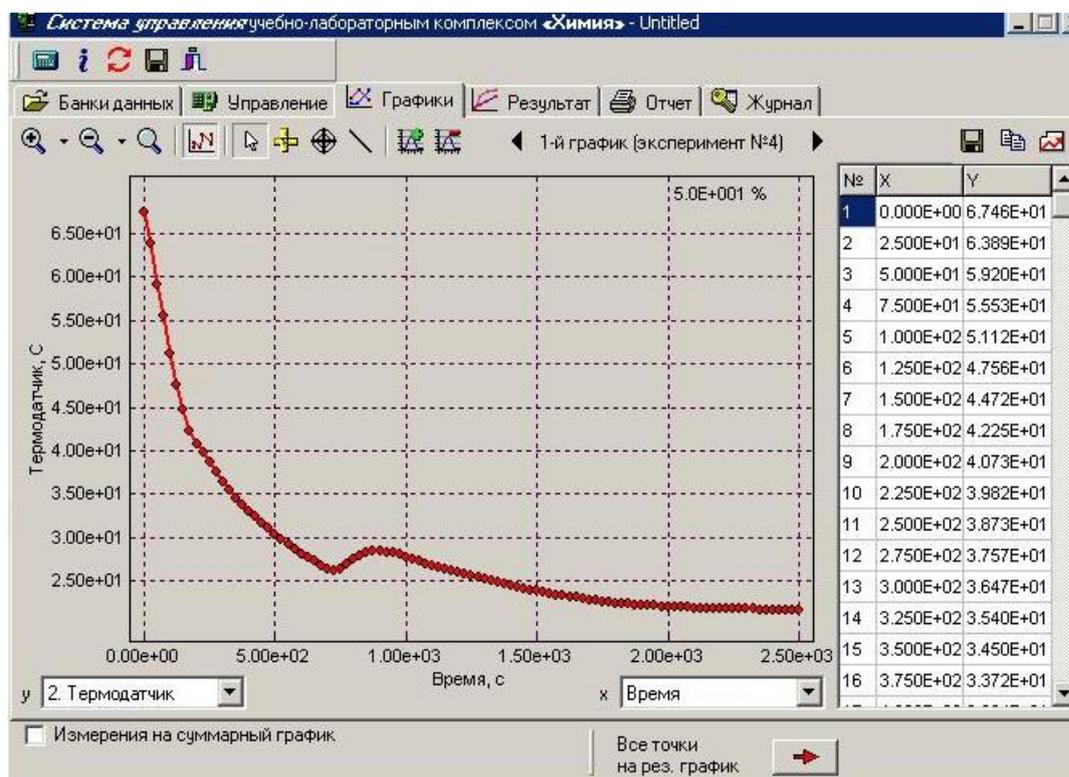


Рисунок 21 – первичный график кривой охлаждения для ампулы с маркировкой «5»

Справа появятся два столбика значений  $x$  и  $y$  измеренных параметров «Время – Температура». Графики отображаются по одному в окне. **Значение дополнительного параметра** отображается в правом верхнем углу графика. Например, для ампулы с маркировкой «5» график выглядит следующим образом (см. рисунок19).

## **Обработка результатов экспериментальных данных**

Полученные результаты хранятся в памяти компьютера в виде графических зависимостей проведенных экспериментов. Они представлены в форме кривых в координатах «Температура – Время». Обработка кривых охлаждения сводится к определению температуры начала фазовых переходов. Обработку графической информации можно проводить в ручном или интерактивном режимах.

### **1. Ручной режим**

1.1. Для построения кривых охлаждения необходимо провести операцию добавления графика (см. п. 12). Для обработки кривых выберите измерительный инструмент, который называется «Прицел» (**В**), расположенный на управляющей палитре в верхней части графика, и отметьте **левой кнопкой «мыши»** точки **изломов или температурные остановки** на кривых охлаждения (рисунок 20). Отмеченные точки на кривых охлаждения изменят свой цвет, внизу появятся значения температуры начала кристаллизации (начала фазового перехода).

Например, на рисунке 22 для ампулы с маркировкой «0», в которой находился чистым 100%-ный нафталин, приведён пример обработки типичной кривой охлаждения. Температура начала фазового перехода (ось  $y$ ) равна  $77,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

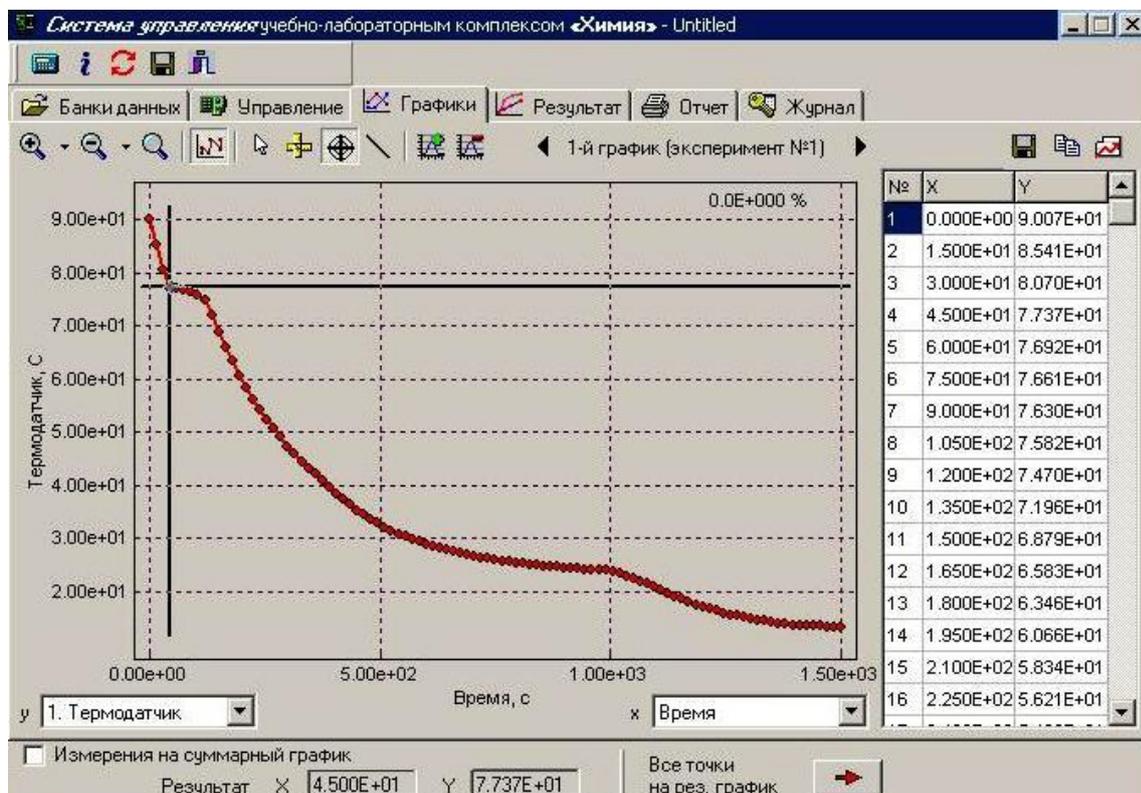


Рисунок 22 – обработка графического материала с помощью инструмента «Прицел»

1.2. Подобным образом нужно последовательно измерить все точки и обработать все полученные кривые охлаждения. Измеренные данные необходимо заносить в журнал. Удалить ошибочно установленные точки можно нажатием **правой кнопки «мыши»** на эту точку. Для удобства проведения построения интересующий участок можно увеличить. Для этого его нужно выделить, находясь в обычном режиме при нажатой клавише на управляющей палитре. Для ампул (1-9), в которых находятся смеси веществ, нужно отмечать по 2 скачка. На рисунке 23 приведена обработка ампулы с маркировкой «б». Температура фазового перехода начала кристаллизации (ось  $y$ ) равна 46,31 °С. (рисунок 21), а температура эвтектики 28,38 °С.

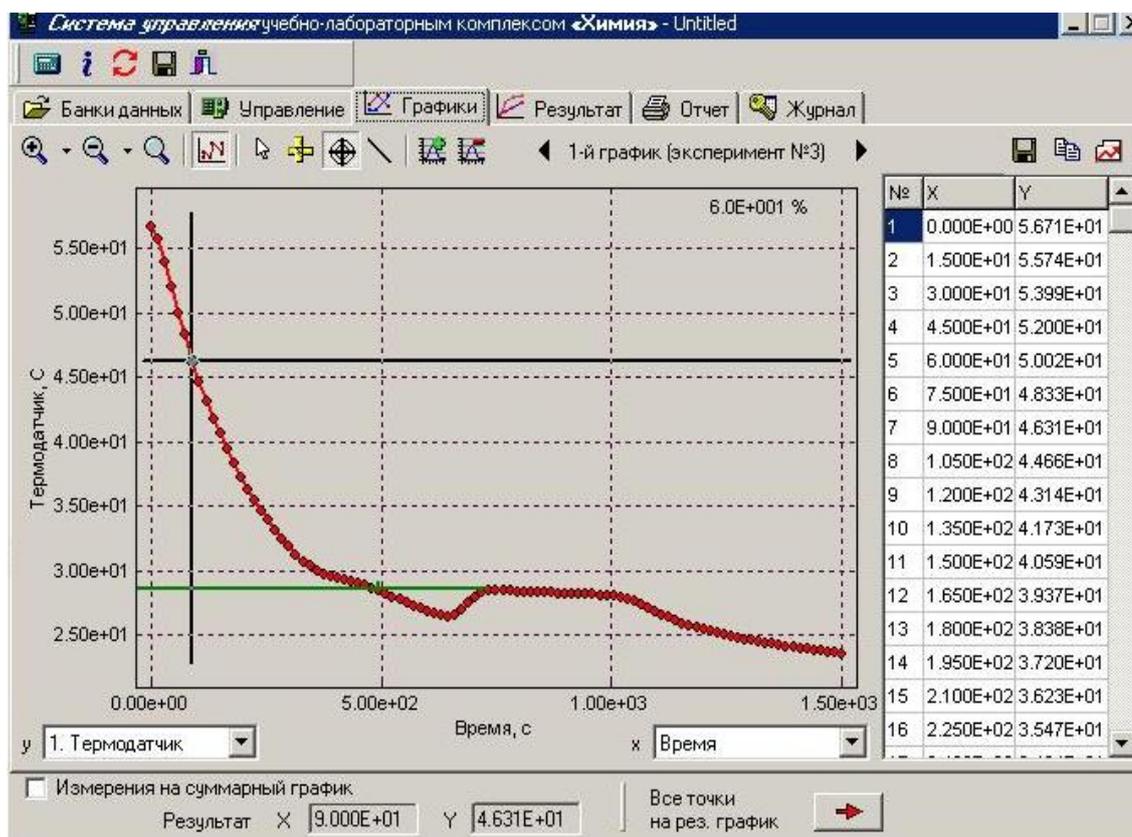


Рисунок 23 – пример обработки кривой охлаждения ампулы № 6

1.4. В случае появления в ходе эксперимента существенного переохлаждения, порядок обработки несколько усложняется. Для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения с помощью инструмента «Линейка» (\). Пересечение линий до переохлаждения и после переохлаждения будет указывать точку, в которой должен был начаться фазовый переход (рисунок 24).

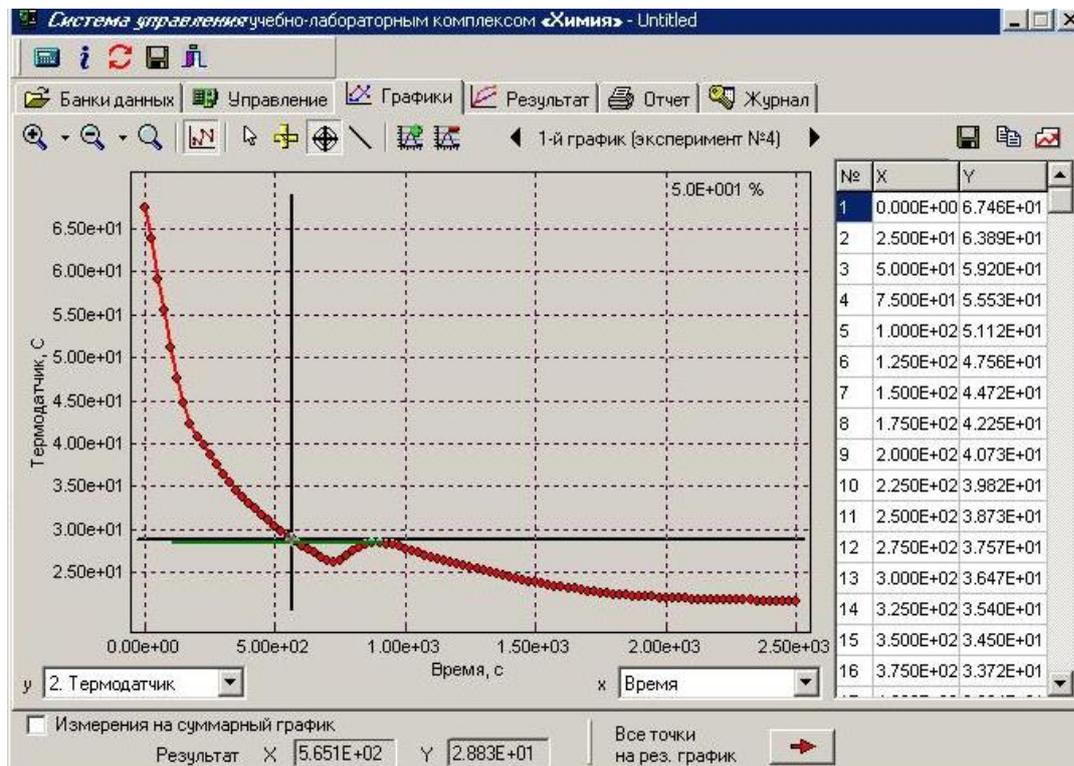


Рисунок 24 – Обработка кривой охлаждения ампулы № 5

**Эвтектическая температура** (температура кристаллизации эвтектики) для ампулы с маркировкой «5» составляет 28,83 °С.

1.5. Просмотрите полученные кривые охлаждения. Это можно сделать при использовании закладки «Результат». Панель отображает результирующие графики (рисунок 25).

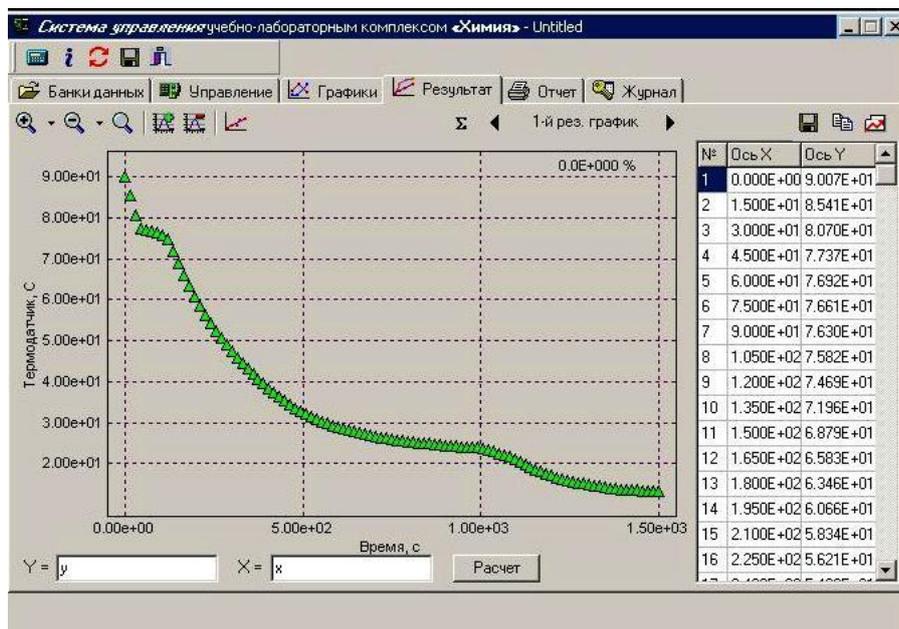


Рисунок 25 – результирующий график кривой охлаждения для ампулы «0»

1.6. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчёт» и выбрать требуемые для печати графики, предварительно отметив их галочкой - «v» (рисунок26).

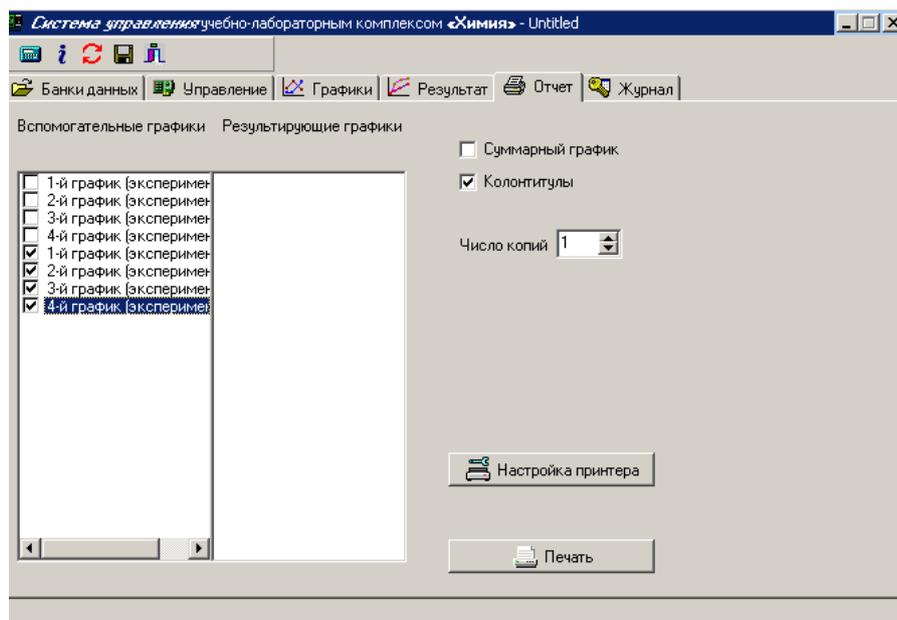


Рисунок 26– вид закладки «Отчёт»

1.7. Вы обрабатывали диаграммы в координатах «Г-т». Все точки фазовых переходов перенесите на диаграмму в координатах «температура - состав» в соответствии с **принципом соответствия**.

1.8. Постройте **диаграмму плавкости** «температура - состав» по имеющимся данным вручную или с помощью программы MicrosoftExcel.

1.9. Поместите в отчёт полученные графики и диаграмму. **Проведите полный анализ диаграммы плавкости:** определите смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, определите тип равновесия между фазами.

## Комментарий

Линия **солидуса** не всегда бывает прямой параллельной оси абсцисс, как показано на рисунке 27. Вид её зависит от свойств самих веществ А и В, их состава, структуры, теплопроводности, теплоёмкости, условий снятия термограмм (скорость нагревания, степень истирания образца, плотности набивки вещества в ампуле или капсуле, положения спая термопары в образце и в эталоне, чувствительности в цепи дифференциальной термопары).

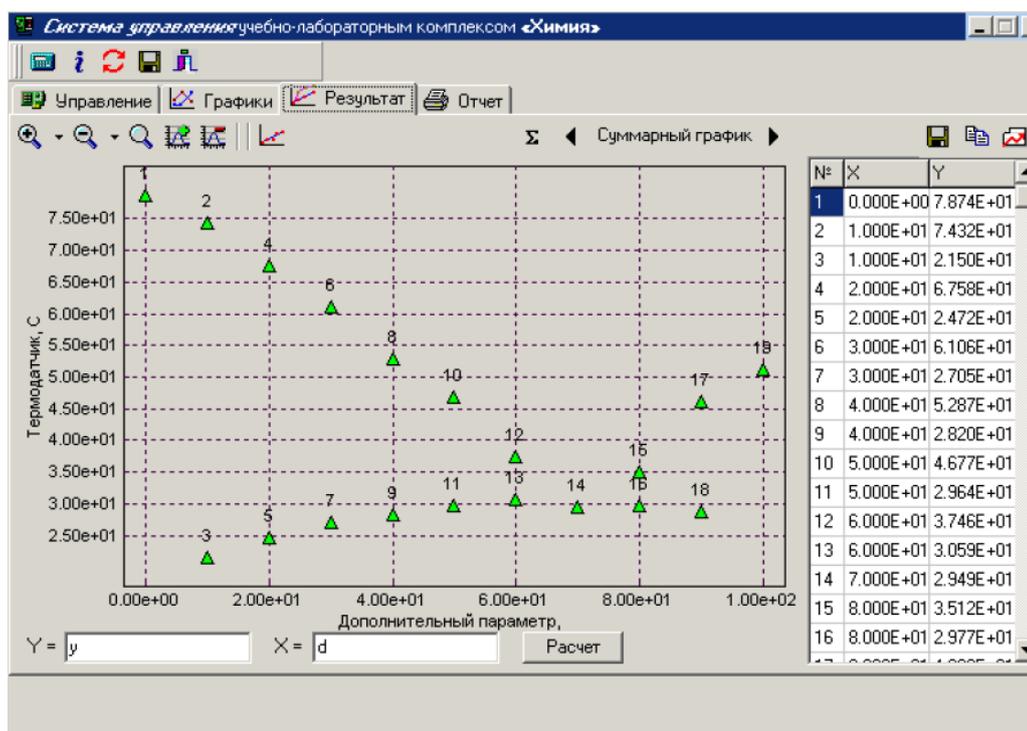


Рисунок 27 – результирующий график диаграммы плавкости смеси нафталин-дифениламин

## 2. Интерактивный режим

2.1. Обработку полученных кривых охлаждения на графиках можно выполнить в интерактивном режиме с привлечением дополнительной программы «Измерения на суммарный график». Все отмеченные точки автоматически передаются на суммарный результирующий график, если поставить галочку «v» в поле «Измерения на суммарный график».

Например, на рисунке 28 приведён пример обработки в интерактивном режиме кривых охлаждения на примере ампулы с маркировкой «0» и «2». Отмеченные точки на кривых охлаждения будут пронумерованы. Например, для нулевой ампулы цифрой «1», а для 2-ой ампулы цифрой «2». Точки будут окрашены в зелёный цвет.

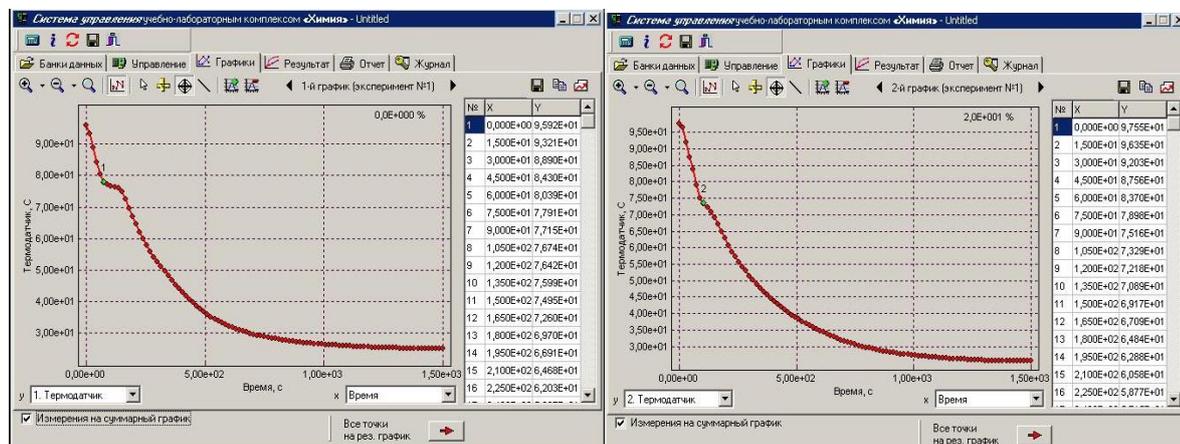


Рисунок 28 – Обработка кривых охлаждения в интерактивном режиме

2.2. В случае появления в ходе эксперимента существенного переохлаждения, порядок обработки несколько усложняется. Для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения с помощью инструмента «Линейка» (↔). Пересечение линий до переохлаждения и после переохлаждения будет указывать точку, в которой должен был начаться фазовый переход (см. рисунок 29). Ниже приведён пример обработки ампулы с маркировкой «10», в которой находился чистым 100%-ный дифениламин. Температура начала фазового перехода (ось y) равна 50,06 °C.

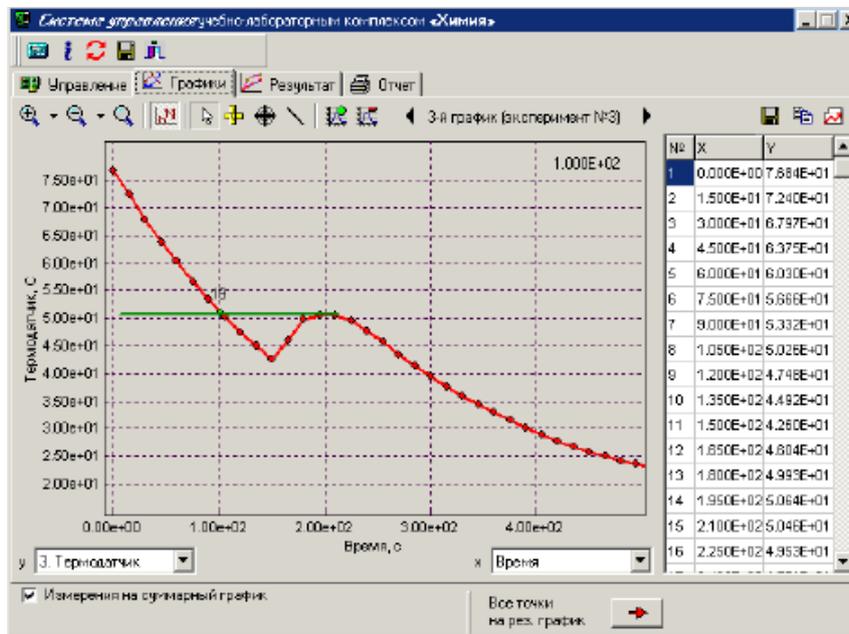


Рисунок 29 – обработка кривой охлаждения ампулы с маркировкой «10»

2.3. После того, как вы отметите и пронумеруете все точки на всех кривых охлаждения, можно приступить к построению суммарной диаграммы плавкости.

2.4. Перейдите в закладку «Результат».

2.5. Введите назначения на оси абсцисс суммарного графика в соответствии с составами смесей исследуемой системы. Для этого в соответствующем поле (X) вводим обозначение дополнительного параметра - «d»(состав), см. рисунок 30.

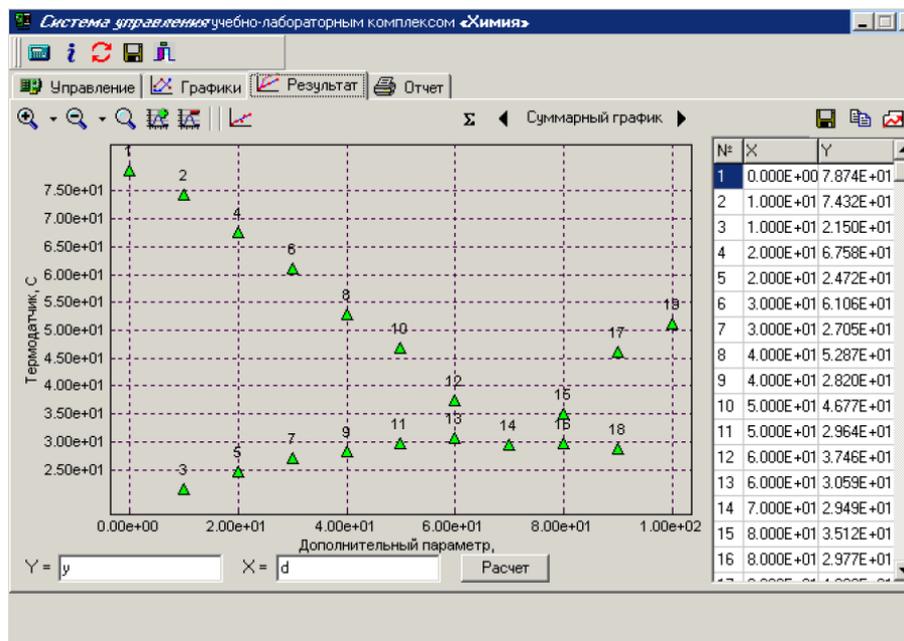


Рисунок 30 – результирующий график диаграммы плавкости смеси нафталин-дифениламин

Справа в таблице будут отображаться значения координат точек на графике и температуры фазовых переходов.

2.6. Полученные результирующие графики кривых охлаждения и суммарный график диаграммы плавкости смеси нафталин-дифениламин можно распечатать на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно закладки «Отчёт». С помощью соответствующих полей можно настроить параметры печати и графики. Выберите требуемые «экспериментальные данные» и построенный по ним «Суммарный график» для печати, предварительно отметив их галочкой - «v», как показано на рисунке 31.

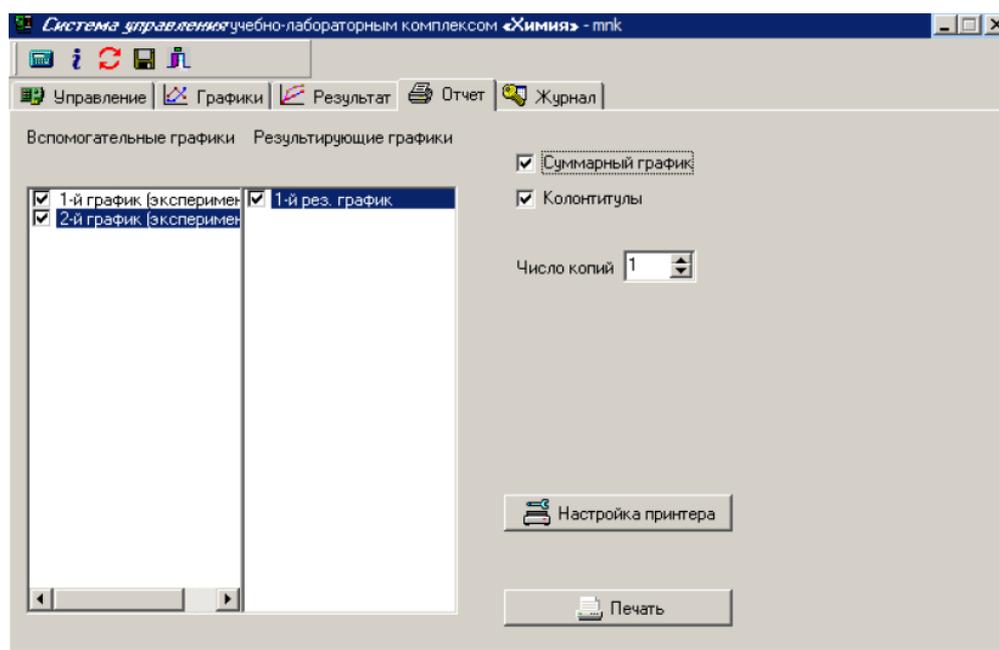


Рисунок 31 – настройка параметров для печати суммарного графика

2.7. Полученные графики и диаграмму плавкости поместите в отчёт.

2.8. **Проведите полный анализ диаграммы плавкости:** определите смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, определите тип равно-

весия между фазами.

### **Комментарий**

Линия солидуса не всегда бывает прямой параллельной оси абсцисс, как показано на рисунке 8. Вид её зависит от свойств самих веществ А и В, их составов, структуры, теплопроводности, теплоёмкости, условий снятия термограмм (скорость нагревания, степень истирания образца, плотности набивки вещества в ампуле или капсуле, положения спая термопары в образце и в эталоне, чувствительности в цепи дифференциальной термопары). Если теплофизические свойства совпадают и, исследуемые вещества не испытывают никаких изменений в процессе эксперимента, то линия солидуса имеет вид прямой.

### **Лабораторная работа № 11(вариант 2)**

**Исследование равновесия «жидкость - твердое вещество» для двухкомпонентной системы (с одной эвтектикой, без твердых растворов и химических соединений)**

**Цель работы:** построить диаграмму плавкости двухкомпонентной системы нафталин – дифениламин.

#### **Приборы и реактивы**

1. Стеклянные пробирки пронумерованные, вместимостью 10см<sup>3</sup>.
2. Термометр с ценой деления 0,5°С.
3. Электроплитка с терморегулятором.
4. Кристаллизатор.
5. Нафталин ГОСТ16106-82.
6. Дифениламин ГОСТ 194-80.

## Порядок выполнения работы

В настоящей работе исследуются термические свойства системы нафталин – дифениламин, как наиболее удобный по своим температурным параметрам для изучения их в условиях студенческого практикума.

Состав используемых в опыте смесей и температура нагрева смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1– состав смесей нафталина и дифениламина

№ пробирок	1	2	3	4	5	6	7
Дифениламин, % масс.	0	20	40	60	70	80	100
Нафталин, % масс.	100	80	60	40	30	20	0
Температура нагрева, °С	100	90	80	70	60	70	80

Смеси расплавляют в пробирках, закрытых пробкой, с термометром над электроплиткой (пробирка не должна касаться поверхности плитки). Пробирки закрепляются в штативе под углом 40-50 градусов к поверхности плитки. Пробирки необходимо (во избежания местного перегрева) периодически поворачивать в процессе нагрева.

После расплавления смеси пробирку с термометром переносят в кристаллизатор (для медленного охлаждения расплава), включают секундомер и отмечают каждую минуту температуру в пробирке.

При исследовании скорости охлаждения расплава результаты записывают в таблицу: время – температура. Подобным же образом поступают со следующими пробирками. Одновременно охлаждать расплавы более чем в 2-3 пробирках не рекомендуется. Заканчивать измерения температуры в каждой пробирке следует через 20-25 минут после того, как на графике температура – время произойдет перелом, соответствующей температуре начала кристаллизации смеси. В процессе работы нельзя вынимать термометр из пробирки. Во избежания переохлаждения расплавленных смесей при понижении температуры необходимо расплав в пробирке периодически помешивать.

Снятие температурно-временных зависимостей требует внимательности и аккуратности! В случае сбоя в отсчете температуры следует пробирку с термометром вновь нагреть до требуемой температуры и повторить измерение.

### **Обработка результатов**

1. Используя температурно-временные зависимости, строят кривые охлаждения для всех смесей и чистых компонентов (см. рисунок 8).

2. Используя изломы и площадки на кривых охлаждения построить диаграмму плавкости для системы дифениламин – нафталин в координатах: «температура, °C – состав, %масс.», аналогичную диаграмме, представленной на рис. 126.

3. Определить число степеней свободы в соответствии с правилом фаз Гиббса в точках  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $E$  и в областях  $L$ ,  $M$ , и  $N$  (см. рисунок 8).

### **4. Контрольные вопросы**

1. Что называется фазой, компонентом и степенью свободы?
2. Что определяет понятие число степеней свободы?
3. Что такое эвтектика?
4. Эвтектика – это однофазная система или двухфазная? Обосновать!
5. Что такое эвтектическая точка?
6. Что такое эвтектическая температура?
7. В чем различие понятий: эвтектика, эвтектическая точка, эвтектическая температура, эвтектический состав?
8. На чем основан термический анализ? Можно ли предвидеть характер кривых охлаждения?
9. Что означает понятия линий солидуса и ликвидуса?
10. Что означает понятие - линия изоплеты?
11. Что означают понятия - коннода, изотерма?
12. В чем состоят принципы непрерывности и соответствия при построении

кривых охлаждения введённые в химию Н.С. Курнаковым.

## 8. Электрохимия

### 1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе [21-23]

**Электролиты** – это химические соединения, которые в растворе самопроизвольно диссоциируют на ионы, согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса, основные положения которой приведены ниже:

- соли, кислоты и основания при растворении в воде и некоторых других полярных растворителях диссоциируют на ионы;
- ионы существуют в растворе независимо от того, проходит через раствор электрический ток или нет, вследствие этого число независимо движущихся частиц растворенного вещества больше, чем при отсутствии диссоциации;
- процесс диссоциации протекает обратимо и описывается законом действующих масс;
- при уменьшении концентрации диссоциация становится практически полной.

Однако Аррениус утверждал, что свойства отдельных ионов не зависят от концентрации, а некоторые свойства раствора в целом, например электропроводность, пропорциональны числу ионов. Согласно этим представлениям подвижность ионов не должна зависеть от концентрации раствора, а электропроводность сильного электролита должна возрастать с увеличением концентрации раствора, что противоречит экспериментальным данным [21].

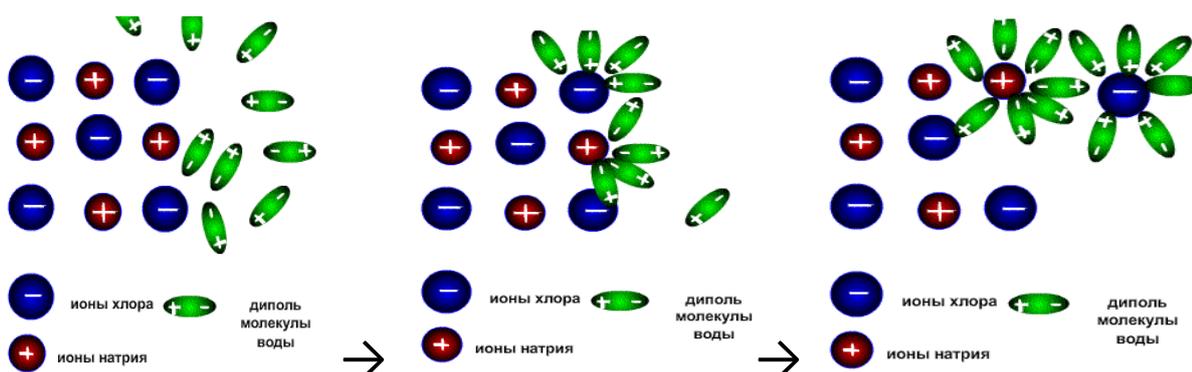
При наложении электрического поля на ионный раствор возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам, то есть электрический ток. Тела, проводящие электрический ток, называются **проводниками**.

Растворы электролитов обладают ионной проводимостью и относятся к проводникам 2-го рода.

Русские химики И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский заложили основу современной теории растворов и показали, что в осуществлении процесса электролитической диссоциации определяющую роль играет взаимодействие ионов

(молекул) с растворителем. При переходе ионов в раствор энергия электролитического взаимодействия ионов в решетке противопоставляется энергии взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя, который втягивает ионы в раствор. Ионы (молекулы) электролита оказываются связанными с молекулами растворителя, образуя сольватные структуры или гидратные, когда растворителем является вода, см. схему.

Схема электролитической диссоциации NaCl



Для оценки полноты диссоциации Аррениус ввёл понятие степени диссоциации ( $\alpha$ ) – величина которой равна отношению числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы, к общему числу растворённых молекул. По этому признаку все электролиты **условно** разделяются на сильные и слабые. Теория Аррениуса не предусматривала деление электролитов на сильные и слабые. Считается, что **сильные электролиты** в растворе диссоциируют на ионы практически полностью ( $\alpha \rightarrow 1$ ), причем они диссоциируют необратимо. Экспериментально установлено, что недиссоциированных молекул в растворах сильных электролитов нет. **Слабые электролиты** в растворе диссоциируют только частично ( $\alpha$  – менее  $10^{-4}$ ), и в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами[22].

К сильным электролитам относятся вещества, у которых межчастичные связи преимущественно электростатические, к слабым электролитам – ковалентные.

К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты и основания:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и др., а также соли сильных кислот и слабых оснований и сильных оснований и слабых кислот.

Для разбавленных растворов слабых электролитов степень диссоциации является термодинамическим параметром, зависящим от природы электролита и растворителя, концентрации раствора, температуры и присутствия посторонних электролитов.

Для растворов слабых электролитов степень диссоциации определяется **законом действующих масс** (з.д.м.). Типичным примером диссоциации одновалентного слабого электролита ( $\text{AB} \leftrightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$ ) является уксусная кислота:



Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия через молярные концентрации реагентов:

$$K_p = (c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) / c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (2)$$

Константа равновесия ( $K_p$ ) диссоциации слабого электролита называется "константой диссоциации" ( $K_d$ ) – величиной, определяющей для данной химической реакции соотношение между термодинамическими активностями ( $a$ ) продуктов реакции и исходных веществ в состоянии равновесия".

$$K_d = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) / a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad \text{или} \quad K_d = (a_+ \cdot a_-) / a_n, \quad (3)$$

где  $a_{\pm}$ ,  $a_n$  – активности ионов и недиссоциированных молекул.

Величина  $K_d$  зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Термодинамическая  $K_d$ , выраженная через активности ионов и молекул, не зависит от концентрации и определяет способность данного электролита распадаться в растворе на ионы. Чем больше величина  $K_d$ , тем полнее диссоциирует электролит в растворе.

Если  $c$ ,  $a_n$  – концентрация и активность электролита,  $\alpha$  – степень диссоциации, то равновесные активности соответствующих ионов и недиссоциированных молекул электролита будут равны:

$$a_+ = \alpha \cdot c \cdot \gamma_+; \quad a_- = \alpha \cdot c \cdot \gamma_-; \quad a_{\text{н}} = (1-\alpha) \cdot c \cdot \gamma_{\pm}. \quad (4)$$

Подставляя эти параметры в уравнение (3) получим выражение для константы диссоциации слабого электролита в виде:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2 \cdot \gamma_{\pm}^2}{c \cdot (1-\alpha) \cdot \gamma_{\pm}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha} \cdot \gamma_{\pm}. \quad (5)$$

Для бесконечно разбавленного раствора слабого электролита коэффициент активности можно принять равным единицы ( $\gamma_{\pm}=1$ ) и выражение (5) примет вид:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}. \quad (6)$$

Это выражение называют законом разведения В.Ф. Оствальда открытого им в 1888 году и им же подтвержденного опытным путём. Оно позволяет определять константу диссоциации слабого электролита по величине его степени диссоциации ( $\alpha$ ) при данной концентрации. Очевидно, что чем больше  $K_{\text{д}}$ , тем при данной концентрации выше степень диссоциации. Таким образом, величина  $K_{\text{д}}$  может служить мерой силы электролита. Как любая константа равновесия и константа диссоциации зависит от температуры, поэтому сила электролита изменяется при изменении температуры[22].

Решая уравнение (6) относительно  $\alpha$ , получим:

$$\alpha = \frac{K_{\text{д}} \left( \sqrt{1 + (4 \cdot c / K_{\text{д}})} - 1 \right)}{2 \cdot c}. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет рассчитать степень диссоциации ( $\alpha$ ) по известному значению константы диссоциации слабого электролита для различных концентраций.



Рисунок 1 – Вильгельм Фридрих Оствальд (Wilhelm Friedrich Ostwald, 2.09.1853, Рига – 4.04.1932, Лейпциг) – физикохимик, лауреат Нобелевской премии по химии 1909 года

Закон Оствальда справедлив для 1-1 валентных **растворов слабых электролитов**, то есть веществ, молекулы которых в растворе распадаются на два однозарядных иона.

Если для бесконечно разбавленных растворов величина  $\alpha = 0,01$ , то знаменатель уравнения (6) становится равным:  $1 - 0,01 = 0,99$ , то есть практически близким к 1. Для этих условий закон разведения Оствальда упрощается до простейшего вида (8), который часто используется химиками для прогнозных расчётов:

$$K_d = \alpha^2 \cdot c. \quad (8)$$

Например, можно оценить, как изменится степень диссоциации 0,1 М раствора уксусной кислоты, если его разбавить в 10 раз. Константа диссоциации  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Для этого раствора  $\alpha$  равна:  $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4}} = 1,34 \cdot 10^{-2}$ .

После разбавления раствора в 10 раз концентрация уксусной кислоты составит 0,01 М, и степень диссоциации соответственно равна:

$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-3}} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ . При разбавлении уксусной кислоты водой степень диссоциации заметно возросла.

С учётом соотношения Аррениуса ( $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$ ), которое было получено им при условии, что все отличия величины  $\lambda$  от величины  $\lambda^\infty$  обусловлены только неполной диссоциацией электролита, выражение (6) примет следующий вид:

$$K_d = \frac{\lambda^2}{\lambda^{\infty 2} \cdot \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda^\infty}\right)} \cdot c = \frac{\lambda^2}{\lambda^\infty \cdot (\lambda^\infty - \lambda)} \cdot c. \quad (9)$$

Это уравнение также называется законом разведения Оствальда. Изменение молярной электропроводности ( $\lambda$ ) для разбавленного раствора слабого электролита при изменении его концентрации определяется только зависимостью  $\alpha = f(c)$ . Экспериментальные данные зависимости  $\lambda = f(c)$  для 1-1 валентного раствора электролита различной концентрации позволяют графически определить величины  $\lambda^\infty$  и  $K_d$ .

Для этого, уравнение (9) можно привести к линейному виду (10) и, построить зависимость в координатах  $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$ , приведенной на рисунке 2:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^\infty} + \frac{1}{K_d \cdot \lambda^{\infty 2}} \cdot \lambda \cdot c. \quad (10)$$

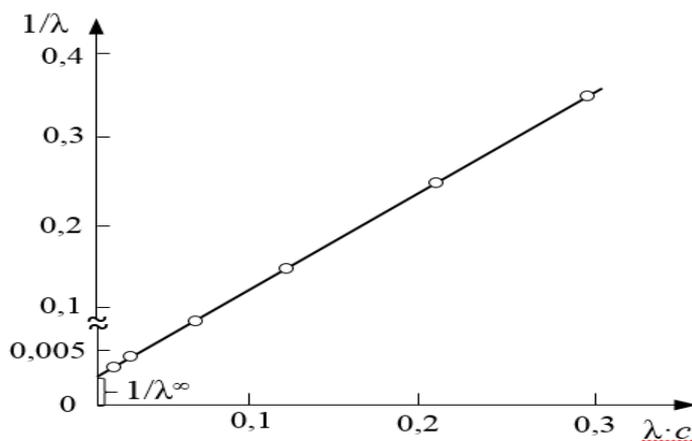


Рисунок 2 – зависимость экспериментальных данных в координатах:  $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$

Экстраполируя линейную зависимость до пересечения с осью ординат, можно найти предельное значение  $\lambda^\infty$ , как величину обратную значению отрезка ординаты, отсекаемую линией зависимости. Значение  $K_d$  определяется из зависимости по тангенсу угла наклона:  $\text{tg}\alpha = 1/(K_d \cdot \lambda^{\infty 2})$ . Значение  $\text{tg}\alpha$  определяется из треугольника, как отношение значений противолежащего катета к прилежащему катету, взятых в масштабе осей экспериментальных данных, где угол  $\alpha$  – наклон линии зависимости к оси абсцисс. Однако определение величины  $\lambda^\infty$  путём экстраполяции зависимости является очень неточным.

В тех случаях, когда экстраполяцию прямой на ось ординат с необходимой точностью провести не удаётся, в силу малой её величины или вследствие особенностей распределения точек экспериментальных данных (значительного разброса), при расчётах  $K_d$  используют значения  $\lambda^\infty$ , найденные по закону Кольрауша, как суммы предельных подвижностей аниона ( $\lambda_{-}^\infty$ ) и катиона ( $\lambda_{+}^\infty$ ) на которые диссоциирует исследуемый электролит. Закон Кольрауша – закон о независимой миграции ионов в растворе звучит: "Величина молярной электропроводности разбавленного раствора электролита ( $\lambda^\infty$ ) является суммой молярных электропроводностей катиона ( $\lambda_{+}^\infty$ ) и аниона ( $\lambda_{-}^\infty$ ), то есть их подвижностей":

$$\lambda^\infty = \lambda_{+}^\infty + \lambda_{-}^\infty. \quad (11)$$

Значения необходимых величин ( $\lambda_i^\infty$ ) берут из справочника, а величину  $K_d$  рассчитывают по уравнению (11). Для растворов сильных электролитов закон разведения Оствальда неприменим, так как величина  $K_d$  есть функция концентрации. Опыт показывает, что величина  $K_d$  с увеличением концентрации непрерывно возрастает.

## 2. Задачи для самостоятельного решения

1. Молярная электропроводность  $1,59 \cdot 10^{-4}$  М уксусной кислоты при 298 К равна  $109,8 \text{ см}^2 \cdot (\text{Ом} \cdot \text{моль})^{-1}$ . Найти константу диссоциации и рН раствора. Необходимые данные возьмите в справочнике.
2. Найти степень диссоциации 0,001 М раствора НСООН кислоты, если  $K_c = 1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
3. Эквивалентная электропроводность водного раствора слабой одноосновной кислоты с разбавлением 64 л/моль при 25 °С равна  $11,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , с разбавлением 256 л/моль при той же температуре –  $21,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте эквивалентную электропроводность бесконечно разбавленного раствора, константу диссоциации и идентифицируйте кислоту с учетом значения предельной подвижности иона водорода в водном растворе 349,8

$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

4. Рассчитайте константу диссоциации одноосновной органической кислоты при  $25^\circ\text{C}$  в водном растворе, если при разбавлении 128 л/моль эквивалентная электропроводность раствора равна  $59,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Предельная подвижность аниона кислоты при данных условиях  $54,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , иона водорода –  $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .
5. Ячейка для измерения электропроводности с круглыми Pt-электродами диаметром 2,26 см и расстоянием между электродами 1,68 см заполнена 0,05 N AgNO<sub>3</sub>. При напряжении 0,5 В через раствор проходит ток силой 5,95 мА. **Найти** удельную и эквивалентную электропроводность.
6. Рассчитать кажущуюся степень диссоциации 0,08 М водного раствора ацетата цинка, если его удельная электропроводность при  $25^\circ\text{C}$  равна  $0,427 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$ .
7. ЭДС гальванического элемента Pb/ PbCl<sub>2</sub> //Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pt при 298 К равна E= 0,536 В Для обратимой реакции  $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$  найти  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta H$ , если  $(\partial E/\partial T)_p = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$ .

### 3. Практическая часть

#### Лабораторная работа №13

#### Определение константы диссоциации слабого электролита методом электропроводности

**Цель работы:** исследовать электрические свойства растворов слабых электролитов, установить вид зависимости степени диссоциации от концентрации для слабой кислоты, определить значение константы диссоциации расчётным и графическим способами.

**Используемые методы:** кондуктометрия (от англ, conductivity – электропроводность и греч. metreo – измеряю) – электрохимический метод анализа, основанный на измерении электропроводности жидких растворов электролитов по схеме Кольрауша.

### Задачи работы:

- определить электрическую проводимость ( $L$ ) растворов исследуемого электролита различных концентраций;
- рассчитать удельные электрические проводимости растворов, расчётные величины представить графически:  $\kappa = f(c)$  и сравнить с табличными значениями ([23, стр.125, таблица 66]);
- рассчитать молярные электрические проводимости растворов, расчётные величины представить графически:  $\lambda = f(c)$ ;
- рассчитать для исследуемых растворов электролита степени и константы диссоциации, представить графически зависимость:  $\alpha = f(c)$ ;
- построить зависимость  $\lambda = f(c)$  в координатах:  $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$  и рассчитать величины  $\lambda^\infty$  и  $K_d$ ;
- дать обоснование полученным результатам.

### Теоретическая часть к выполнению эксперимента

Способность веществ проводить электрический ток под воздействием внешнего электрического поля называется электрической проводимостью ( $L$ ). Экспериментальной величиной в методе кондуктометрии (метод компенсации) является сопротивление раствора электролита ( $R_x$ ), см. схему ниже.

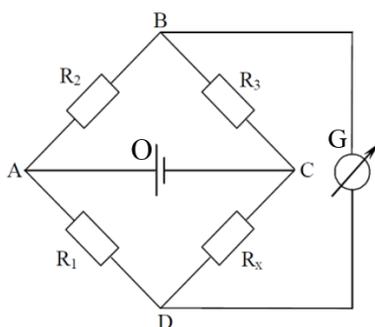


Рисунок 3 – схема установки для измерения электрического сопротивления раствора электролита: О – осциллограф, G – источник переменного тока

Сопротивление кондуктометрической ячейки ( $R_x$ ) измеряют с помощью специального прибора – мостика Уитстона – балансовое состояние моста достигается при условии:  $R_1 \cdot R_3 = R_2 \cdot R_x$ .

Размерность величины  $L$  обратно пропорциональна общему сопротивлению проводника  $R_x$  [Ом] и равна:  $L = 1/R_x [\text{Ом}^{-1}] = [\text{См}]$ .

Общее сопротивление проводника  $R_x$  или  $R$  ( $\text{Ом} = \text{В}/\text{А}$ ) пропорционально удельному электрическому сопротивлению ( $\rho$ ), длине проводника ( $l$ , м) и обратно пропорционально площади его поперечного сечения ( $S$ ,  $\text{м}^2$ ):

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \rightarrow R = \rho \cdot K_{\text{яч}}, \quad (12)$$

где  $K_{\text{яч}}$  – постоянная кондуктометрической ячейки – равна отношению расстояния между электродами ( $l$ , м) к площади каждого электрода ( $S$ ,  $\text{м}^2$ ).

В термодинамике растворов электролитов величина обратная удельному электрическому сопротивлению ( $\rho$ ) получила название **удельная электропроводность** ( $\kappa$  – "каппа"):

$$\kappa = 1/\rho. \quad (13)$$

Тогда с учётом соотношений (12) и (13) величину удельной электропроводности ( $\kappa$ ) можно рассчитать по формуле:

$$\kappa = 1/\rho = R \cdot K_{\text{яч}}. \quad (14)$$

Величину удельной электропроводности используют в качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток. Размерность величины  $\kappa$  в системе СИ:  $\kappa = 1/\text{Ом} \cdot \text{м} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ , где См – Сименс ( $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$ ), единица электрической проводимости, названная в честь немецкого электротехника.

В химии в качестве меры проводимости долгое время использовали величину **эквивалентной электропроводности** ( $\lambda$ ). Величина удельной электропроводности связана с величиной **эквивалентной электропроводности** ( $\lambda$ )

соотношением:  $\kappa/c_{\text{ЭКВ}} = \lambda$ , где  $c_{\text{ЭКВ}}$  – эквивалентная концентрация раствора электролита.

В системе СИ количество вещества измеряется в молях. В термодинамике растворов значения функций состояния ( $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta A$ ) отнесены к 1 молю вещества [Дж/моль], [кал/моль]. Во второй половине прошлого века Стромберг А.Г. с соавторами при оценке электропроводности в растворах предложили перейти от нормальной концентрации к молярной (г-экв/л  $\rightarrow$  моль/л). Для растворов, содержащих одновалентные ионы концентрации их составов в единицах измерения г-экв./л и моль/л равны. Например, для раствора KCl эквивалент ( $\mathcal{E}$ ) оценивается отношением молекулярной массы делённой на валентность ионов ( $\mathcal{E} = M/1$ ), то есть химический эквивалент численно равен массе одного моля KCl. Для растворов двухосновных электролитов значения эквивалентной проводимости ( $\lambda_{\text{ЭКВ}}$ ) можно определить как половину величины молярной ( $\mu_m$ ) проводимости ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4, 1/2\text{MgSO}_4 \rightarrow 1/2\mu_m = \lambda_{\text{ЭКВ}}$ ), как показано на рисунке 5.

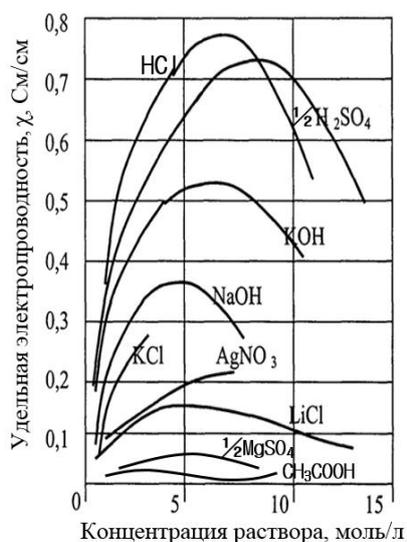


Рисунок 5 – зависимости удельной электропроводности от концентрации электролита

В дальнейшем мы будем пользоваться двумя типами проводимости: **удельной** ( $\kappa$ ) и **молярной**, которую с учетом введенных коэффициентов будем обозначать буквой  $\lambda$ . В электрохимии часто используют величину **разведение**

(разбавления) раствора растворителем ( $V$ ) – величина обратная концентрации ( $1/c_m = V$ ). Между величинами  $\kappa$ ,  $\lambda$  и  $V$  существует взаимосвязь:

$$\lambda = \kappa \cdot V = \kappa / c_m \text{ или } \kappa = \lambda \cdot c_m, \quad (15)$$

где  $V$  – объем растворителя, в котором содержится 1 м<sup>3</sup>/моль электролита;  $c_m$  – концентрация электролита, моль/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  – молярная электропроводность, См·м<sup>2</sup>/моль.

Для размерности концентрации раствора выраженной в моль/л или моль/дм<sup>3</sup> нужно записывать соотношение (14  $\rightarrow \lambda = \kappa / c_m$ ) в виде  $\lambda = (\kappa \cdot 1000) / c_m$ .

В лабораторных условиях с объемами в 1 м<sup>3</sup> не работают, а используют не системные единицы размерности:  $[\kappa] = 1/\text{Ом} \cdot \text{см} = \text{См}/\text{см}$ ;  $[\lambda] = \text{м}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль} = \text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ ;  $[c_m] = \text{моль}/\text{л} = \text{моль}/\text{дм}^3 = \text{моль}/1000 \text{ см}^3$ .

### Определение постоянной кондуктометрической ячейки

Постоянную кондуктометрической ячейки ( $K_{\text{яч}}$ ) определяют экспериментально, измеряя электрическую проводимость раствора ( $L$ ) для которого удельная электропроводность известна. Обычно для этой цели используют 0,01М раствор КСl. Значение величины  $\kappa_{\text{КСl}}$  [См/см] берут из справочника [23, с.119]. При 20°С –  $\kappa_{\text{КСl}} = 0,01278$ , а при 25°С –  $\kappa_{\text{КСl}} = 0,01413$ .

Сосуд для измерения и электроды промывают дистиллированной водой и исследуемым раствором. Затем в сосуд помещают 20 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора КСl. Электроды должны быть полностью покрыты раствором, их подсоединяют к измерительной цепи и определяют величину  $L_{\text{КСl}}$  раствора. Постоянную ячейки ( $K_{\text{яч}}$ ) рассчитывают, используя формулу (14), зная, что

$$\kappa = 1/\rho = R \cdot K_{\text{яч}} \cdot K_{\text{яч}} = \kappa_{\text{КСl}} / L_{\text{КСl}}, \text{ см}^{-1}. \quad (14)$$

### Приборы и реактивы

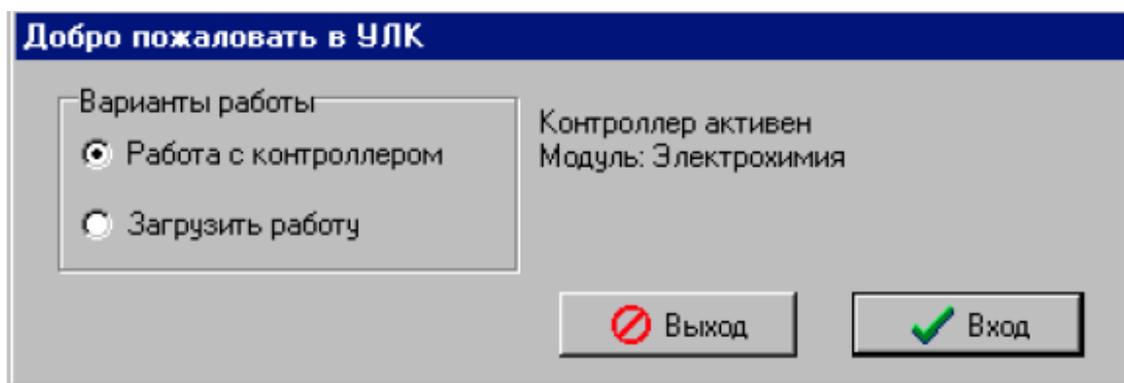
Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (УЛК «Химия») в следующей комплектации:

- центральный контроллер;
- модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканами на 50 или 100 см<sup>3</sup>;

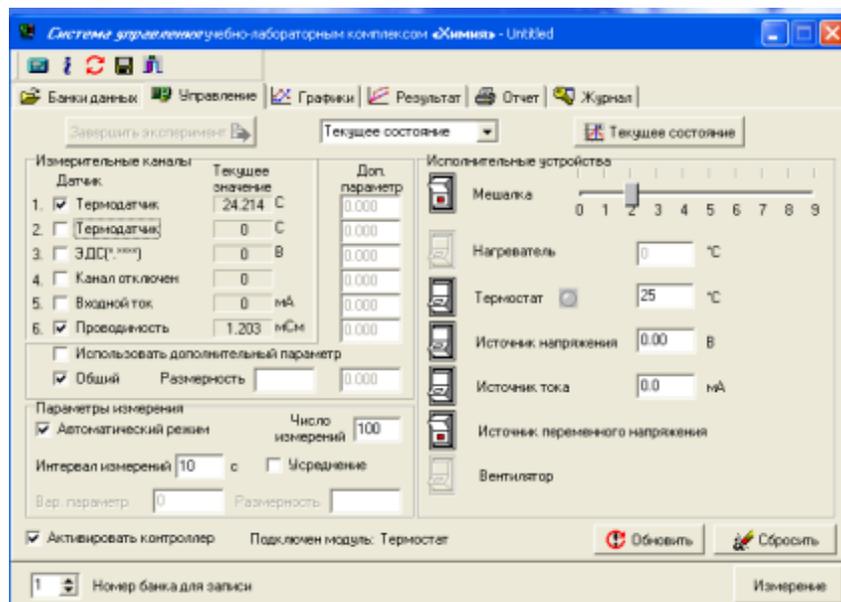
- 0,01 М раствор KCl;
- растворы слабых электролитов с молярной концентрацией 0,01 – уксусная или пропионовая кислоты и др., дистиллированная вода;
- мерный цилиндр на 20 см<sup>3</sup> и пипетки на 10 и 20 см<sup>3</sup>.

### Порядок выполнения работы

1. Включите компьютер. Откройте программу «elsms2.exe» –УЛК «Химия». При правильно подсоединённом модуле и контроллере на экране появятся надписи «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Нажмите на клавишу «Вход»

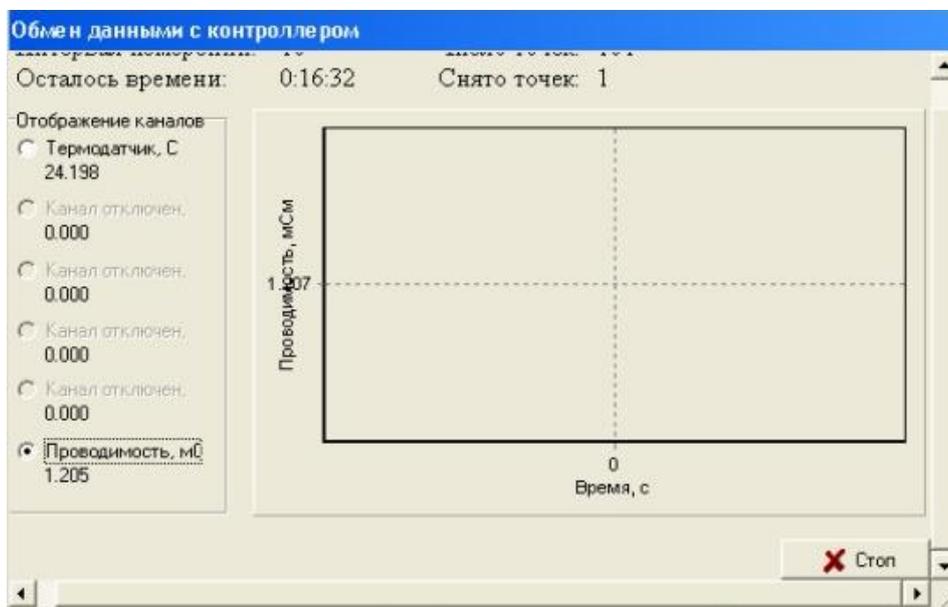


2. В стаканчик вместительностью 100 см<sup>3</sup>, отмытый дистиллированной водой, налейте 20 см<sup>3</sup> предложенной слабой кислоты и поместите его в термостат, запишите название кислоты и значение исходной концентрации.
3. Опустите в раствор электроды.
4. Включите используемые в работе датчики (термодатчик, проводимость), как показано ниже:



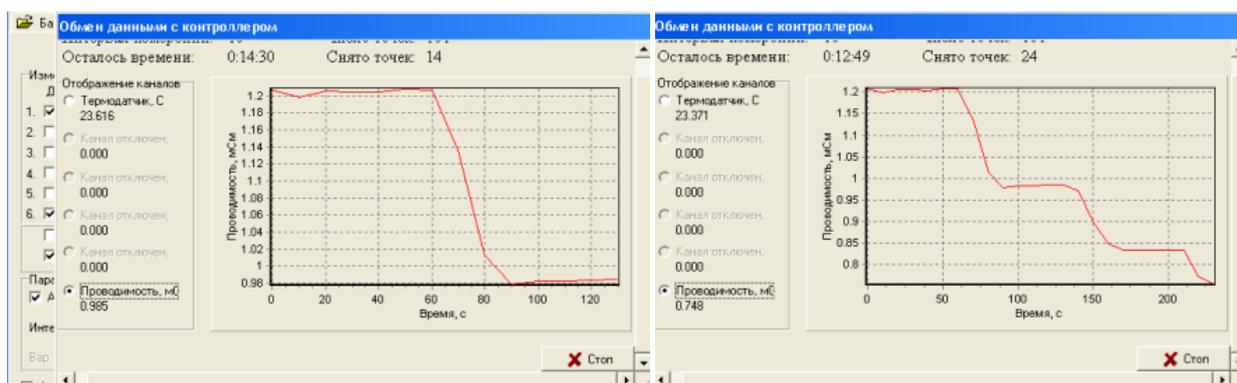
- число измерений – 100;
- интервал измерений – 10сек;
- скорость перемешивания при работе мешалки – 2;

5. Включите режим работы «Измерение». На экране появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером» и следите за формированием зависимости «Проводимость – Время».



6. При получении линейного участка проводимости, когда будет снято порядка 6–8 точек значений проводимости  $L$ , выполните **разбавление** исследуемого раствора дисциллированной водой. Для этого поднимите электроды в исходный

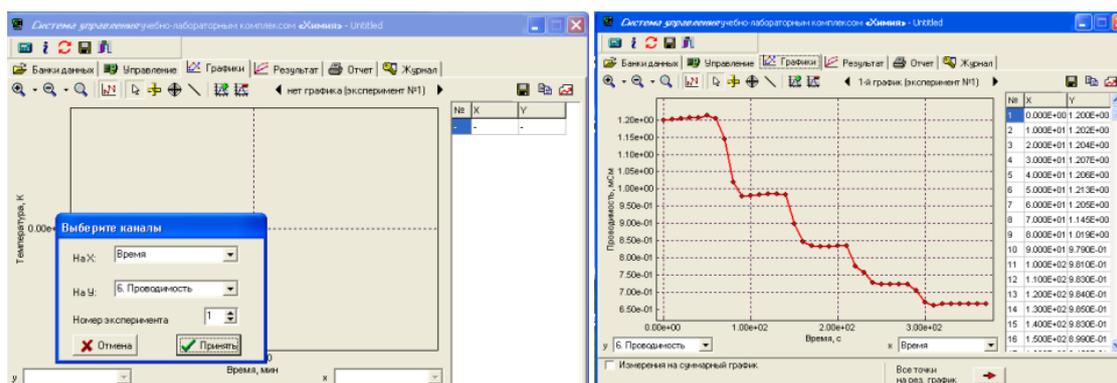
раствор добавьте 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Поместите в стаканчик магнитик, опустите электроды и дождитесь опять появления линейного участка.



7. Проводите дальнейшее разведение исследуемого раствора, согласно значений первого столбца таблицы 1.

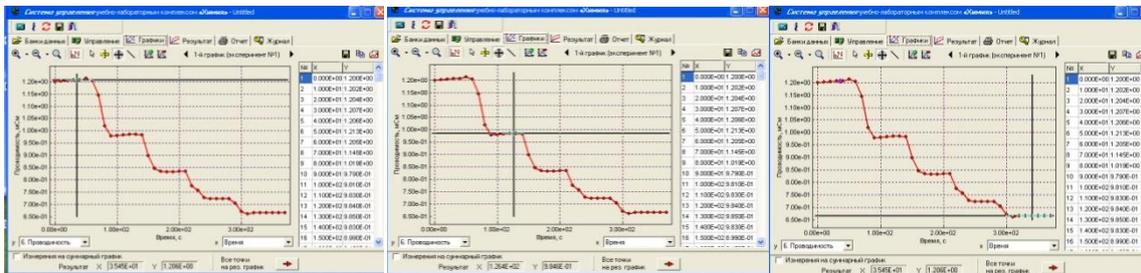
### Обработка результатов эксперимента

1. После проведения всех измерений необходимо полученные значения проводимости ( $L$ ) исследуемых растворов электролита передать на график и в таблицу. Для этого перейдите в окно «Графики». Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки  на панели инструментов. Выберите для оси абсцисс ( $x$ ) – «Время», а для оси ординат ( $y$ ) – требуемый канал → «б – Проводимость».



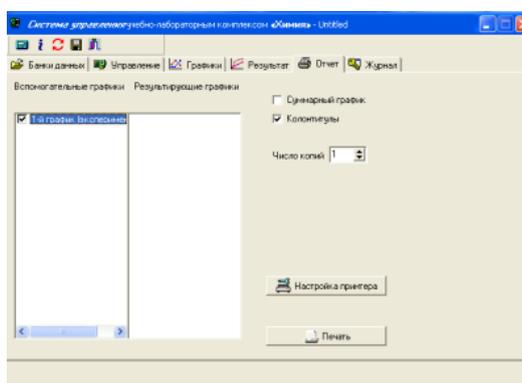
2. На экране получите первичный график зависимости проводимости ( $L$ ) от времени в координатах «Проводимость – Время».

3. С помощью «Прицела» определите точные значения электрической проводимости всех линейных участков и занести их в таблицу 1.



4. При занесении данных в таблицу 1 необходимо значения проводимости ( $L$ ) перевести из размерности мСм в См, то есть значение проводимости поделите на  $10^3$ .

5. Полученную графическую зависимость распечатайте. Для этого перейдите в раздел «Отчёт» и выведите результат на печать.



6.

Таблица 1 – Результаты измерений и расчёта исследуемого раствора слабого электролита

№	$V=1/c_m$ , л/МОЛЬ	$c_m$ , моль/л	$L$ , См	$\kappa = K_{\text{яч}} \cdot L$ , См · см <sup>-1</sup>	$\lambda = \kappa / c_m \cdot 1000$ , См · см <sup>2</sup> /моль	$\alpha = f(c)$	$K_d$ , МОЛЬ/Л
1	0	0,1					
2	20	0,05					
3	40	0,025					
4	80	0,0125					
5	160	0,00625					
6	320	0,003125					

4. Выполните все пункты заданий (6 пунктов) к лабораторной работе, см. выше.

5. Постройте зависимость  $\lambda = f(c)$ , в координатах:  $1/\lambda = f(\lambda \cdot c)$ , см. рисунок 1. Найдите экспериментальные величины  $\lambda^\infty$  и  $K_d$  и сравните величину  $\lambda^\infty_{\text{эсп}}$  с табличным значением  $\lambda^\infty$  [23, стр. 123-125, 127], рассчитанным по формуле Кольрауша.

6. Рассчитайте термодинамические константы диссоциации исследуемого электролита и сравните их с экспериментальными.
7. Обоснуйте полученные результаты.

#### **4. Контрольные вопросы**

1. Принцип и традиционная схема измерений сопротивления растворов электролитов.
2. Что такое постоянная кондуктометрической ячейки и как она определяется?
3. Для чего в работе используется раствор KCl?
4. Почему в работе используется переменный ток высокой частоты?
5. Почему в работе необходимо пользоваться только дистиллированной водой?
6. В чем разница между сильными и слабыми электролитами?
7. Чем отличаются параметры: удельная электропроводность, молярная электро-проводность, предельная молярная электропроводность?
8. Сформулируйте закон Кольрауша и область его применения.
9. Почему закон разведения Оствальда неприменим для растворов сильных электролитов?
10. С какой целью проводится измерение электропроводности исследуемого раствора при разных разбавлениях?
11. Как рассчитать молярную проводимость по значению эквивалентной проводимости.

## 9. Кинетика

### 1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе [3,24-26]

Предметом химической кинетики являются основные закономерности протекания реакций во времени. Важнейшими характеристиками реакций являются скорость и механизм процесса. Последовательность элементарных стадий при превращении исходных реагентов в продукты называется механизмом реакции.

В связи со сложным характером реальных процессов выделяют элементарный акт химической реакции, определяемый как превращение, которое происходит в течение времени, меньше чем период между двумя столкновениями частиц. Это означает, что реагирующая система проходит через один потенциальный барьер с образованием одного активированного комплекса. Тогда любую сложную реакцию можно представить как ряд простых (элементарных) актов реакции.

Обычно в результате химической реакции происходит перегруппировка атомов (ионов), из которых состоят молекулы реагентов, что приводит к изменению их состава ( $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ), структуры (н-пентан  $\rightarrow$  изопентан) или заряда частиц ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^+$ ) без изменения природы самих атомов.

В дальнейшем мы будем пользоваться следующей классификацией химических реакций.

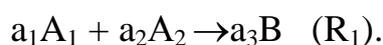
*По направлению* реакции подразделяют на необратимые, обратимые, последовательные, параллельные, сопряженные, цепные ит.д.

*В зависимости от числа частиц* (молекул или ионов), реагирующих в элементарном акте, различают реакции мономолекулярные (например, крекинг, изомеризация), бимолекулярные (гидролиз) и тримолекулярные (гидрирование оксида азота).

*По условиям протекания* реакции подразделяют на изотермические ( $T = \text{Const}$ ), изобарические ( $P = \text{Const}$ ), изохорические ( $V = \text{Const}$ ), адиабатические ( $Q = \text{Const}$ ), стационарные и с программируемой температурой или концентра-

цией. Два последних условия соответствуют нестационарным процессам, т.е. процессам, в которых скорость реакции изменяется во времени. По фазовому состоянию различают гомогенные (протекают в одной фазе) и гетерогенные реакции (протекают на границе раздела фаз (например, гетерогенный катализ, топочимия). Кроме того, все перечисленные реакции могут быть каталитическими или некаталитическими.

Любую сложную реакцию можно представить в виде ряда элементарных актов, в результате которых молекулы одного типа ( $A_1$ ) превращаются в другие молекулы (B), например:



В кинетике оперируют тремя основными переменными – **время, концентрация и скорость реакции**. Концентрация ( $C$ ) равна числу молекул  $i$ -го сорта ( $n_i$ ), заключенных в единичном объеме ( $V$ ).

$$C_i = \frac{n_i}{V} \{ \text{моль/л или кмоль/м}^3 \}. \quad (1)$$

В ходе реакции концентрации реагентов и продуктов изменяются, причем  $C_i = C_i(t)$  является непрерывной функцией. Кривую  $C_i(t)$  обычно называют **кинетической кривой**. **Скорость реакции** – это изменение числа молекул ( $n_A$ ) реагента (или продукта) во времени в единице реакционного пространства  $V$  (или  $S$  – для гетерогенных реакций).

Скорость реакции обеспечивает меру реакционной способности реагента. Более того, совокупность знаний о зависимости скорости реакции от условий эксперимента закладывается в основу схемы механизма реакции и кинетической модели.

Заметим, что скорость химической реакции всегда положительна. Если скорость химической реакции выражена по убыли исходного вещества в единице объема, то перед производной ставится знак минус. Если скорость химической реакции рассчитывается по накоплению продукта реакции, то перед производной ставится знак плюс.

Для реакции ( $R1$ ) можно определить скорость реакции по убыли реагента  $A_1$ . Если убыль концентрации реагента отнесена к бесконечно малому времени  $dt$ , то говорят об истинной скорости реакции, которая является скоростью реакции в данный момент времени [24, с.14]:

$$r_{A_1} = \frac{-dn_{A_1}}{V \cdot dt} = \frac{-dC_{A_1}}{dt}. \quad (2)$$

Кроме истинной скорости реакции (2), также используют понятие средней скорости, определяемой как отношение конечного изменения концентрации реагента (или продукта) за время  $\Delta t$  [1,24, с. 14]:

$$\bar{r} = \frac{C_1 - C_2}{t_1 - t_2} = \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (3)$$

На рисунке 1 истинная и средняя скорости представлены как тангенсы угла наклона касательных  $AN$  и  $AM$  к кинетической кривой. С уменьшением промежутка времени между двумя измерениями концентрации:  $\bar{r} \rightarrow r$  при  $\Delta t \rightarrow 0$ . Начальной скоростью реакции ( $r_0$ ) называют величину

$$r_0 = \frac{-dC_A}{dt} \text{ при } t \rightarrow 0.$$

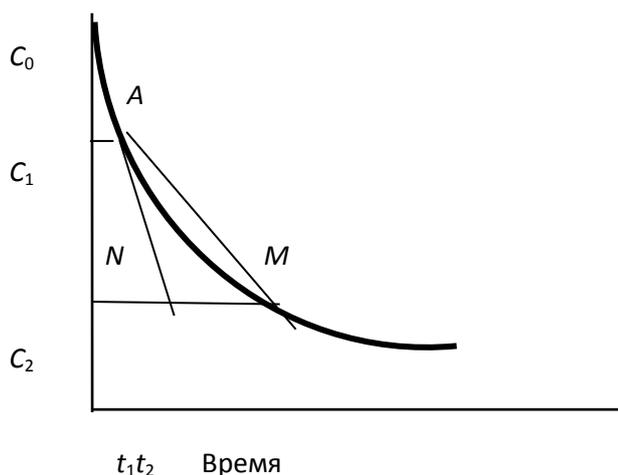


Рисунок 1 –изменение концентрации реагента во времени реакции:  $C_0$ ,  $C_1$  и  $C_2$ , соответственно начальная, текущие концентрации реагента в моменты  $t_1$  и  $t_2$ .

С уменьшением промежутка времени  $\Delta t$ , точка  $M \rightarrow N$  и средняя скорость  $\bar{r}$  приближается к истинной.

В кинетике часто используются вспомогательные величины:

• **безразмерная концентрация**

$$\alpha_A = \frac{C_A}{C(0)} \quad \text{при } t = 0, \alpha_A = 1, \quad (4)$$

• **степень превращения реагента (конверсия)** .

$$x_A = \frac{C_0 - C_A}{C_0} = 1 - \alpha_A, \quad (5)$$

• **время половинного превращения реагента**  $t_{0,5}$ , когда  $x = \alpha_A = 0,5$ ,

• **селективность по продукту**  $S_B$

$$S_B = \frac{C_B}{C(0) - C_A}, \quad (6)$$

• **выход продукта**

$$y_B = x_A \cdot S_B. \quad (7)$$

В основе кинетики лежат постулаты.

1. Химическая реакция протекает в результате соударения, по меньшей мере, двух статистически независимых частиц.

2. Реакция возможна в случае, если система соударяющихся частиц обладает пороговой энергией и подходящей пространственной ориентацией. Это пороговое значение энергии (минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией  $RT$ ), называется **энергией активации реакции**  $E_a$ .

3. Вероятность протекания реакции равна единице и не зависит от энергии частиц, если она больше  $E_a$  и равна нулю, если энергия частиц меньше  $E_a$ .

Из первого постулата кинетики следует, что скорость реакции ( $R_1$ ) при постоянной температуре:

$$r_1 = k_1 C_{A1}^{a1} C_{A2}^{a2}, \quad (8)$$

где коэффициент  $k_1$  называется **константой скорости**, которая зависит только от температуры. Эта зависимость называется **законом Аррениуса** и, в соответствии со вторым постулатом, имеет вид:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (9)$$

Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $k_0$  – предэкспоненциальный фактор, пропорциональный числу столкновений молекул с подходящей пространственной ориентацией, а множитель  $\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  учитывает долю молекул, имеющих при столкновении энергию  $E \geq E_a$  (**закон Больцмана**).

Показатели степени  $a_1$  и  $a_2$ , характеризующие эмпирическую зависимость скорости реакции от концентрации, называют **порядком реакции по веществу**: например,  $a_1$  – это порядок реакции по  $A$ . Для элементарных реакций  $a_1$  и  $a_2$  равны стехиометрическим коэффициентам; в сложных процессах порядок реакции по веществу может отличаться от стехиометрического коэффициента. Порядком реакции **называется сумма показателей степеней**  $m = (a_1 + a_2)$ , в которых величина концентрации входит в кинетическое уравнение. Из (8) ясно, что размерность константы скорости зависит от порядка реакции.

### Связь кинетики с термодинамикой

Выясним связь кинетики с термодинамикой. Поскольку термодинамика применима только к равновесным процессам, примем, что реакция ( $R_1$ ) является обратимой, и запишем аналогичное выражение скорости обратной реакции (–1):

$$r_{-1} = k_{-1} C_B^b. \quad (10)$$

Используя полученные знания в кинетике, найдем выражение для константы равновесия из условия равновесия  $r_1 = r_{-1}$ :

$$k_1 C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2} = k_{-1} C_B^b \text{ или } K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B^b}{C_{A_1}^{a_1} \cdot C_{A_2}^{a_2}}. \quad (11)$$

Таким образом, ясно, что константа равновесия равна отношению констант скорости для прямой и обратной реакции. Выражение (11) также известно как **закон действующих масс**, найденный эмпирически.

Продифференцируем (9) по температуре и получим после преобразования:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (12)$$

Учитывая (11) и (12), для константы равновесия  $K_c$  можно получить выражение

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2}. \quad (13)$$

С другой стороны, уравнение изобары химической реакции имеет вид:

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (14)$$

Сопоставляя (13) и (14) найдем, что

$$E_1 - E_{-1} = H_1 - H_2 = \Delta H^0, \quad (15)$$

т.е. разность значений энергии активации реакции в прямом и обратном направлении равна тепловому эффекту реакции (см. рисунок 2).

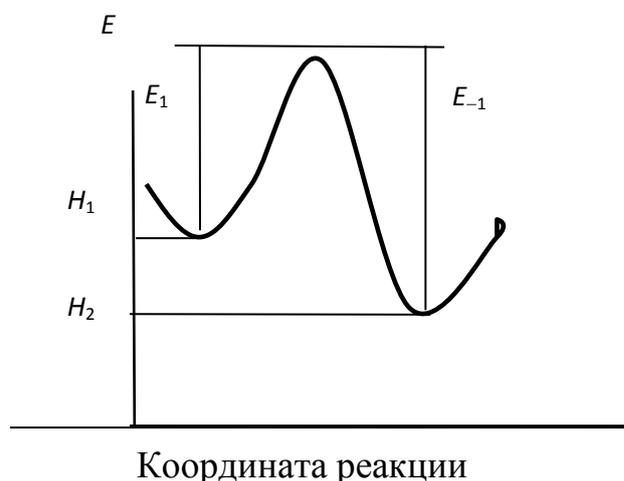


Рисунок 2 – Связь энергии активации и теплоты реакции.

$E_1$  и  $E_{-1}$  – энергии активации реакции в прямом и обратном направлении.

$H_1$  и  $H_2$  – теплоты образования исходных веществ и продукта

Отметим, что кинетика рассматривает движение реакционной системы через энергетический барьер  $E_a$ , а термодинамика рассматривает только равновесные состояния системы и переход между ними.

Таким образом, кинетическое уравнение можно записать в общем виде:

$$r_1 = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot F(C_i), \quad (16)$$

где  $F(C_i)$  – функция от концентрации реагентов, которая определяется механизмом реакции.

### **Факторы кинетики, экспериментальное определение энергии активации и порядка реакции**

Основными факторами, влияющими на скорость химической реакции, являются температура и концентрация реагентов, а также наличие растворителя и катализатора.

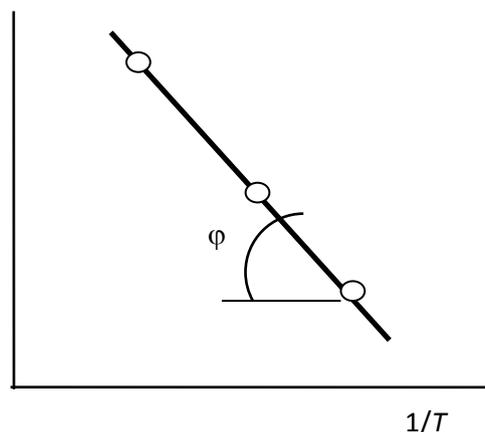
Сильная (экспоненциальная) зависимость скорости реакции от температуры приводит к тому, что при низких температурах обычно реализуются процессы с низкой энергией активации (например, гидрирование, алкилирование, гидратация) и, наоборот, при высоких температурах реализуются процессы с повышенной энергией активации (например, дегидрирование, крекинг, дегидратация). Отметим, что с повышением температуры возрастает вероятность диффузионного ограничения скорости реакции: диффузия «не успевает» за реакцией, так как температурный коэффициент диффузии ( $D \sim T^{0.5}$ ) существенно меньше, чем у реакции.

Значение энергии активации определяют по найденной экспериментально зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры ( $\ln k - 1/T$ ). В этих координатах тангенс угла наклона прямой численно равен отношению  $\frac{-E_a}{R}$  (рисунок 3).

Рисунок 3 – Определение энергии активации реакции по экспериментальным данным (точки):

$$\operatorname{tg}\varphi = -E_a/R$$

$\ln k ; (\ln r_0)$



Если константы скорости неизвестны, из температурной зависимости начальной скорости реакции ( $r_0$ ), в координатах « $\ln r_0; \frac{1}{T}$ » определяют так называемую наблюдаемую энергию активации  $E_n$ , близкую к  $E$ . Нетрудно заметить, что в случае, когда кинетическое уравнение имеет вид (16), т.е.  $F(C_i) \neq F(T)$ , значения  $E_n$  и  $E$  совпадают.

Необходимо подчеркнуть, что для точного определения энергии активации  $E_n$  при нахождении  $r_0(T)$  концентрации реагентов должны быть постоянными.

Величина энергии активации зависит от типа протекающей химической реакции. Для низкотемпературных некаталитических реакций величина энергии активации лежит в пределах 60–160 кДж/моль, для высокотемпературных реакций – в пределах 180–300 кДж/моль [3, с.8].

**Влияние концентрации на скорость реакции характеризует величина порядка реакции:** чем больше порядок реакции, тем сильнее это влияние. Как видно из кинетических кривых на рисунке 4, концентрация реагента убывает быстрее в случае более высокого порядка реакции. В результате такой зависимости при низких концентрациях преимущественно реализуются процессы с малым значением порядка реакции.

Для определения порядка реакции по реагенту известно несколько методов:

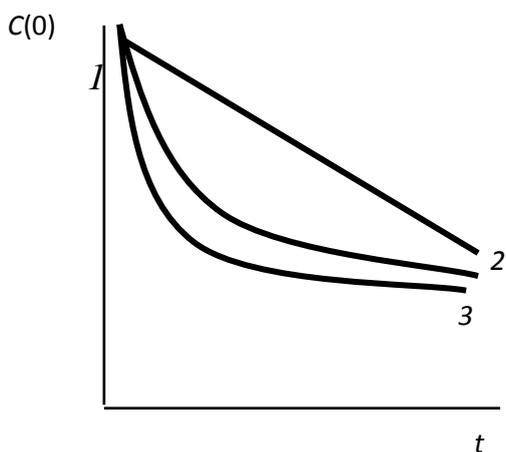


Рисунок 4 – Кинетические кривые для реакции, имеющей порядок по А:

$$m_A=0 (1), m_A=1 (2) \text{ и } m_A=2 (3) (T = \text{Const})$$

- Из кинетической кривой  $C_A(t)$ , изображенной на рисунке 1. В различные моменты времени, при соответствующей концентрации определяют скорость реакции путем дифференцирования кривой, получая набор значений  $r(C_A)$ . Тогда порядок реакции по реагенту А можно найти из выражения:

$$\log r = \log (k \cdot C_i) + a_1 \cdot \log C_A, \quad (17)$$

представленного в виде графика « $\lg r - \lg C_A$ », причем тангенс угла наклона прямой в этих координатах численно равен «временному» порядку реакции  $m_A$ .

В методе Вант-Гоффа проводится серия экспериментов с различными начальными концентрациями реагента А. Затем определяют начальную скорость реакции  $r_0(C(0)_A)$  и находят порядок реакции как тангенс угла наклона прямой в координатах « $\lg r_0 - \lg C(0)_A$ » (рисунок 5).

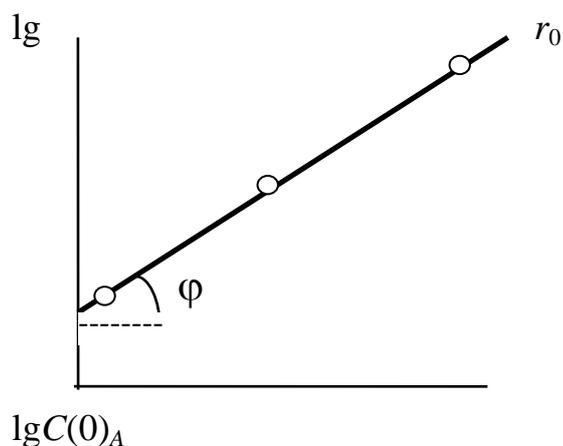


Рисунок 5 – Определение порядка реакции по экспериментальным данным:

$$\text{tg} \varphi = m_A$$

Таким же образом поступают в случае с веществом  $A_2$ .

Найденный таким образом порядок реакции называют **концентрационным**. Заметим, что для элементарных реакций **временной порядок совпадает с концентрационным**.

- Можно определить порядок реакции по зависимости времени полупревращения от начальной концентрации реагента.

Общая формула связи  $t_{0,5}$ ,  $m$  и  $C(0)$  имеет вид ( $m \neq 1$ ):

$$t_{0,5} = \frac{2^{m-1} - 1}{k(m-1) \cdot C_0^{m-1}}. \quad (18)$$

Для реакций 1-го порядка уравнению (18) неприменимо, так как ни  $\alpha(t)$ ,

ни  $t_{0,5}$  не зависят от концентрации реагента:  $t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k}$ .

- Наконец, порядок реакции можно найти методом подбора кинетического уравнения, анализируя применимость соответствующих кинетических уравнений для описания кривых  $C(t)$  ( $T = \text{Const}$ ) в линеаризующих координатах (см. таблицу 1). В данном методе критерием адекватности порядка реакции является постоянство значений константы скорости.

### Кинетический анализ элементарных реакций

Сформулируем прямую задачу кинетики, записав уравнение скорости в общем виде:

$$r = - \left( \frac{dC}{dt} \right)_V = k \cdot F(C_i), \quad (19)$$

где  $C$  – концентрация реагента, взятого в недостатке.

Для нахождения константы скорости необходимо проинтегрировать уравнение (19) с учетом начального условия:  $t = 0$ ,  $C_i = C(0)$ :

$$k = - \frac{1}{t} \int_{C(0)}^C \frac{dC}{F(C_i)}. \quad (20)$$

Таким образом, для вычисления  $k$  надо задать функцию от концентраций  $F(C_i)$  в явном виде, т.е. порядок элементарной реакции и ее стехиометрию.

Проиллюстрируем решение на примере необратимой реакции 2-го порядка



протекающей с константой скорости  $k_1$  при постоянном объеме. При анализе удобно пользоваться безразмерной концентрацией  $\alpha_i = C_i/C(0)$ . Запишем скорость реакции по убыли реагента  $A$ , а также в соответствии с первым постулатом кинетики:

$$r_1 = - \left( \frac{dC_A}{dt} \right)_V = k_1 \cdot C_A \cdot C_B. \quad (21)$$

Обозначим отношение начальных концентраций  $[B_0]/[A_0] = \mu = 1$  и преобразуем (21) в виде:

$$\left( \frac{dC}{C^2} \right) = k_1 \cdot dt, \quad \text{при } t=0, \quad C_{0A} = C(0). \quad (22)$$

С учетом начального условия, при  $t = 0$ ,  $\alpha = 1$ , решение (22) примет вид:

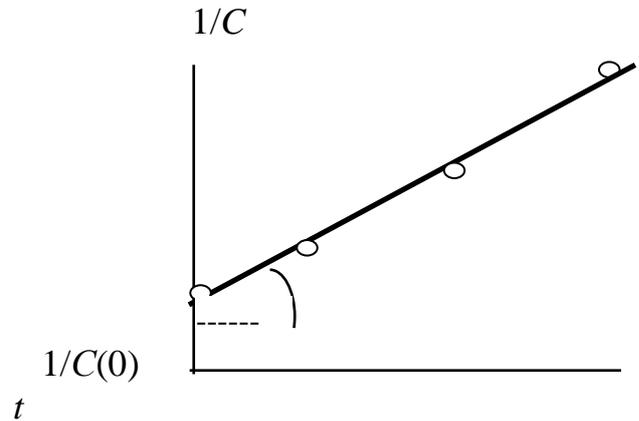
$$\alpha = \frac{1}{(1 + k_1 \mu C(0)t)} \quad \text{или} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C(0)} + k_1 \cdot \mu t. \quad (23)$$

Проверку применимости модели (23) для реакции ( $R_2$ ) и определения величины константы скорости выполняют следующим образом. Экспериментальные данные  $C(t)$  наносят в линеаризующих координатах уравнения (23), т.е. « $1/C = f(t)$ » (рисунок 6). Тогда тангенс угла наклона полученной прямой  $\operatorname{tg} \varphi = k_1 \cdot \mu$ , а отрезок на оси ординат численно равен обратной исходной концентрации реагента  $A$ .

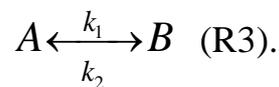
Время полупревращения  $t_{0,5}$  найдем из условия  $\alpha = 0,5$ , тогда

$$t_{0,5} = \frac{1}{k_1 \mu C(0)}. \quad (24)$$

Рисунок 6 – Демонстрация применимости модели (23) для реакции второго порядка:  $\operatorname{tg}\varphi = k_1\mu$



Рассмотрим также кинетический анализ обратимой реакции 1-го порядка:



В этом случае необходимо принимать во внимание и обратную реакцию. В результате кинетическое уравнение будет иметь следующий вид:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_V = k_1 C_A - k_2 C_B. \quad (25)$$

Обозначим  $C_A = [A]$  и примем для упрощения  $C_B = C(0)$  и  $C_B = 0$ , при  $t = 0$ , тогда это уравнение примет вид:

$$-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_V = k_1[A] - k_2(C(0) - [A]). \quad (26)$$

Приведем это уравнение к безразмерному виду, поделив на  $k_2(C(0))$  и после разделения переменных получим:

$$-k_2 \cdot dt = \frac{d\alpha}{(1+K) \cdot \alpha - 1}, \quad \text{при } t = 0, \alpha = 1. \quad (27)$$

Решение уравнения (27) имеет вид:

$$-k_2 \cdot t = \frac{\ln[(1+K) \cdot \alpha - 1]}{1+K}. \quad (28)$$

Найдем  $\alpha(t)$ , преобразовав (28):

$$\alpha = \frac{1}{1+K} + \frac{K \cdot \exp(-k_{1+2}t)}{1+K}, \quad (29)$$

а также безразмерную концентрацию продукта  $\beta$ , учитывая, что  $\alpha + \beta = 1$ :

$$\beta = \frac{K}{(1+K)} - \frac{K \cdot \exp(-k_{1+2}t)}{1+K}. \quad (30)$$

Из (30) видно, что равновесный выход продукта ( $t \rightarrow \infty$ ) определяется только константой равновесия

$$y(B)_{eq} = \beta_{t \rightarrow \infty} = \frac{K}{1+K}. \quad (31)$$

Таблица 1 – Решения кинетических уравнений различных порядков ( $m = 0-2$ )

Кинетическое уравнение $r = -d[A]/dt = \dots$	Размерность $k_i$	$t_{0,5}$	$\alpha(t) = 1-x$
$k$ ( $m = 0$ )	моль/(л·с)	$0,5C(0)/k$	$1-\alpha = kt/C(0)$
$k[A]^{0,5}$ ( $m = 0,5$ )	(моль/л) $^{0,5}$ с $^{-1}$	$(2-\sqrt{2})\sqrt{C(0)}/k$	$1-\alpha^{0,5} = kt/2\sqrt{C(0)}$
$k[A]$ ( $m = 1$ )	с $^{-1}$	$\ln 2/k$	$-\ln \alpha = kt$
$k[A][B]$ ( $m = 2$ ) $[B]/[A] = \mu$	(л/моль·с)	$(k\mu C(0))^{-1}$	$\alpha = (1+k\mu C(0)t)^{-1}$
$k_1[A] - k_2[B]$ (обр.) ( $m = 1$ ) ( $k_1 + k_2$ ) = $k_{1+2}$	с $^{-1}$	$\frac{\ln[2K/(K-1)]}{k_{1+2}}$	$\alpha = (1+K)^{-1} + K \cdot \exp(-k_{1+2}t) \times (1+K)^{-1}$ $y/y_\infty = 1 - \exp(-k_{1+2}t);$ $y_\infty = K \cdot (1+K)^{-1}$
$k_1[A]^2 - k_2[D]^2$ (обр.) ( $m = 2$ ) $[D] =$ $= [A]_0 - [A]$	(л/моль·с)	$t_{0,5}$ – неявная функция $C(0), k,$ $K$ и $\alpha_{0,5}$	$\alpha = [1 + \exp(t)] \times [(1 + \sqrt{K} + (1 - \sqrt{K}) \exp(t))^{-1}]$ $\exp(t) = \exp(-2C(0)k_1t \cdot (K)^{-0,5})$
$A \rightarrow B \rightarrow D$ $k_1k_2$ $d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$	с $^{-1}$	$t_{\max} = \ln z \cdot (k_1 - k_2)^{-1}$	$y_{Bm} = z^{1/(1-z)}; k_1/k_2 = z \neq 1$

Время полупревращения,  $t_{0,5}$  найдем из условия  $\alpha = 0,5$ , тогда

$$t_{0,5} = -\frac{1}{k_2(K+1)} \ln[0,5 - 0,5/K], \quad (32)$$

видно, что превращение  $> 50\%$  возможно только в случае  $K > 1$ , что согласуется с уравнением (31).

В случае протекания обратимой реакции 1-го порядка можно определить константу равновесия по экспериментальному значению максимального выхода продукта  $y_{eq}$ :

$$K = \frac{y_{eq}}{1 - y_{eq}}. \quad (33)$$

Результаты кинетического анализа для других реакций 0–2-го порядка обобщены в таблице 1.

## 2. Задачи для самостоятельного решения

1. При гидролизе мыла в избытке воды постоянное значение рН (равновесие) достигается при конверсии мыла 75%. Время полупревращения мыла равно 30 мин. Найти константы скорости гидролиза  $k_1$  и омыления  $k_2$ .



Эту бимолекулярную реакцию можно описать уравнением 1-го порядка. Почему?

Ответ:  $k_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ .  $k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$

2. При исследовании протекания некоторой реакции получены экспериментальные данные по изменению концентрации исходного вещества А в системе:

t, мин	0,0	1,0	2,0	5,0	10,0
$C_A$ , моль/л	2,000	1,902	1,810	1,558	1,213

Определить константу скорости реакции, порядок реакции и период полупревращения компонента А.

3. В реакции первого порядка степени превращения исходного вещества А достигает 50 % при температуре 50 °С за время 50 минут, при температуре на 20 °С выше степень превращения равна 70 % за время 70 минут. Определить константу скорости реакции при данных температурах и энергию активации.

3. Найти граничную температуру для двух реакций первого порядка с

константами скорости:  $k_1 = 10^{10} \exp\left(\frac{-75000}{RT}\right)$ ;  $k_2 = 10^{15} \exp\left(\frac{-120000}{RT}\right)$ .

Значение этой температуры находим по уравнению:  $T_{гр} = \Delta E / [R \ln(k_1/k_2)]$

4. Дана константа пиролиза этана  $k = 2 \cdot 10^8 \exp(-200000/RT)$ ,  $\text{с}^{-1}$ . Найти температуру, обеспечивающую конверсию  $x = 80\%$  ( $\alpha = 0,2$ ) в реакторе  $V = 6 \text{ м}^3$  при подаче сырья  $Q = 240 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Ответ:  $766,5^\circ\text{C}$ .

5. Дана константа скорости ( $0,6 \text{ с}^{-1}$ ) дегидрования пропана  $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$ . Найти время контакта и количество катализатора для обеспечения производительности по  $\text{C}_3\text{H}_6 Q = 300 \text{ м}^3/\text{мин}$  при степени превращения  $x = 45\%$ .

Ответ:  $t_k = 0,996 \text{ с}$ .  $V_{кт} = 4,98 \text{ м}^3$

6. Даны константы скорости крекинга углеводорода при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Найти энергию активации реакции и константу скорости при  $T_3$ :

$k_1 = 0,25 (\text{ч}^{-1})$  и  $k_2 = 0,8 (\text{ч}^{-1})$ .  $T_1 = 723\text{K}$ ;  $T_2 = 753\text{K}$ ;  $T_3 = 800\text{K}$

Ответ:  $E = 175492 \text{ Дж/моль}$ ;  $k_3 = 4,153 \text{ ч}^{-1}$ .

7. Энергия активации гидрирования ацетилену равна  $40 \text{ кДж/моль}$ . Кинетическое уравнение имеет вид:  $r = k (P_{\text{C}_2\text{H}_2})^{0,5} (P_{\text{H}_2})^{1,5}$ ; скорость реакции при  $300 \text{ K}$  и  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,5 \text{ атм}$  равна  $1 \text{ моль/(л.ч)}$ . Найти скорость реакции ( $r$ ) при:  $T = 350\text{K}$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1$  и  $P_{\text{H}_2} = 2 \text{ атм}$ .

Ответ:  $r_2 = 111,8 \text{ моль/(л.ч)}$ .

8. Константа скорости реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$   $k = 0,2 \text{ л/(моль.мин)}$ . Найти время, обеспечивающее степень превращения хлора ( $x = 80\%$ ) и количество катализатора, дающего производительность по  $\text{HCl}$  ( $Q = 1,1 \text{ м}^3/\text{мин}$ ); молярное соотношение реагентов  $\mu = \text{H}_2 / \text{Cl}_2 = 3$ . Для хлора  $C(0) = 0,12 \text{ M}$ .

Ответ:  $t = 4,66$  мин;  $V_{\text{кт}} = 5,13$  м<sup>3</sup>

9. Для реакции  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  при 673К получены результаты:

№ опыта	Начальная концентрация, ммоль/л		Начальная скорость, ммоль/(л·с)	Константа скорости, $10^3 \cdot k(\text{л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{с}^{-1})$
	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>		
1	5	12	2,4	2,829
2	5	6	1,23	2,899
3	20	12	4,77	2,811

Найти порядок по каждому реагенту и константы скоростей реакции для опытов 1-3. Написать обобщенное кинетическое уравнение для данной реакции.

Ответ: Порядок реакции по водороду  $n_{\text{H}}=1$ , по закиси азота

$n_{\text{N}_2\text{O}}=0,5$ . Подтвердить.

9. Энергия активации распада оксида этилена равна 120 кДж/моль, время полураспада  $t_{1/2} = 150$  мин при 650К. Найти константу скорости реакции (1й порядок) при температуре 750К

Ответ:  $0,0046 \text{ мин}^{-1}$

10. При дегидрировании бутена ( $C_0=3,0$  ммоль/л) последовательно превращается в бутadiен (Д) и в кокс. Для схемы  $B \rightarrow D \rightarrow K$  константы скорости  $B \rightarrow D$  ( $0,6 \text{ с}^{-1}$ ) и  $D \rightarrow K$  ( $0,3 \text{ с}^{-1}$ ). Найти максимальную концентрацию Д (ммоль/л) и время максимума.

Ответ:  $[D]_{\text{M}} = 1,5$  ммоль/л и  $t_{\text{M}} = 2,31$  с.

11. Определите энергию активации реакции, если скорость реакции увеличивается в 3,4 раза при возрастании температуры на 20 К: а) при 330 К; б) при 600 К.

12. Энергия активации реакции термического разложения вещества А составляет 130 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен  $3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Вычислить время, за которое реакция протекает а) на 75 % при температуре 60 °С, б) на 95 % при 90 °С.

### 3. Практическая часть

#### Лабораторная работа №14(вариант 1)

#### Изучение кинетики гидролиза уксусного ангидрида с использованием метода электропроводности

**Цель работы:** определить константы скорости реакции гидролиза уксусного ангидрида при трех температурах, рассчитать энергию активации реакции и предэкспоненциальный множитель.

Для выполнения поставленной цели необходимо:

- 1) экспериментально найти зависимость электропроводности реакционной смеси от времени протекания реакции в диапазоне температур от 25°C (комнатная температура) до 45°C;
- 2) определить порядок реакции гидролиза уксусного ангидрида и три значения константы скорости реакции в диапазоне 25°C – 45°C;
- 3) рассчитать энергию активации данной реакции, с использованием значений константы скорости.

#### Приборы и реактивы

- Учебно-лабораторный комплекс «Химия» (УЛК «Химия») в следующей комплектации:
  - центральный контроллер,
  - модуль «Электрохимия» в комплекте с электродами для измерения,
  - модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (на 150 см<sup>3</sup>) мешалкой и датчиком температур;
- уксусный ангидрид (1 см<sup>3</sup>);
- дистиллированная вода (99 см<sup>3</sup>).



**Рисунок 8 – Вид сверху на контроллер и модуль «Термостат»:**

4 – термостат, 5 – мешалка, 6 – электроды, 7 – термодатчик



Термостат закрывают крышкой и подключают электроды 6 для измерения электропроводности кразьемам модуля, обозначенными  $I_iR_i$  и термодатчик 7 к разьему 1 на задней стенке модуля «Термостат» (рисунок 9).

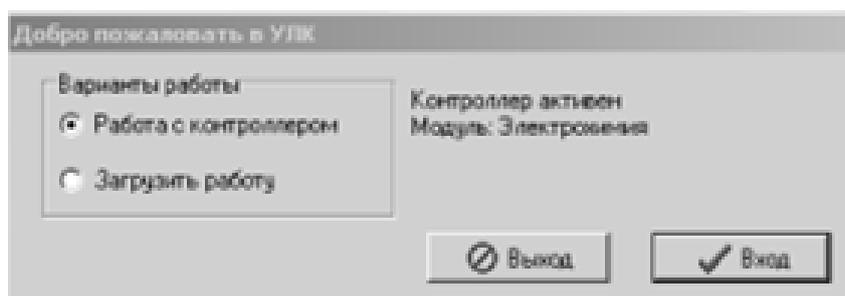


Рисунок 9 – Задняя стенка модуля

Универсальный контроллер подключают к персональному компьютеру через COM-порт спомощью специального соединительного кабеля (рисунок 10).



Включают контроллер и компьютер и запускают программу управления УЛК «Химия» – **elsms2.exe**(см. на рабочем столе компьютера).



В появившемся диалоговом окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирают вариант работы с УЛК –«Работа сконтроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллером появятся сообщения: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Термостат». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

Далее попадаем в окно управления программой (рисунок 11). Выделите опцию «Управление» в окне программы «Система управления учебно-лабораторным комплексом» и очистите память от предыдущих экспериментов нажатием кнопки «Обновить».

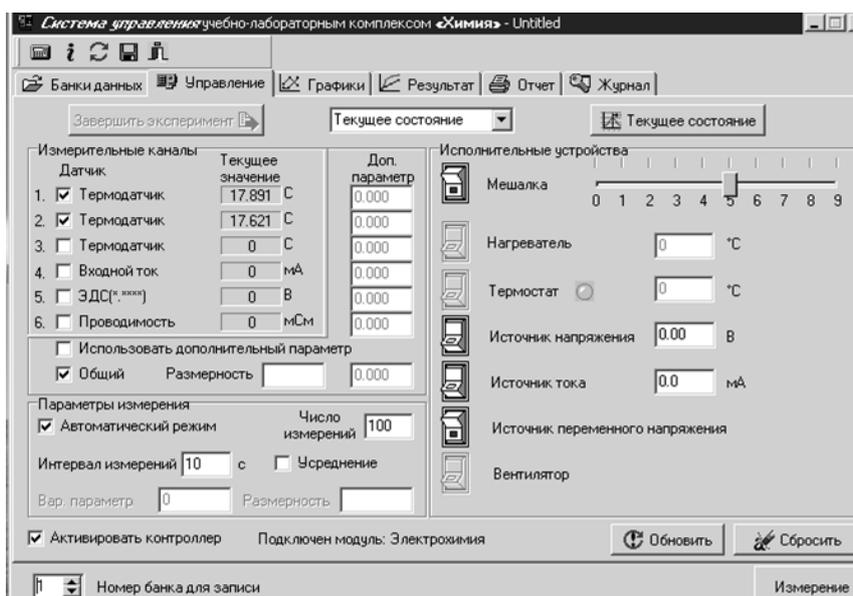


Рисунок 11 – окно программы «Система управления УЛК»

Нажимают любую кнопку контроллера и переходят в главное меню. Для выбора лабораторной установки из пункта главного меню «1. Выбор установки» находят пункт «3. Термостат +электрохимия» (производится контроллером автоматически) и подтверждают выбор нажатием кнопки «стрелка».

Датчик температуры соединяют первым измерительным каналом. Для этого в пункте главного меню «2. Каналы измерения» перемещают курсор до строки «1-й канал» и после перехода ко второй строке (с помощью кнопок «←» и «→») кнопками «↑» и «↓» выбирают пункт «1. Термодатчик».

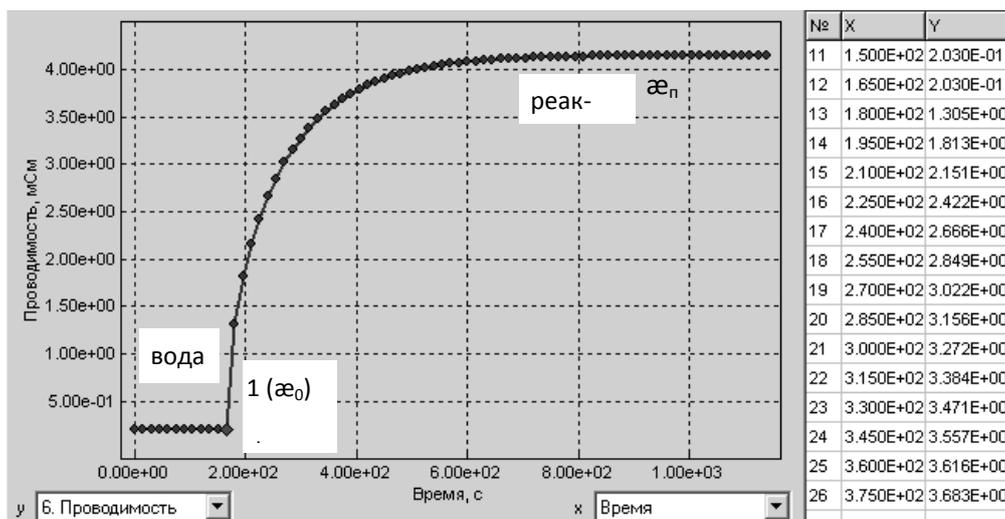
Для быстрого термостатирования ячейки необходимо обеспечить в ней интенсивное перемешивание. Для этого в перечне исполнительных устройств переходят к пункту «1. Магнитная мешалка» и, перейдя к полю интенсивности перемешивания с помощью кнопок «←» и «→», выбирают скорость перемешивания (рекомендуемая интенсивность – 3) кнопками «↑» и «↓».

Контроллер позволяет производить измерения в автономном режиме через фиксированные промежутки времени (15 с). Для этого необходимо в пункте главного меню «4. Мониторинг текущей работы» перейти к экрану параметров измерений (двухкратным нажатием клавиши «стрелка») и настроить

цикл измерений. Выбирают автоматический режим записи экспериментальных данных («авто»). Устанавливают только номер банки и число измерений 100 (номер ячейки обнуляется автоматически при запуске измерений). Контроллер позволяет хранить в памяти данные 8 опытов (банки 0–7).

Для измерения проводимости щелчком мыши курсором ставят «птичку» в поле шестого канала; для подачи переменного напряжения на электроды при проведении работы необходимо также выбирать и включить «Источник переменного напряжения». Далее включают мешалку на два условных деления и кнопку «Измерение» в системе управления УЛК и ждут выхода термостата на заданный температурный режим (например, 25°C).

После этого на экране появляется диалоговое окно «Обмен данными с контроллером» в котором фиксируется график зависимости проводимости ячейки от времени ( $\kappa(t)$ ) (рисунок 12). В начале опыта (слева на рисунке 12) проводимость воды для 3–5 точек должна оставаться постоянной.



**Рисунок 12 – Изменение проводимости ячейки во времени при  $T = 45^\circ\text{C}$  (318K)**

Затем с помощью пипетки при перемешивании воды магнитной мешалкой добавляют в ячейку 1 см<sup>3</sup> уксусного ангидрида, что приводит к скачкообразному росту проводимости до значения  $\kappa_0$  (точка 1 на рисунке 12), соответствующую

щего раствору уксусного ангидрида. Далее регистрируют увеличение электропроводности во времени за счет протекания реакции гидролиза от  $\kappa_0$  до предельной проводимости  $\kappa_{\text{п}}$ . Электропроводность регистрируется на дисплее непрерывно в течение 15–40 минут, соответственно, при температуре 45–25°C (чем выше температура, тем быстрее завершается реакция). Типичные измерения проводимости реакционной смеси от времени реакции проводят при 25°C – 45°C.

Повторно добавляют уксусный ангидрид в чистую ячейку с водой и измеряют электропроводность реакционной смеси при другой температуре. При каждой температуре определяют время начала реакции  $t_0$  и значения начальной  $\kappa_0$  и предельной проводимости  $\kappa_{\text{п}}$ . Время начала реакции  $t_0$  и значение  $\kappa_0$  определяют по резкому скачку с изломом на кривой проводимости  $\kappa(t)$  в файле лабораторной работы.

После достижения предельного значения проводимости нажимают кнопку «Стоп» в диалоговом окне «Обмен данными с контроллером», что приводит к автоматической записи результатов измерения в память ПК и к появлению исходного диалогового окна «Система управления УЛК«Химия»».

Результаты измерения также автоматически заносятся в память ПК, откуда в дальнейшем извлекаются файлы с целью последующей кинетической обработки полученных данных и определения константы скорости. Для этого в диалоговом окне «Система управления УЛК «Химия»» ставят курсор на опцию «Графики» и после щелчка вызывается опция «Добавить рабочий график». После двойного щелчка мыши по данной опции появляется диалоговое окно «Выберите каналы», где выбирается по координате «Предпочтительно» время, а по координате «Y» – проводимость. Затем нажимают с помощью курсора мыши кнопку «Принять», после чего появляется график (рисунок 12), где справа приводятся также табличные данные  $Y(X)$ . Для получения данных по проводимости для определенного значения времени также можно пользоваться кнопкой «Прицел». Для этого ставят курсор на кривую в интересующей нас

точке и получают результат по проводимости и времени внизу диалогового окна.

### Обработка результатов измерений

Результаты измерений проводимости реакционной смеси в ходе гидролиза уксусного ангидрида и данные расчетов константы скорости по уравнению (44) для каждой температуры оформляют в виде таблицы 2. При этом шаг значений  $\kappa$  для расчета функции «П» выбирают в соответствии с заданным изменением  $\kappa \sim 0,1-0,2 \cdot 10^{-3}$  См. Значение  $\kappa_n$  для расчета выбирают при максимальной температуре опыта (45°C).

Таблица 2 – Изменение проводимости реакционной смеси в ходе гидролиза уксусного ангидрида и расчетные величины для определения константы скорости реакции.

$$T = 298\text{K}; \kappa_n = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ См}; \kappa_0 = 0,746 \cdot 10^{-3} \text{ См}; t_0 = 180 \text{ с}; \kappa_n - \kappa_0 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ См}$$

$t \cdot 10^{-2}, \text{ с}$	$\kappa \cdot 10^3, \text{ См}$	$\Pi^2 = 0,5(\kappa - \kappa_0)^2 / (\kappa_n - \kappa_0)^2$	$-\ln(1 - \Pi^2)$	$10^2 \cdot k, \text{ мин}^{-1}$
1,00	0,096			Данные для воды
1,65	0,096			
1,80	0,746			Нестационарный период
2,10	0,996			
2,70	1,44			
3,00	1,60	0,0376	0,038	1,9
3,45	1,79			
3,60	1,85	0,0	0,065	2,17
3,90	1,95			
4,05	2,00	0,0814	0,0849	2,26
4,80	2,19			
5,10	2,26	0,119	0,126	2,30
5,40	2,31			
5,70	2,37	0,137	0,147	2,26
6,00	2,42			
6,60	2,50	0,1595	0,174	2,17

7,35	2,58			
7,65	2,61			
7,80	2,62	0,182	0,201	2,01
8,40	2,67			$k_{cp} = 2,23 \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$
9,00	2,71			
10	2,77	–	–	

Значения константы скорости также могут быть определены как тангенс угла наклона прямых в координатах « $\ln[1-\Pi^2] - (t-t_0)$ » (рисунок 13). Значения  $k$  по ходу реакции не должны различаться больше, чем на 10 %.

Аналогично находят константу скорости при других температурах. Для оценки энергии активации необходимо провести указанные выше измерения при трех (или более) различных температурах. Значение энергии активации, а также  $k_0$  ( $\text{мин}^{-1}$ ) можно определить с использованием уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT. \quad (34)$$

Из линейной зависимости в координатах уравнения (34) (рисунок 14) находят  $E_a = R \cdot |\text{tg}\varphi|$  и затем рассчитывают  $k_0 = k \cdot \exp(E/RT)$ .

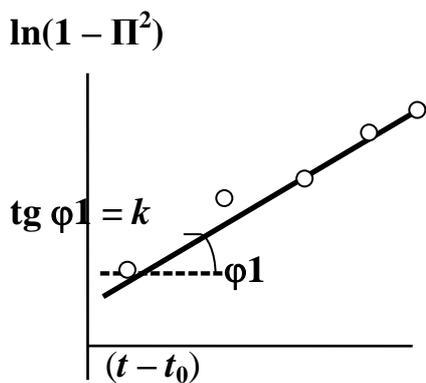


Рисунок 13 – Кинетика реакции гидролиза уксусного ангидрида в координатах уравнения 1-го порядка

### Выводы

При трех температурах найдены константы скорости реакции гидролиза уксусного ангидрида,  $k_{T1} = \dots : k_{T2} = \dots : k_{T3} = \dots \text{мин}^{-1}$ , определена энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель:

$$E = \dots \text{кДж/моль}; \quad k_0 = \dots \text{мин}^{-1}.$$

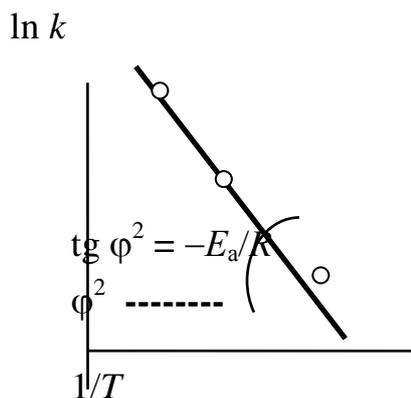


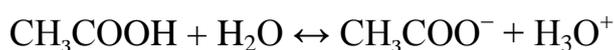
Рисунок 14 – Определение энергии активации реакции гидролиза уксусного ангидрида по экспериментальным данным

## Связь электропроводности с концентрацией уксусной кислоты

Гидролиз уксусного ангидрида идет практически необратимо и реакцию можно описать следующим уравнением:



В результате протекания реакции образуется уксусная кислота, и, как следствие ее быстрой диссоциации:



электропроводность раствора увеличивается. Увеличение электропроводности ( $\kappa$ ) реакционной смеси полностью обусловлено ростом концентрации уксусной кислоты, поскольку ангидрид не является диссоциирующим соединением и его вкладом в изменение проводимости можно пренебречь. Следовательно, критерием оценки скорости реакции может выступать изменение электропроводности раствора в единицу времени. Для исследования кинетики реакции по изменению электропроводности реакционной смеси нам нужно найти связь между электропроводностью и концентрацией уксусной кислоты.

В соответствии с теорией слабых электролитов [3] связь проводимости с концентрацией электролита описывается уравнением:

$$\lambda = K\lambda_{\infty} ((1+4C/K)^{0.5}-1)/2C \quad (36)$$

где  $K$  (моль/л) – константа равновесия диссоциации слабого электролита;  $\lambda$  и  $\lambda_{\infty}$  – текущая и предельная (при бесконечном разбавлении) молярная проводимость кислоты.

При малых значениях  $K$  (для уксусной кислоты  $K \sim 10^{-5}$  М) и  $C \gg 10^{-3}$  М выражение  $((1+4C/K)^{0.5}-1)$  можно представить как  $2(C/K)^{0.5}$ , и (36) можно представить как

$$\lambda = K\lambda_{\infty} 2(C/K)^{0,5}/2C = \lambda_{\infty}(K/C)^{0,5} \quad (36a)$$

С другой стороны,  $\lambda = 10^{-3}\kappa/C$ , откуда, исключая  $\lambda$ , найдем зависимость проводимости от концентрации слабого электролита

$$\kappa \sim 10^3 \lambda_{\infty} (KC)^{0,5}, \quad (37)$$

и, следовательно, можно определить концентрацию

$$C \approx b\kappa^2, \quad (38)$$

где  $b = (10^{-6}/K\lambda_{\infty}^2)$  – коэффициент пропорциональности.

Для проверки применимости уравнения (38) были проведены измерения проводимости водных растворов уксусной кислоты в области концентраций 2,5–100 ммоль/л, что приблизительно соответствует степени превращения ангидрида 1,3–60 %. Экспериментальные данные проводимости водного раствора уксусной кислоты в диапазоне концентраций, соответствующих измеряемой степени превращения ангидрида, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость проводимости водного раствора уксусной кислоты от концентрации при 298К

$C_{\kappa}$ , моль/л	$\kappa \cdot 10^3$ , См	$\kappa^2 \cdot 10^6$ , См <sup>2</sup>	$b \cdot 10^{-4}$ , моль/(л.См <sup>2</sup> )
0,100	1,505	2,265	4,415
0,050	1,165	1,357	3,685
0,033	0,973	0,947	3,485
0,025	0,867	0,752	3,324
0,020	0,716	0,513	3,899
0,010	0,519	0,269	3,717
0,0033	0,432	0,187	1,765
0,0025	0,384	0,147	1,701

В соответствии с уравнением (38) при 30-кратном изменении концентрации уксусной кислоты в области  $0,10 > C > 0,0033$  М наблюдается прямая зависимость концентрации от квадрата проводимости  $C \approx (3,622 \pm 0,275) \cdot 10^4 \kappa^2$ . От-

клонения при малой концентрации кислоты, по-видимому, связаны с существенным вкладом уксусного ангидрида в суммарную проводимость.

**Таким образом, в кинетических уравнениях вместо концентрации уксусной кислоты можно использовать пропорциональную величину квадрата проводимости реакционной смеси, т.е.  $\kappa^2$ .**

Однако следует иметь в виду, что в связи с отклонениями от квадратичной зависимости (38) для кинетических расчетов следует брать данные, соответствующие среднему участку кинетических кривых, где выполняется условие  $0,10 > C > 0,003$  М.

### **Кинетическое описание реакции гидролиза уксусного ангидрида**

Гидролиз уксусного ангидрида



является бимолекулярной реакцией, протекающей при значительном избытке воды по сравнению с ангидридом (А). Расчёт показывает, что количество молей воды ( $99 \text{ см}^3 \sim 5,5$  моль) более чем в 50 раз превышает количество молей ангидрида ( $1 \text{ см}^3 \sim 9$  ммоль). В таких условиях кинетика гидролиза может быть описана уравнением 1-го порядка.

В соответствии с 1-м постулатом кинетики для реакции (R4) скорость накопления кислоты описывается уравнением 1-го порядка.

$$dC_k / dt = 2kC_a. \quad (39)$$

Для интегрирования (39) найдем связь между концентрациями ангидрида и кислоты. Из уравнения (R4) видно, что из одной молекулы ангидрида образуются две молекулы кислоты, поэтому

$$C_k = 2(C_o - C_a) \text{ откуда } C_a = C_o - \frac{1}{2} C_k, (40)$$

где  $C_a$  и  $C_k$  – текущие концентрации ангидрида и кислоты;  $C_0$  – начальная концентрация уксусного ангидрида

Подставляя (40) в (39), получаем исходное дифференциальное уравнение:

$$dC_k/dt = 2k(C_0 - 0,5C_k) \quad (41)$$

с граничными условиями: при  $t = t_0, C_k = 0$  ( $\alpha = \alpha_0$ ),

$$\text{при } t \rightarrow t_{\text{п}}, C_k = C_{\text{п}} \quad (\alpha \rightarrow \alpha_{\text{п}}),$$

где индекс «п» соответствует предельным значениям в конце опыта.

Проинтегрируем выражение (41) и получим

$$-\ln(1 - C_k/2C_0) = k(t - t_0). \quad (42)$$

Для исключения концентраций  $C_k$  и  $C_0$  учтем, что все изменения проводимости связаны с накоплением кислоты, т.к. проводимость ангидрида меньше чем в 10 раз проводимости кислоты и можно пренебречь изменением концентрации ангидрида. Тогда с учетом приближенной зависимости (38) получим:

$$C_k = b(\alpha - \alpha_0)^2; \quad C_{\text{п}} = b(\alpha_{\text{п}} - \alpha_0)^2.$$

Поскольку максимально возможное увеличение проводимости соответствует концентрации исходного вещества, вместо  $C_0$  можно использовать пропорциональную величину  $(\alpha_{\text{п}} - \alpha_0)^2$ , причем для расчета выбирают значение  $\alpha_{\text{п}}$  при максимальной температуре опыта (т.е.  $\sim 45$  °C).

Тогда вместо отношения концентраций в (42) можно использовать функцию проводимости  $\Pi = (\alpha - \alpha_0)/2(\alpha_{\text{п}} - \alpha_0)$ , то есть:

$$C_k/2C_0 = (\alpha - \alpha_0)^2 / 2(\alpha_{\text{п}} - \alpha_0)^2 = \Pi^2, \quad (43)$$

Тогда кинетическое уравнение реакции гидролиза можно записать в виде:

$$-\ln[1 - \Pi^2] = 2k(t - t_0), \quad (44)$$

Очевидно, что применимость уравнения (44) для описания кинетики можно проверить путем построения линейной зависимости в координатах: « $-\ln[1 - \Pi^2] - (t - t_0)$ ». Соответствующая проверка приведена на рисунке 13.

В случае выполнения указанной линейной зависимости величину  $k$  рассчитывают как тангенс угла наклона прямой в координатах « $\ln[1 - \Pi^2]$ » – время реакции  $(t - t_0)$ . Затем определяют среднюю величину и оценивают доверительный интервал найденного значения константы скорости реакции (см. Приложение).

## Лабораторная работа № 14(вариант 2)

### Фотометрическое изучение кинетики разложения комплексного триоксалата марганца

#### Цель работы:

Целью работы является определение константы скорости реакции разложения триоксалата марганца.

#### Краткая теоретическая часть

Реакция разложения комплексного иона триоксалата марганца выглядит следующим образом:



Хотя механизм реакции сложен, зависимость ее скорости подчиняется уравнению первого порядка и, следовательно, ее константу скорости при заданной температуре можно определить по уравнению [25-27]:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (4.2)$$

где  $k$  – константа скорости,  $t$  – время реакции,  $C_0$  – начальная концентрация реагента,  $C$  – концентрация в момент времени  $t$ .

При проведении работы проводится реакция восстановления перманганата калия с образованием комплекса триоксалата марганца (III). Далее образовавшийся комплекс разлагается до бесцветного соединения марганца (II). Изменение окраски раствора при этом обусловлено различием в спектрах поглощения перманганат-ионов и триоксалата марганца (III)[27]. Спектры поглощения показаны на рисунке 15.

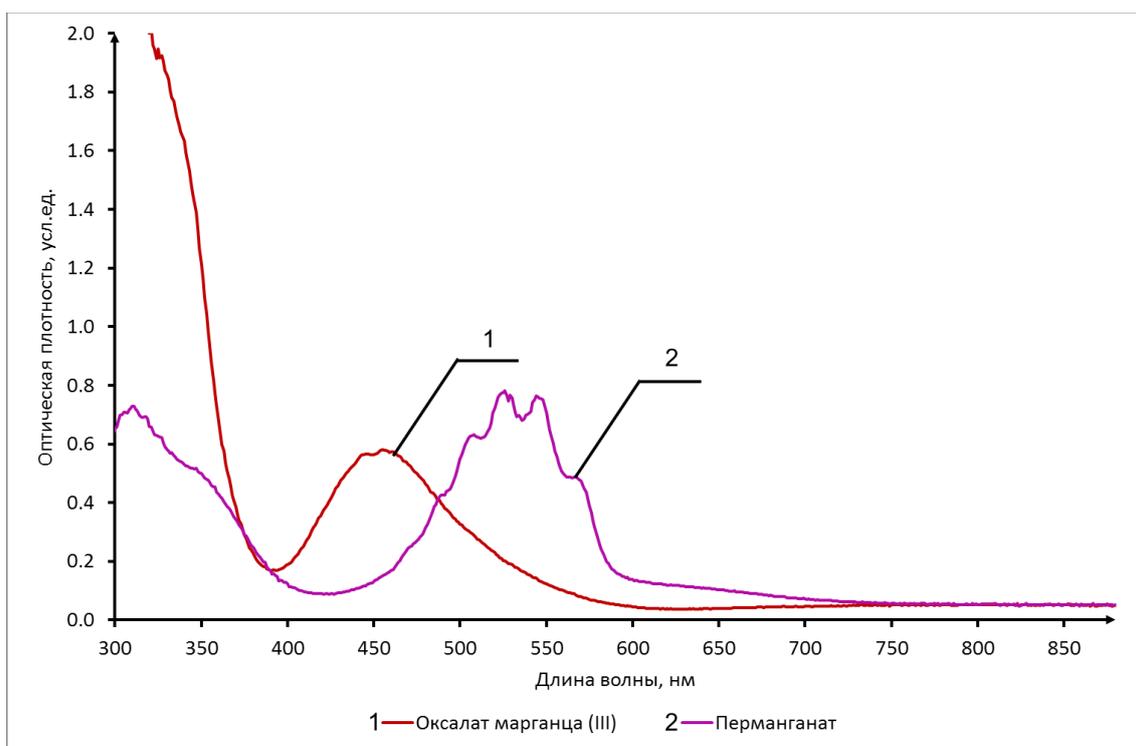


Рисунок 15 – Спектры поглощения водных растворов перманганата калия и триоксалата марганца (III)[27]

Согласно **закону Бугера-Ламберта-Бера**, оптическая плотность раствора пропорциональна его концентрации[4, 25, с.30]:

$$A \equiv \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} l c. \quad (4.3)$$

где  $A$  – оптическая плотность,  $I_0$ – интенсивность падающего светового потока;  $I$  – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;  $\varepsilon_{\lambda}$ – молярный коэффициент поглощения;  $l$ – толщина поглощающего слоя;  $c$  –

концентрация растворенного вещества.

Так как оптическая плотность пропорциональна концентрации:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A}. \quad (4.4)$$

Таким образом, константу скорости разложения триоксалата марганца при фиксированной температуре можно определить, измеряя оптическую плотность раствора в разные моменты времени.

## **Экспериментальная часть**

### ***Приборы и реактивы***

1. Фотокolorиметр «Экрос» или модуль «Фотокolorиметр» комплекса УЛК «Химия».
2. Кюветы шириной 10 мм.
3. Раствор 0,1 N щавелевой кислоты.
4. Раствор 0,1 N сульфата марганца.
5. Раствор 0,01 N перманганата калия
6. Дистиллированная вода.
7. Синий светофильтр.
8. Секундомер.

### ***Порядок выполнения работы***

Готовят реакционную смесь, которая состоит из раствора 0,1N сульфата марганца и раствора 0,1 N щавелевой кислоты, в соотношении 1:7. Для работы берут 2 см<sup>3</sup> реакционной смеси, к которой добавляют 1 см<sup>3</sup> 0,01N раствора перманганата калия. Раствор после смешения быстро приобретает коричневую окраску. Измеряют температуру раствора до измерений. Раствор наливают в кювету с длиной оптического пути 10 мм, делают первое измерение и включают секундомер. Последующие измерения проводят с интервалом 30 с

или 1 мин (в зависимости от технической возможности). Во избежание нагрева раствора держать накрытыми шторки на путях лучей между измерениями. Измерения заканчивают, когда оптическая плотность снизится до значения 0,1. Если используемое оборудование позволяет измерять только интенсивность сигнала фотодатчика, записывают эту интенсивность и рассчитывают оптическую плотность с использованием выражения 4.3, где в качестве  $I_0$  используют интенсивность сигнала фотодатчика при измерении кюветы с дистиллированной водой. Измерить и записать температуру раствора после измерений. Результаты оформить в виде таблицы 4.1 и графика.

Таблица 4 – Экспериментальные данные и расчетные результаты

( $A_0 = \dots$  ;  $T = \dots$  К)

№ п/п	$t, \text{с}$	$A$	$A_0/A$	$\ln A_0/A$	$k, \text{с}^{-1}$

### Обработка экспериментальных данных

1. Определить  $k$  по формуле (4.4) для каждого измерения. Определить среднюю константу скорости (результаты занести в таблицу 4.1) и доверительный интервал (см. Приложение).

2. Построить график зависимости « $\ln C_0/C - t$ », провести прямую методом наименьших квадратов и определить константу скорости по тангенсу угла между осью абсцисс и интерполяционной кривой.

### Определение доверительного интервала найденного значения константы скорости реакции [26]

В результате проведенного опыта вычисляют константу скорости реакции. Однако, как во всяком опыте, найденная величина отлича-

ется от истинного значения из-за существования случайных ошибок определения искомых величин. Если по результатам опыта можно вычислить несколько значений констант скорости реакции для различного времени реакции, то в определенных пределах они будут беспорядочно отличаться от среднеарифметической величины. Если число найденных величин очень велико, то рассеивание около средней величины должно носить нормальный характер распределения, а среднеквадратичная ошибка (стандартное отклонение) будет соответствовать доверительному интервалу, в котором лежит искомая величина.

Среднеарифметическая величина константы скорости реакции ( $k_{\text{cp}}$ ) находится по уравнению:

$$k_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^n k_i}{n}, \quad (45)$$

где  $k_i$  – значения константы скорости, найденные по ходу реакции;  $n$  – число опытов (стремится к бесконечности).

Среднеквадратичная ошибка ( $\sigma$ ) рассчитывается по уравнению:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (k_i - k_{\text{cp}})^2}{n-1}}. \quad (46)$$

Конечный результат записывается в следующей форме:

$$k = k_{\text{cp}} \pm \sigma,$$

где  $\sigma$  соответствует доверительному интервалу отклонения найденной величины.

Однако в реальных условиях находят конечное число величин. При малом числе измерений распределение может отклоняться от нормального. В математической статистике эта дополнительная не-

надежность устраняется модифицированным симметричным распределением, называемым  $t$ -распределением. Максимум частоты нормального и  $t$ -распределения лежат при одном и том же значении абсциссы. Однако общий вид кривой  $t$ -распределения зависит от числа степеней свободы ( $f$ ). Чем меньше степеней свободы, тем более пологий ход имеет кривая распределения при одной и той же среднеквадратичной ошибке.

На рисунке 15 показан ход кривой  $t$ -распределения и нормального распределения при одинаковой среднеквадратичной ошибке.

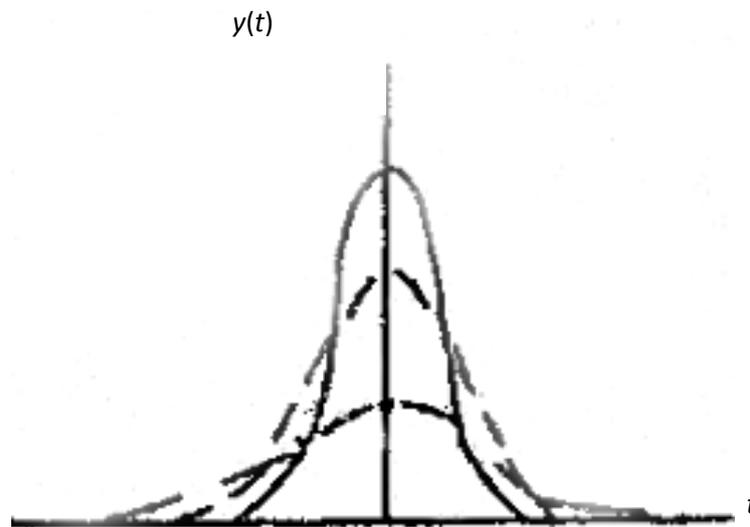


Рисунок 15 —  $t$ -распределение для  $f = 1$  (кривая - · -);  $f = 5$  (кривая —); нормальное распределение (кривая —)

Кроме числа степеней свободы коэффициент  $t$ -распределения зависит от вероятности ( $P$ ), которая учитывает выбранные нами пределы интегрирования кривой распределения и определяет долю отклонений от максимальной величины.

Чем больше величина среднеквадратичного отклонения, тем меньшую величину  $P$  следует выбирать. Величины коэффициентов  $t$ -распределения в зависимости от числа степеней свободы и вероятности ( $P$ ) приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Величины коэффициентов  $t$ -распределения в зависимости от вероятности ( $P$ ) и числа степеней свободы ( $f$ )

Число степеней свободы	Значения вероятности ( $P$ )			
	0,75	0,9	0,95	0,98
1	2,41	6,31	12,7	31,82
2	1,6	2,92	4,30	6,97
3	1,42	2,35	3,18	4,54
4	1,34	2,13	2,78	3,75
5	1,3	2,01	2,57	3,37
6	1,27	1,94	2,45	3,14
7	1,25	1,89	2,36	3,00
8	1,24	1,86	2,31	2,90
9	1,23	1,63	2,26	2,82
10	1,22	1,81	2,23	2,76
15	1,2	1,75	2,13	2,60
20	1,18	1,73	2,09	2,53

Пример расчета доверительного интервала найденного значения константы скорости  $k_{cp} = 0,0223 \text{ мин}^{-1}$ ,  $n = 7$  (см. таблицу 2):

1) определение среднеквадратичной ошибки ( $\sigma$ ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (k_i - k_{cp})^2}{n-1}} =$$

$$\sqrt{\frac{(0,019 - 0,0223)^2 + 2(0,0226 - 0,0223)^2 + 2(0,023 - 0,0223)^2 + (0,0217 - 0,0223)^2 + (0,0201 - 0,0223)^2}{7-1}} =$$

$$= 0,0017;$$

2) определение  $t$ -распределения:

Принимаем значение вероятности  $P = 0,95$ , тогда для числа степеней свободы  $f = n - 1 = 6$  из таблицы 4 получаем значение  $t = 2,45$ ;

3) определение доверительного интервала:

$$k = k_{\text{ср}} + \sigma \cdot t = 0,0223 + 0,0017 \cdot 2,45 = 0,0223 + 0,004165 = 0,02645$$

$$k = k_{\text{ср}} - \sigma \cdot t = 0,0223 - 0,0017 \cdot 2,45 = 0,0223 - 0,004165 = 0,018135.$$

Окончательный результат:  $k = 0,0223 \pm 0,004165 \text{ мин}^{-1}$ .

#### 4. Контрольные вопросы к теоретической и практической части

1. Дайте определения основных понятий химической кинетики: скорость реакции, константа скорости, порядок реакции.

2. В каком случае порядок реакции совпадает с ее молекулярностью?

3. Какие существуют графические и аналитические методы определения порядка реакции?

4. Что такое энергия активации? Как связаны энергия активации прямой и обратной реакции?

3. Каким образом определяется предэкспоненциальный множитель и энергия активации?

4. Напишите закон Бугера-Ламберта-Бера. Что такое оптическая плотность?

5. Почему в лабораторной работе используется большой избыток воды по отношению к уксусному ангидриду?

6. Почему уксусный ангидрид является таким дефицитным? Каким образом Вы определяли константу скорости реакции?

7. Каков порядок величины энергии активации гидролиза уксусного ангидрида?

8. Каков принцип работы фотоколориметра? В каком случае

фотоколориметрию можно использовать для определения концентрации?

9. Для чего в работе нужен синий светофильтр?

10. Что такое «нормальность» раствора? Какие способы выражения концентрации Вы знаете?

## 10. Катализ химических реакций

### 1. Вопросы теоретического курса для подготовки к работе[2,28-30]

Учение о катализе химических реакций – раздел физической химии, в котором рассматриваются закономерности увеличения скоростей химических реакций вследствие участия в реакционной системе веществ – катализаторов, не входящих в конечные продукты реакции.

**Катализатором** реакции является вещество – атомы, молекулы, ионы или поверхности раздела фаз, которое взаимодействует с молекулами реагирующих веществ, изменяет скорость химической реакции и выделяется на последующих стадиях в химически неизменном виде.

Применение катализаторов в процессах переработки сложных смесей углеводородов ( нефть и ее фракции и др.), при получении кислородсодержащих соединений(фенол, ацетон и др.) позволяет повышать производительность промышленных реакторов и установок в целом, повышать глубину переработки сырья, снижает себестоимость продуктов.

Катализаторы классифицируются:

- по агрегатному состоянию(газообразные, жидкие, твердые аморфные, кристаллические; твердые в свою очередь подразделяются на одно-, двух- и смешаннолигандные);
- по типу действия(кислотные, основные);
- о текстуре(моно-,ди-,полидисперсные)

**Типы катализа:** Все каталитические процессы с учетом их специфичности можно разбить на четыре группы:

- гомогенный катализ;
- гетерогенный катализ;
- комплексный катализ;
- ферментативный катализ(микроргетерогенный, мицеллярный);
- межфазный катализ

**Механизм действия:** В газовой фазе, в гомогенно-каталитических системах реакции протекают по молекулярному или цепному механизмам, в жидкой – по молекулярному, ионному или цепному механизмам. В гетерогенно-каталитических системах основные взаимодействия(слабые, средние, химические) развиваются на границе раздела фаз.

### **Основные свойства катализаторов[29,30]**

1. Катализатор должен влиять на изменение скорости химической реакции **при небольших его содержаниях** в реакционной смеси. Катализаторы, увеличивающие скорость реакции называются **положительными**, а уменьшающие скорость реакции –**отрицательными**(ингибиторы).

2. Концентрация катализатора влияет на скорость химической реакции. В разбавленных реакционных смесях **при образовании промежуточного комплекса** наблюдается прямо-пропорциональная зависимость. При взаимодействии катализатора с предварительно возбужденными молекулами наблюдается более сложная зависимость(«**скрытый катализ**»).

3. Катализатор **не смещает химического равновесия** в реакционной смеси, а только ускоряет наступление его.

4. Катализатор **подвергается воздействию ядов и ингибиторов**.

5. Катализатор обладает **селективными свойствами**. Для характеристики работоспособности катализаторов в целевом направлении вводят понятие селективности( $\gamma_i$ ), которое определяется как отношение выхода данного продукта к общему превращению исходного сырья:

$$\gamma_i = x_i / X$$

где  $x_i$  – выход  $i$ -го целевого продукта,  $X$  – общее превращение сырья.

6. Катализатор **не участвует в общей стехиометрии** химической реакции.

Катализаторы могут свою повышать активность в присутствии веществ не обладающих каталитическими свойствами(**промоторы**) и повышать свою

активность в присутствии добавок, изменение которой проходит через максимум(модификаторы).

Большое распространение в лабораторной практике и в промышленности получил гомогенный катализ, который может происходить в газообразной, жидкой и твердой фазах в присутствии металлоорганических, комплексных соединений, ферментов, кислот и оснований, как Льюисовского так и Бренстедовского типа.

### Особенности гомогенного катализа[2,29,30]

- молекулы катализатора и молекула реагирующего вещества химически реагируют друг с другом;
- при химическом взаимодействии образуется неустойчивое промежуточное соединение;
- скорость образования промежуточного соединения во многих случаях гораздо выше скорости его распада;
- распад комплекса в большинстве случаев является лимитирующей стадией

В качестве гомогенных катализаторов широко используются комплексные соединения металлов переменной валентности(металлокомплексы)  
 $ML_n$ .

где:

M – металл переменной валентности;

L–органическое соединение(лиганд), имеющее один, два или более центров координации;.

*n*- числолигандов вокруг центрального атома металла переменной валентности.

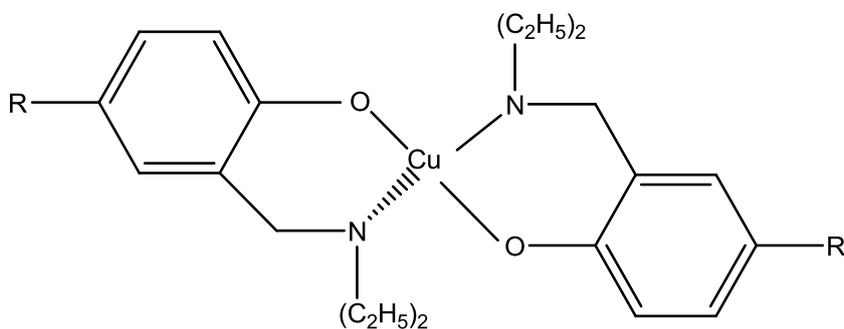
### 3. Практическая часть

#### Лабораторная работа №15

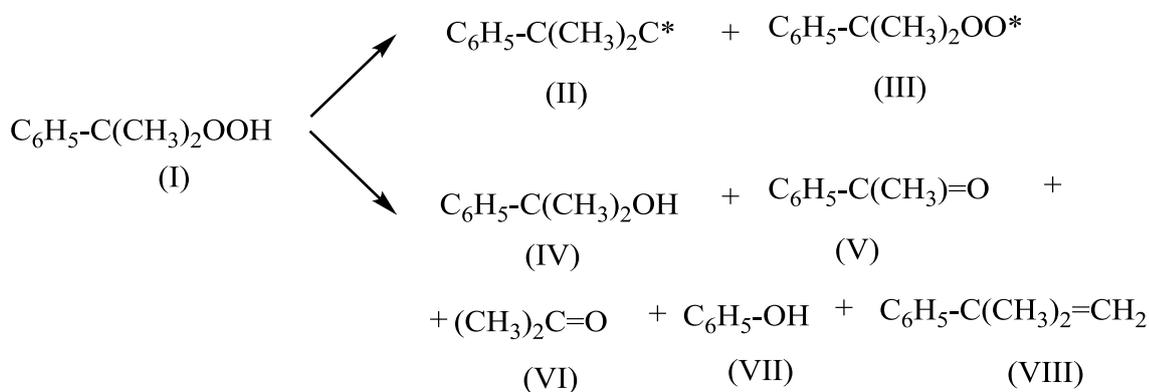
#### Определение селективности катализатора и стехиометрического коэффициента каталитического разложения гидроперекиси кумола методом ингибиторов

#### Краткая теоретическая часть

Реакция разложения гидроперекиси кумола (ГПК) является мономолекулярной и протекает в среде растворителя толуола в присутствии катализатора внутрикомплексного соединения(ВКС) меди следующей формулы:



где R =  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$



Для доказательства каталитических свойств ВКС необходимо рассчитать стехиометрический коэффициент разложения ГПК( $f$ ), который показывает, сколько молекул ГПК распадается на одной молекуле металлокомплекса. Поэтому сначала определяют содержание ГПК в ходе реакции, а затем рассчитывают стехиометрический коэффициент разложения ГПК( $f$ ) по формуле(13):

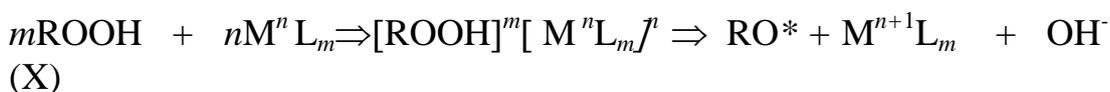
$$f = \frac{[\text{ГПК}]_0 - [\text{ГПК}]_t}{[\text{ВКС}]_0} \quad (1)$$

где  $[\text{ГПК}]_0$  - начальная концентрация ГПК, моль/л;

$[\text{ВКС}]_0$  - начальная концентрация ВКС, моль/л;

$[\text{ГПК}]_t$  - текущая концентрация ГПК, моль/л.

Известно, что металлокомплексы  $ML_n$  обладают характером антиокислительного действия, т.е. они акцептируют(связывают) в процессе окисления субстратов пероксидные свободные радикалы и каталитически разлагают гидропероксиды по радикальному или молекулярному пути в зависимости от природы металла и лигандного окружения:



Реакция разложения гидропероксидов в общем виде протекает через образование активированного каталитического комплекса(IX, X).

Для доказательства способности металлокомплекса  $ML_n$  разлагать ГПК по радикальному пути с образованием  $\text{RO}^*$ (II),  $\text{RO}_2^*$ (III) или молекулярному пути с образованием диметилфенилкарбинола(IV), ацетофенона(V), ацетона(VI), фенола(VII),  $\alpha$ -метилстирол(VIII) применяют метод ингибиторов, заключающийся в том, что реакцию проводят в присутствии акцептора свободных радикалов НД - фенил( $\beta$ -нафтил)амин (торговая марка «Неозон-Д»). Данное химическое соединение не влияет на скорость разложения ГПК. При протекании

реакции по молекулярному пути оно не будет расходоваться и по текущей его концентрации можно судить, насколько имеет место молекулярный путь реакции. Чем больше концентрация НД, тем больше выход молекулярных продуктов разложения ГПК и наоборот. Соответственно, чем меньше концентрация НД, тем больше выход радикалов. Зная текущие концентрации НД и ГПК рассчитывают селективность катализатора по молекулярным продуктам разложения ( $\gamma$ ) по формуле (14):

$$\gamma = \frac{[\text{НД}]_t \cdot 100}{[\text{ГПК}]_0 - [\text{ГПК}]_t}, \% \quad (2)$$

где  $[\text{НД}]_t$  - выход молекулярных продуктов разложения, моль/л;

$[\text{ГПК}]_0 - [\text{ГПК}]_t$  - общее превращение ГПК, моль/л;

### **Цель работы**

Определение селективности катализатора и стехиометрического коэффициента разложения в реакции каталитического разложения гидроперекиси кумола

### **Приборы и реактивы**

- Прибор для разложения гидропероксида.
- Фотоэлектроколориметр ФЭК-56.
- Термостат.
- Аналитические весы ВЛА-200.
- Микрошприц вместимостью 10 мкл.
- Колба Эрленмейера вместимостью 250 см<sup>3</sup> –6 шт.
- Пипетки вместимостью 10 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 1 см<sup>3</sup>, 0.1 см<sup>3</sup>.
- Мерные колбы вместимостью 10 см<sup>3</sup> - 6 шт.
- Внутрикмплексное соединение(ВКС) на основе фенольного основания

Манниха и ацетата меди.

- Гидроперекись кумола(ГПК).
- Тoluол.
- п-нитроанилин.
- Фенил( $\beta$ -нафтил)амин(«Неозон-Д»).
- Ледяная уксусная кислота.
- Йодистый калий(50%-ный раствор в воде).
- Тиосульфат натрия(0,1 н раствор в воде).
- Раствор крахмала в воде.
- Дистиллированная кислота.
- Нитрит натрия(1%-ный раствор в воде).
- Соляная кислота (1н раствор в воде).

### Ход работы

Разложение ГПК проводят на установке (рисунок 1). Для разложения собирают два прибора, состоящих из стеклянной трехгорлой колбы поз.1 вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , снабженный мешалкой поз.2, обратным холодильником поз.3, термометром поз.4, и обогревательной рубашкой поз.5, связанной с термостатом поз.6. В один из приборов через свободный шлиф пустой колбы вводят  $0.043 \text{ г}$  ( $0.71 \cdot 10^{-2}$  моль) ВКС и  $13 \text{ см}^3$  толуола, в другой  $0.043 \text{ г}$  ( $0.71 \cdot 10^{-2}$  моль) ВКС,  $0.219 \text{ г}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль) Неозона-Д и  $13 \text{ см}^3$  толуола и включают мешалки поз.2. Затем включают термостат, задают на контактном термометре поз.7 температуру  $80^\circ\text{C}$  и растворы ВКС в обеих колбах нагревают до  $80^\circ\text{C}$ , при этом наблюдают за полным их растворением. После достижения требуемой температуры и полного растворения ВКС в обеих колбах к растворам добавляют из капельной воронки поз.8  $0.15 \text{ г}$  ( $5 \cdot 10^{-2}$  моль) ГПК, растворенной в  $13 \text{ см}^3$  толуола и сразу отбирают пробу с помощью груши через пробоотборник поз.9 в приемник поз.10. Затем пипеткой вместимостью  $1 \text{ см}^3$  из приемников

обеих колб отбирают пробу объемом  $1 \text{ см}^3$ . Через 5,10,15 и 20 мин снова отбирают аналогичным способом пробы реакционной массы из обеих колб и определяют йодометрически содержание в них ГПК и фотометрически Неозон-Д. О конце реакции судят по прекращению изменения концентрации ГПК и Неозона-Д. Результаты опыта заносят в таблицу 1.

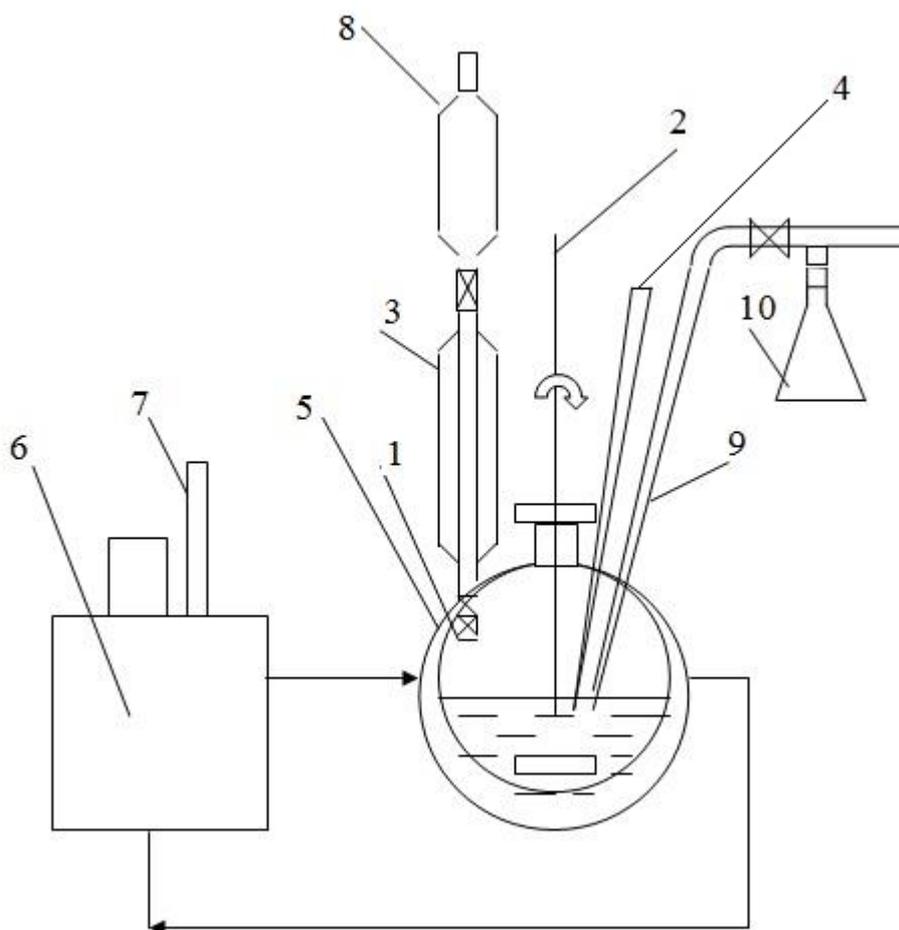


Рисунок 1 – прибор для проведения реакции разложения ГПК(1 – реакционная колба, 2– мешалка, 3 – обратный холодильник, 4 – термометр,5 – рубашка для обогрева, 6 – термостат, 7 – контактный термометр, 8 – капельная воронка, 9 – пробоотборник, 10 – приемник).

### **Йодометрическое определение содержания ГПК**

Определение концентрации ГПК в реакционной смеси основано на реакции восстановления ионов йода до свободного йода гидропероксидом в кислой среде с последующим его титрованием 0.1 н водным раствором тиосульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) до обесцвечивания раствора.

1  $\text{см}^3$  пробы переносят в колбу Эрленмейера вместимостью 250  $\text{см}^3$  приливают 10  $\text{см}^3$  ледяной уксусной кислоты, 1.5  $\text{см}^3$  50%-ного раствора йодистого калия, тщательно перемешивают и ставят смесь в темное место на 15-20 мин. Затем добавляют пипеткой 20  $\text{см}^3$  дистиллированной воды и 2-3 капли раствора крахмала и выделившейся йод оттитровывают 0.1 н раствором тиосульфата до обесцвечивания раствора.

Содержание ГПК рассчитывают по формуле(1.3):

$$[\text{ГПК}]_t = V_1 \cdot N_1 / 2V_2 \quad (3)$$

где  $[\text{ГПК}]_t$  - текущая концентрация ГПК, моль/л;

$V_1$ - объем тиосульфата натрия, пошедшее на титрование,  $\text{см}^3$ ;

$V_2$  - объем пробы,  $\text{см}^3$ ;

$N_1$  - нормальность раствора тиосульфата натрия.

### **Фотометрическое определение содержания Неозона-Д.**

Определение концентрации Неозона-Д в реакционной смеси основано на реакции азосочетания п-нитроанилина с Неозоном-Д и измерении оптической плотности окрашенных растворов на фотоэлектроколориметре.

**Приготовление раствора диазосоединения (раствор А, готовит лаборант):**

Для приготовления раствора диазосоединения к 5  $\text{см}^3$  1 н водного раствора  $\text{НС1}$  добавляют при перемешивании на холоду(273К) 0.013 г п-нитроанилина и 0.15  $\text{см}^3$  1%-ного водного раствора нитрита натрия. При этом получается раствор желтого цвета.

**Приготовление раствора Неозона-Д (раствор В, готовит лаборант):** В мерную колбу, вместимостью  $10\text{см}^3$  берут на аналитических весах навеску Неозона-Д  $0.219\text{ г}$  точностью до  $0.0002\text{ г}$  и растворяют в  $5\text{ см}^3$  этилового спирта, а затем доводят объем раствора до метки. Таким образом получают раствор Неозона-Д с концентрацией  $0,1\text{ моль/л}$ .

**Приготовление растворов для фотометрирования**(готовит лаборант). Берут 4 мерных колбы, вместимостью  $10\text{см}^3$ , присваивают им номера от №1 до №4 и вносят в колбу №1  $5\text{ см}^3$ , в колбу №2 -  $2.5\text{ см}^3$ , в колбу №3 -  $1\text{ см}^3$ , в колбу №4 -  $0,5\text{ см}^3$  раствора В. Затем в каждую из них добавляют  $0.1\text{ см}^3$  раствора А,  $0.2\text{см}^3$  ледяной уксусной кислоты и доводят объем растворов в колбах №1-4 до метки и тщательно перемешивают их содержимое. При этом получают растворы малинового цвета с концентрацией Неозона-Д:

Колба №1 -  $5.0 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$

Колба №2 -  $2.5 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$

Колба №3 -  $1.0 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$

Колба №4 -  $0.5 \cdot 10^{-2}\text{ моль/л}$

После этого полученные растворы фотометрируют в фотоэлектроколориметре в кюветах толщиной  $1\text{ см}$  на длине волны  $530\text{ нм}$ . В качестве холостой пробы используют раствор В. Затем строят график зависимости оптической плотности растворов от концентрации Неозона-Д(см. рисунок 2).

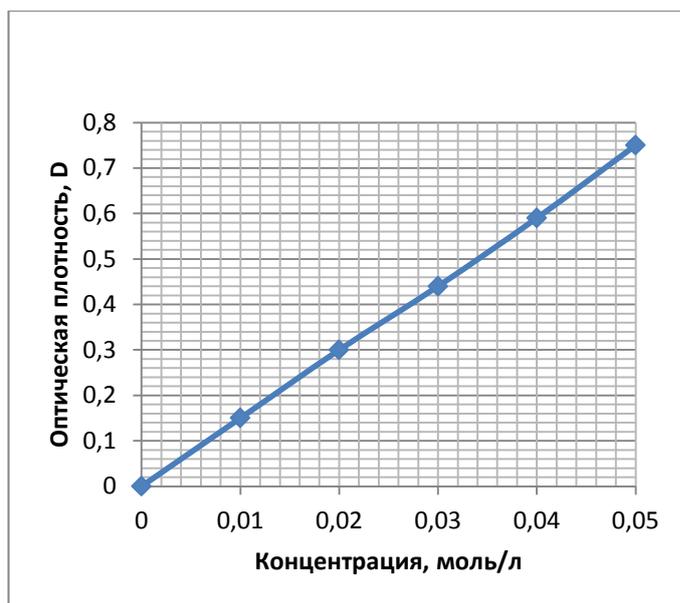


Рисунок 2 – Калибровочная прямая для определения содержания Неозона- Д в реакционной смеси

Результаты расчета вносят в таблице 1. Затем повторяют опыт, но с другими мольными соотношениями ГПК:НД=30:1, ГПК:НД:  $ML_n=30:30:1$ .

Таблица 1 – результаты расчета

Время реакции, мин	$[ГПК]_0 \cdot 10^2$ , моль/л	$[ГПК]_t \cdot 10^2$ , моль/л	$[НД]_0 \cdot 10^2$ , моль/л	$[НД]_t \cdot 10^2$ , моль/л	$[ВКС]_t \cdot 10^2$ , моль/л	$f$	$\gamma(\%)$
ГПК: ВКС = 7:1							
0							
5							
10							
15							
20							
ГПК:НД: ВКС = 7:7:1							
0							
5							
10							
15							
20							
ГПК: ВКС = 30:1							
0							
5							

10							
15							
20							
ГПК:НД: ВКС = 30:30:1							
0							
5							
10							
15							
20							

После проведения опытов рассчитывают стехиометрические коэффициенты разложения ГПК(f) и селективность катализатора ( $\gamma$ ) и делают заключения о каталитических свойствах применяемого металлокомплекса.

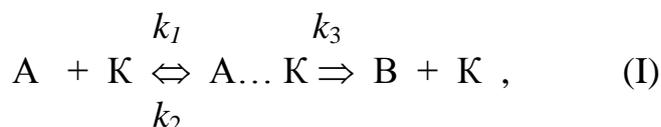
## Лабораторная работа № 16

### Изучение скорости каталитического разложения гидроперекиси кумола

#### Краткая теоретическая часть

Реакция каталитического разложения гидропероксидов металлокомплексами протекает через образование переходного состояния, т.н. активированного каталитического комплекса.

Уравнения кинетики на основе теории переходного состояния и основного принципа химической кинетики для реакции (2.1), протекающей в условиях гомогенного катализа



обычно записываются в виде формул (2-4) [1, стр.11; 2, стр. ; 3, стр.449]

$$-dC_A/d\tau = k_1 C_A C_K, \quad (2)$$

$$dC_{AK^\#}/d\tau = k_1 C_A C_K - (k_2 + k_3) C_{AK^\#}, \quad (3)$$

$$dC_B/d\tau = k_3 C_{AK^\#}, \quad (4)$$

Учитывая принцип стационарности Боденштейна из уравнения (3) можно определить концентрацию переходного состояния  $C_{AK^\#}$  по формуле (5).

$$C_{AK^\#} = (k_1/k_2 + k_3) C_A \cdot C_K, \quad (5)$$

Количество катализатора ( $C_K$ ), содержащееся в реакционной смеси в свободном виде определяется из материального баланса по уравнению (6)

$$C_K = C_K^0 - C_{AK^\#}, \quad (6)$$

где  $C_K^0$  - начальная концентрация катализатора в реакционной смеси.

После подстановки (6) в (5) и после преобразования получим (7)

$$C_{AK}^{\#} = k_1 C_A C_K^0 / [(k_2 + k_3) + k_1 C_A], \quad (7)$$

На стадии образования переходного состояния в условиях динамического равновесия, когда скорости реакции прямого и обратного направления равны уравнение можно записать в виде (8):

$$C_{AK}^{\#} / C_A C_K^0 = K_C^{\#} = k_1 / [(k_2 + k_3)], \quad (8)$$

где  $K_C^{\#}$  – константа равновесия образования переходного состояния.

С учетом (7) и (8) уравнение кинетики (4) запишется в следующем виде:

$$dC_B / d\tau = W = k_1 k_3 C_A C_K^0 / (k_2 + k_3) + k_1 C_A, \quad (9)$$

Уравнение (9) можно представить в линейном виде (10):

$$1/W = 1/k_3 C_K^0 + (k_2 + k_3) / k_1 k_3 C_K^0 \cdot 1/C_A, \quad (10)$$

Таким образом, скорость реакции, протекающей в условиях гомогенного катализа, прямо-пропорционально зависит от концентрации катализатора в смеси (при малых концентрациях катализатора).

Экспериментальные зависимости скорости реакции от  $C_A$  при малых концентрациях ГПК хорошо спрямляются в координатах  $1/W - 1/C_A$  (рисунок 3).

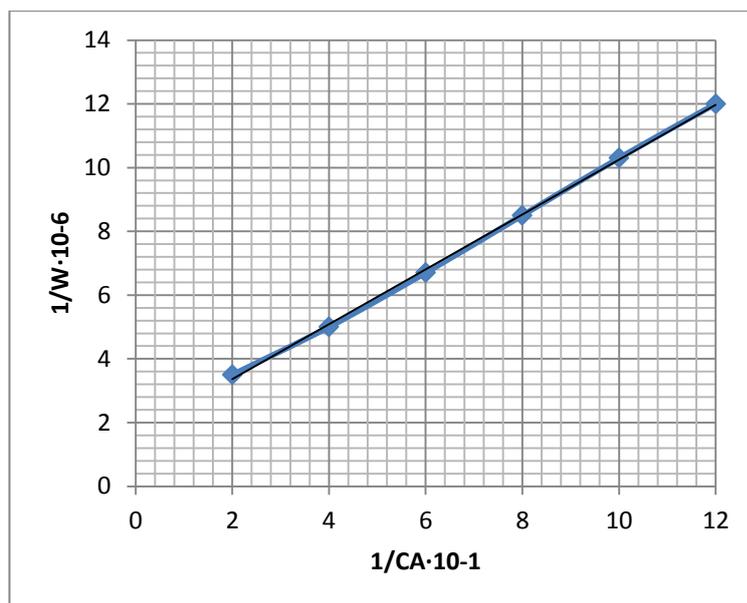


Рисунок 3 – зависимость  $1/W - 1/C_A$

По тангенсу угла наклона прямой можно определить член уравнения (10)  $(k_2 + k_3) / k_1 k_3 C_K^0$  согласно уравнению (11), а по отрезку, отсекаемому прямой на оси орди – член нат константу равновесия образования переходного состояния, а по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат – член  $1/k_3 C_K^0$ , исходя из полученного значения определяют константу скорости  $k_3$ .

$$\operatorname{tg} \alpha = (k_2 + k_3) / k_1 k_3 C_K^0, \quad (11)$$

Преобразуя уравнение (11) в уравнение (12) с учетом уравнения (8) можно определить константу равновесия образования переходного состояния  $K_C^\#$ .

$$1 / \operatorname{tg} \alpha = (k_1 / (k_2 + k_3) k_3 C_K^0), \quad (12)$$

Влияние температуры на константу скорости реакции определяется уравнением Аррениуса(4):

$$d \ln k / dT = E / RT^2 \quad (13)$$

где  $k$  – константа скорости,

$T$  – абсолютная температура,

$E$  – энергия активации.

В теории переходного состояния энергия активации – это та энергия, которой должны обладать реагирующие атомы и молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечное состояние(основное состояние) продуктов реакции. Для интервалов температур порядка 100°С энергия активации не зависит от температуры, поэтому уравнение (13) легко проинтегрировать. В результате интегрирования получается уравнение (14):

$$\ln k = -E/RT + \lg k_0 \quad (14)$$

где  $\ln k_0$  – константа интегрирования.

С помощью уравнения (14) определяют энергию активации и величину предэкспоненциального множителя ( $k_0$ ). На основании экспериментальных данных строят линейную зависимость  $\ln k = f(1/T)$  (Рисунок 4).

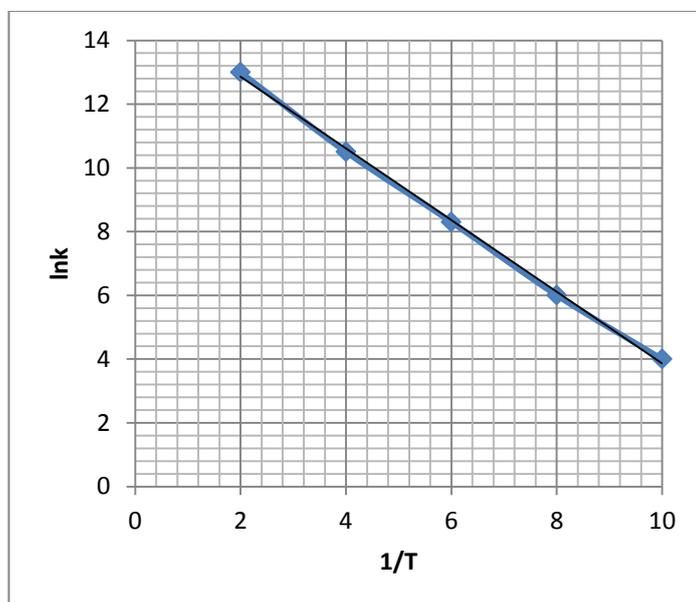


Рисунок 4 – линейная зависимость  $\ln k = f(1/T)$

Тангенс угла наклона прямой  $\operatorname{tg} \alpha = -E/R$ . Такую зависимость строят обычно при 3-4 температур.

После потенцирования уравнения (14) получают экспоненциальную зависимость константы скорости реакции от температуры в пределах установленного в эксперименте интервала температур в виде уравнения (15)

$$k = k_0 \exp^{-E/RT}, \quad (6)$$

### **Цель работы**

Определение порядка реакции, константы скорости, константы равновесия, энергии активации суммарного и радикального разложения ГПК.

### **Приборы и реактивы**

Используются приборы и реактивы, как в лабораторной работе №15

### **Ход работы**

Схема прибора для разложения ГПК для изучения кинетики разложения ГПК представлена на рисунке 1 в лабораторной работе №15.

Через свободный шлиф пустой колбы вводят 0,1 г ( $1,85 \cdot 10^{-4}$  моль) ВКС, 0,28 г ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль) Неозона-Д и 13 см<sup>3</sup> толуола и включают мешалки поз.2. Затем включают термостат, задают на контактном термометре поз.7 температуру 40°C и раствор ВКС и Неозона-Д нагревают до 40°C, при этом наблюдают за полным их растворением. После постижения требуемой температуры и полного растворения к раствору добавляют из капельной воронки поз.8 0,19 г ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль) ГПК, растворенной в 13 см<sup>3</sup> толуола и сразу отбирают пробу с помощью груши через пробоотборник поз. 9 в приемник поз.10. Затем пипеткой вместимостью 1 см<sup>3</sup> из приемника отбирают пробу объемом 1 см<sup>3</sup>. Через 5,10,15 и 20 мин снова отбирают аналогичным способом пробы реакционной массы и определяют йодометрически содержание в них ГПК и фотометрически Неозон-Д(см. лабораторную работу №12, вариант 1). О конце реакции судят по прекращению изменения концентрации ГПК и Неозона-Д. Затем проводят разложение гидропероксида кумила при температурах 60°C и 80 °C. Результаты опыта заносят в таблицу 1.

Таблица 1 – результаты исследования разложения гидропероксида кумила при различных температурах

Время, <i>t</i> , мин	Тем- ра, °С	(НД),моль/л	[ГПК], моль/л	$W_1$ , моль /л·мин	$W_p$ , моль /л·мин	1/[ГПК], л/ моль	1/[НД],л/ моль	1/ $W_1$ , л·мин/ моль	1/ $W_p$ , л·мин/ моль
0	40								
5	40								
10	40								
15	40								
20	40								
0	60								
5	60								
10	60								
15	60								
20	60								
0	80								
5	80								
10	80								
15	80								
20	80								

Скорости суммарного разложения ГПК –  $W_1$  и радикалообразования–  $W_p$  для каждой температуры определяют графически по тангенсу угла наклона зависимостей «[ГПК]-*t*» и «[НД] - *t*» (рисунок 5).

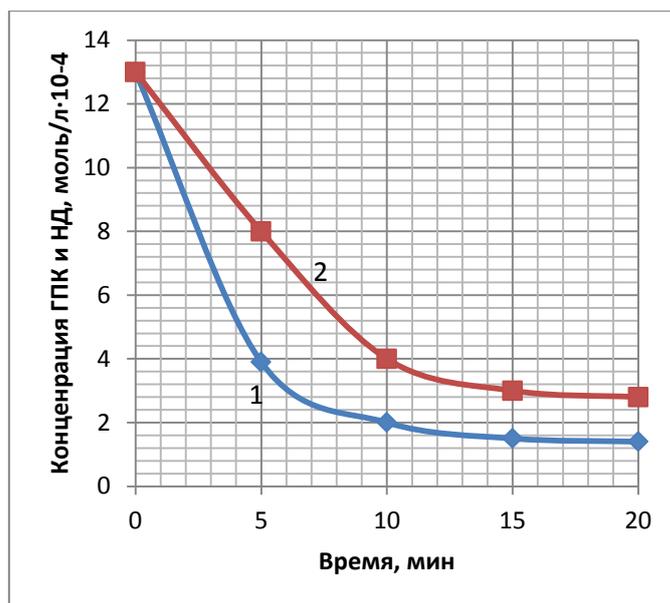


Рисунок 5 – кинетические кривые разложения ГПК(1) и расхода HD(2)

По полученным значениям концентраций ГПК, HD, скоростей  $W_1$  и  $W_p$  рассчитывают их обратные величины  $1/[HD]$ ,  $1/[ГПК]$ ,  $1/W_1$ ,  $1/W_p$  и заносят в таблицу 1. Затем строят график зависимостей  $1/W$  от  $1/[ГПК]$  для суммарного(1) и радикального разложения(2) ГПК (рисунок 6).

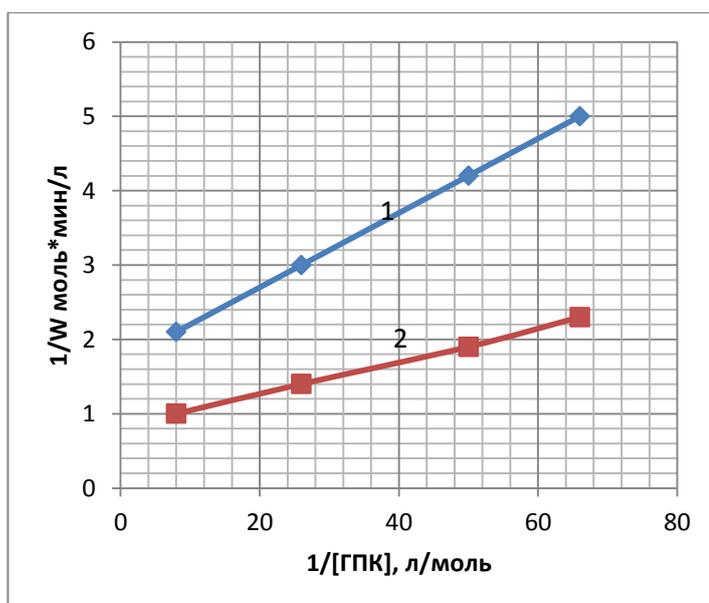


Рисунок 6 – зависимость  $1/W$  от  $1/[ГПК]$  для суммарного(1) и радикального(2) разложения ГПК

По отрезкам, отсекаемым этими прямыми находят константы скорости суммарного разложения ГПК « $k_1$ » и скорости радикалообразования « $k_p$ » для каждой из приведенных в таблице 2 температур, а по тангенсам наклона прямых константы образования активированных комплексов  $K_1$  и  $K_p$  (IX,X). Значения констант скоростей  $k_1$ ,  $k_p$ ,  $\ln k_p$ ,  $1/T$ ,  $K_1$ ,  $K_p$  вносят в таблицу 3.

Таблица 3

Тем-ра, К	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$k_p$ , мин <sup>-1</sup>	$K_1$ , л/моль	$K_p$ , л/моль	$\ln k_1$	$\ln k_p$	$1/T$
313							
333							
353							

Затем строят зависимости « $\ln k_1$ ,  $\ln k_p - 1/T$ » и по тангенсам углов наклона прямых (рисунок 6) определяют значения энергий активации реакций суммарного разложения ГПК и радикалообразования.

При найденной энергии активации решая систему двух уравнений (5) при температурах  $T_1$  и  $T_2$  найти значение предэкспоненциального множителя ( $k$ ) и написать общее уравнение расчета константы скорости суммарного разложения ГПК (6) для любых температур.

Рассчитать по уравнению (5) долю радикалообразования ( $Pr$ ) в данной реакции при различных температурах

$$Pr = Wp / Wj \cdot 100, \% , \quad (7)$$

#### 4. Контрольные вопросы

1. Что такое катализ? В чем сущность положительного и отрицательного катализа?
2. Что такое гетерогенный и гомогенный катализ? Приведите примеры.
3. В чем причина ускорения реакций при гетерогенном и гомогенном катализе?

4. Особенности гетерогенного и гомогенного катализа.
5. Почему катализаторы не смещают химическое равновесие?
6. Каковы основные положения теории активированного комплекса?
7. Селективность катализаторов.
8. Принцип стационарности и его практическое использование.
9. Что такое энергия активации? Как определяют значения энергии активации химических реакций?
10. Какие знаете катализаторы для разложения перекисей и гидропероксидов?
11. Как определяется концентрация пероксидов в ходе их каталитического разложения?
12. Как определяется концентрация Неозона-Д в ходе каталитического разложения ГПК?
13. Что такое стехиометрический коэффициент каталитического разложения гидроперекиси кумола?
14. Как определяется селективность катализатора и стехиометрического коэффициента каталитического разложения гидроперекиси кумола.
15. В чем состоит способ определения радикального или молекулярного путикаталитического разложения гидроперекиси кумола?
16. Как определяются константы скорости суммарного разложения ГПК « $k_1$ » и скорости радикапообразования « $k_p$ ».
17. Как определяются константы образования активированных комплексов  $K_1$  и  $K_p$



## Литература

1.Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. Термохимические исследования физико-химических процессов. /Мет.указ. к лаб. прак. – М.: ООП РГУ нефти и газа И.М. Губкина, 2008. – 34 с.

Электронный ресурс:

<http://elib.gubkin.ru/content/17011/> и на сайте кафедры:

[https://www.gubkin.ru/faculty/chemical\\_and\\_environmental/chairs\\_and\\_departments/physical\\_and\\_colloid\\_chemistry/files/termokhimicheskiye\\_issledovaniya.pdf](https://www.gubkin.ru/faculty/chemical_and_environmental/chairs_and_departments/physical_and_colloid_chemistry/files/termokhimicheskiye_issledovaniya.pdf)

2.Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Под ред. А.Г.Стромберга. – 7-е изд.стер. – М.: Высшая школа, 2009. – 527 с.

3.Колесников И.М., Винокуров В.А. Термодинамика физико-химических процессов: Учебное пособие. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 379 с.

4.Физическая химия, т.1, 2./Под ред. Краснова К.С.– М.: Высш. шк., 2001. – 512 с.

5.Справочник химика т.3, 2-е изд. перераб. и допол. Изд-во «Химия» –М., – Л.: 1965, 1005 с.

Фазовое равновесие

6.Физическая энциклопедия. т.5 / Под ред. А. М. Прохорова. –М.: Советская энциклопедия, 1988.

7.Бажин Н. М., Иванченко В. А., Пармон В. Н. Термодинамика для химиков: Учебник для вузов. М.: Химия, 2001. – 408 с.

8. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.–М.: Наука. 1972. – 720 с.

9.Справочник химика . т.1, изд. 2-ое. –Л., –М.: ГХИ. 1962. –1071 с.

10.Фролов В.И., Винокуров В.А., Носов В.П. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Физическая химия». Раздел «Фазовое равновесие». – М.: РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2014. – 27 с.

11. Электронный ресурс: [https://studopedia.ru/19\\_362073\\_laboratornaya-rabota-.html](https://studopedia.ru/19_362073_laboratornaya-rabota-.html)
12. В.М.Виноградов, Е.К.Ерченкова, В.А.Любименко, А.С.Корнилов. Сборник лабораторных работ по курсу «Физическая химия», ч.1. -М.: МИНГим. И.М. Губкина, 1987, 84 с.
13. Справочник химика . т.1, изд. 2-ое. –Л.: –М.: ГХИ. 1962. –1071 с.
14. Электронный ресурс:  
<http://tehtab.ru/Guide/GuidePhysics/GuidePhysicsHeatAndTemperature/SpecificHeatOfEvaporation/OrganicVarorationHeats/>.
15. Сваровская Н.А., Новиков А.А., Винокуров В.А. Коллигативные свойства растворов. Определение молекулярной массы растворённого вещества./Мет.указ. к лаб. прак. – М.: ООП РГУ нефти и газа И.М. Губкина, 2011 – 32 с. [Электронный ресурс] /URL.: <http://elib.gubkin.ru> и на сайте кафедры.
16. Сваровская Н.А. Физическая химия растворов: Материалы по курсу лекций/Под ред. И.М. Колесникова. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. – 288 с. [Электронный ресурс] /URL.:  
<http://elib.gubkin.ru/content/20058/> и на сайте кафедры:  
[https://www.gubkin.ru/faculty/chemical\\_and\\_environmental/chairs\\_and\\_departments/physical\\_and\\_colloid\\_chemistry/files/fizicheskaya\\_khimiya\\_rastvorov1.pdf](https://www.gubkin.ru/faculty/chemical_and_environmental/chairs_and_departments/physical_and_colloid_chemistry/files/fizicheskaya_khimiya_rastvorov1.pdf).
17. Колесников И.М., Сваровская Н.А., Винокуров В.А., Колесников С.И., Фролов В.И. Физическая химия растворов для нефтегазовой отрасли Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. – 346 с. [Электронный ресурс] /URL.: <http://elib.gubkin.ru/content/22307/>
18. Сваровская Н.А., Винокуров В.А., Хлебников В.Н. Термодинамика растворов. Определение парциальных молярных теплот растворения солей./Мет.указ. к лаб. прак. – М.: ООП РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 25 с. [Электронный ресурс] /URL.:  
<http://elib.gubkin.ru/content/22307/>

19. Колесников И.М.. Структура и физико-химические свойства растворов углеводородов. Учебное пособие. – М.: МИНГ им. И.М.Губкина, 1990. – 172 с.
20. Сваровская Н.А. и др. Фазовые равновесия в конденсированных системах. Термический анализ./Мет.указ. к лаб. прак. – М.: ООП РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – 35 с. [Электронный ресурс] /URL.: <http://elib.gubkin.ru/content/17113/>
21. Сваровская Н.А., Бабаев С.Н. и др. Растворы электролитов. Определение константы диссоциации слабого электролита методом электропроводности./Мет.указ. к лаб. прак. – М.: ООП РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2017. – 16 с. [Электронный ресурс] /URL.: <http://elib.gubkin.ru>
22. Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. Электрохимия растворов. Часть I. Электропроводность: Учебное пособие. – М.: ООП РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 63 с. [Электронный ресурс] /URL.: <http://elib.gubkin.ru> и на сайте кафедры: [https://www.gubkin.ru/faculty/chemical\\_and\\_environmental/chairs\\_and\\_departments/physical\\_and\\_colloid\\_chemistry/files/elektrokhimiya\\_rastvorov.pdf](https://www.gubkin.ru/faculty/chemical_and_environmental/chairs_and_departments/physical_and_colloid_chemistry/files/elektrokhimiya_rastvorov.pdf)
23. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономарёвой. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
24. Я.И.Герасимов, В.П.Древинг, Е.Н.Еремин и др. Курс физической химии. т.2\ Под общ. ред. чл.– корр. АН СССР проф. Я.И.Герасимова. Изд. «Химия», –М.: 1966. –656с.
25. А.С.Казанская. Кинетика химических реакций. -М.: ГАНГ им. И.М.Губкина. 1996. – 34 с.
26. В.Д.Стыщенко, В.И.Фролов, В.А.Винокуров. Кинетика химических реакций.Методич. указания. – М.: Изд. центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 2011. – 37 с.

27. А.А. Новиков, А.П. Семёнов, П.А. Гуцин, Д.П. Мельников, Е.В. Иванов, Б.М. Аникушин. Учебно-методическое пособие по дисциплине «Кинетика и катализ» – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016. – 80 с.
28. А.С.Казанская, Е.К.Ерченкова. Кинетика реакций в растворах. Методическое пособие. Под редакцией проф. В.А. Винокурова – М.: РГУ нефти и газа, 2000. – 10 с.
29. В.И. Фролов. Каталитическое разложение гидропероксидов металлокомплексами. Методические указания. –М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2001. – 17 с.
30. И.М.Колесников. Катализ в нефтегазовой отрасли. Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2013. – 484 с.



