

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Челябинский государственный университет»

КЛАССИЧЕСКОЕ УНИВЕРСИТЕТСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

П. А. Николайчук

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Челябинск

Издательство Челябинского государственного университета
2016

ББК Г53я7
Н635

Серия основана в 2008 году

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Челябинского государственного университета

Рецензенты: кафедра физической химии
Южно-Уральского государственного университета;
Д. К. Белашенко, доктор технических наук, профессор

Николайчук, П. А.

Н635 Лабораторный практикум по физической химии. Химическая термодинамика / П. А. Николайчук. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2016. 201 с. (Классическое университетское образование).

ISBN 978-5-7271-1322-6

Практикум содержит методические рекомендации к лабораторным работам, выполняемым на кафедре аналитической и физической химии Челябинского государственного университета. Каждой работе предшествуют краткие теоретические сведения, необходимые для понимания сути изучаемого физико-химического процесса. Подробно изложен порядок выполнения работ и обработки результатов эксперимента. Приводятся вопросы для самоподготовки, используемые при допуске к работам, защите отчётов и написании коллоквиумов.

Предназначено для студентов химического факультета ЧелГУ, обучающихся по специальностям 020201.65 «Фундаментальная и прикладная химия» и 020100.62 «Химия». Также может быть полезно студентам и преподавателям вузов химических, технологических и металлургических специальностей.

ISBN 978-5-7271-1322-6

© ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Предисловие..... | 5 |
| Методические рекомендации для студентов и преподавателей | 7 |
| <i>Лабораторная работа № 1. Определение теплоты нейтрализации кислоты основанием и теплоты диссоциации слабой кислоты</i> | <i>8</i> |
| <i>Лабораторная работа № 2. Определение теплот растворения хорошо растворимых солей.....</i> | <i>12</i> |
| <i>Лабораторная работа № 3. Определение теплот растворения плохо растворимых солей.....</i> | <i>17</i> |
| <i>Лабораторная работа № 4. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате</i> | <i>22</i> |
| <i>Лабораторная работа № 5. Определение теплоты окисления щавелевой кислоты перманганатом калия</i> | <i>27</i> |
| <i>Лабораторная работа № 6. Определение неизвестной теплоёмкости</i> | <i>30</i> |
| <i>Лабораторная работа № 7. Термометрическое титрование.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Лабораторная работа № 8. Определение парциальных молярных объёмов компонентов раствора.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Лабораторная работа № 9. Определение полной интегральной теплоты растворения плохо растворимых неэлектролитов</i> | <i>52</i> |
| <i>Лабораторная работа № 10. Определение полной интегральной теплоты растворения плохо растворимых электролитов кондуктометрическим методом.....</i> | <i>57</i> |
| <i>Лабораторная работа № 11. Определение молярной массы растворённого неэлектролита криоскопическим методом.....</i> | <i>64</i> |
| <i>Лабораторная работа № 12. Определение степени диссоциации растворённого электролита криоскопическим методом</i> | <i>67</i> |
| <i>Лабораторная работа № 13. Изучение равновесия химической реакции трёхвалентного железа с иодид-ионами в растворе.....</i> | <i>70</i> |
| <i>Лабораторная работа № 14. Изучение равновесия химической реакции трёхвалентного железа с салициловой кислотой в растворе</i> | <i>75</i> |

| | |
|--|-----|
| <i>Лабораторная работа № 15.</i> Изучение равновесия химической реакции ионов кобальта с роданид-ионами в растворе | 79 |
| <i>Лабораторная работа № 16.</i> Изучение распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями..... | 84 |
| <i>Лабораторная работа № 17.</i> Изучение химического равновесия в гетерогенной системе при образовании йодсодержащих комплексов..... | 87 |
| <i>Лабораторная работа № 18.</i> Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе: построение диаграммы кипения системы «вода — уксусная кислота» | 92 |
| <i>Лабораторная работа № 19.</i> Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе: построение диаграммы плавкости системы «нафталин — фенол» | 103 |
| <i>Лабораторная работа № 20.</i> Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе: построение диаграммы растворимости в системе «соль — вода»..... | 119 |
| <i>Лабораторная работа № 21.</i> Фазовые равновесия в трёхкомпонентной системе | 122 |
| <i>Лабораторная работа № 22.</i> Изучение адсорбции на твёрдой поверхности | 127 |

Приложения

| | |
|--|-----|
| 1. Аналитические и графические методы обработки экспериментальных данных | 133 |
| 2. Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента | 148 |
| 3. Тепловые эффекты процессов растворения..... | 156 |
| 4. Равновесие «твёрдое вещество — насыщенный раствор» | 158 |
| 5. Порядок работы с аналоговым кондуктометром Elwro N5721 .. | 164 |
| 6. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия..... | 167 |
| 7. Химическое равновесие в гомогенной системе..... | 172 |
| 8. Химическое равновесие в гетерогенной системе..... | 176 |
| 9. Основные типы диаграмм плавкости. Термический анализ | 178 |
| Список вопросов для самоподготовки | 194 |
| Список рекомендуемой литературы | 200 |

Предисловие

Лабораторный практикум по физической химии (в частности химической термодинамике) разработан для студентов химического факультета Челябинского государственного университета, обучающихся по специальностям 020201.65 «Фундаментальная и прикладная химия» (специалитет) и 020100.62 «Химия» (бакалавриат). Основная задача практикума заключается в том, чтобы привить студентам навыки практической работы, связанные с измерением физических и химических величин, определяющих химические превращения.

Представленные работы охватывают такие разделы химической термодинамики, как термохимия, термодинамика растворов, химические и фазовые равновесия и термодинамика поверхностных явлений. Методика выполнения лабораторных работ приводится в соответствии со спецификой практикума, проводимого на кафедре аналитической и физической химии ЧелГУ, и может отличаться от методик выполнения аналогичных работ в других методических указаниях.

Поскольку многие работы выполняются студентами с опережением лекционного материала, описание каждой работы сопровождается краткой теорией,— даются основные понятия, определения и уравнения, необходимые для понимания сути изучаемого явления, цели работы и методики её выполнения. Однако данное пособие ставит своей целью развитие у студентов навыков самостоятельного поиска и критического анализа нужной информации, работы с литературой. По этой причине в нём отсутствуют справочные величины и расчётные формулы, необходимые на этапе обработки результатов эксперимента. Для обработки результатов лабораторной работы студенты должны самостоятельно изучить литературу по данному вопросу, вывести нужные для расчёта формулы и найти справочные данные, поэтому каждая работа снабжена списком рекомендуемой литературы.

Вместе с тем этапы подготовки и проведения экспериментов в данном пособии изложены максимально полно и детально. Почти каждая работа предполагает несколько вариантов проведения, что позволяет преподавателям варьировать условия экспериментов для различных студентов, тем самым не допуская повторения результатов. Кроме того, большинство работ снабжены соответствующими

ющими теоретическими заданиями, которые также имеют несколько вариантов. Эти задания нацелены на то, чтобы дополнить и расширить знания, полученные студентами в ходе выполнения лабораторной работы.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры аналитической и физической химии ЧелГУ: заведующей учебной лабораторией физико-химических методов *Е. А. Попковой* — за помощь в постановке, проведении, оптимизации и выборе наилучших условий проведения лабораторных работ; доценту *С. Е. Працковой* — за помощь в составлении списка рекомендуемой литературы; доктору химических наук, профессору *А. Г. Тюрину*; а также преподавателям кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета: доктору химических наук, профессору *А. Ю. Завражнову* и кандидату химических наук, доценту *А. В. Наумову* — за ценную дискуссию; *всем студентам химического факультета ЧелГУ*, проходившим данный лабораторный практикум в период с 2010 по 2015 год, — за помощь в анализе и обработке полученных экспериментальных результатов и проявленное терпение.

Методические рекомендации для студентов и преподавателей

Лабораторный практикум по химической термодинамике выполняется в весеннем семестре. Весь практикум состоит из двух частей по 8–9 работ в каждой. Студенты выполняют работу в парах (рабочих двойках), допустимо также работать в одиночку. Главное условие к порядку выполнения работ — чтобы в перечне выполненного присутствовали работы из всех представленных разделов химической термодинамики, то есть следует избегать ситуации, когда одна рабочая двойка выполняет несколько однотипных работ из одного раздела.

Для допуска к работе студенты должны сначала продемонстрировать базовые знания теории: определить цель работы, охарактеризовать изучаемое явление (или процесс) и метод, используемый для его изучения, изложить порядок выполнения работы. Следует обратить внимание на то, что студенты должны чётко понимать смысл всех выполняемых ими действий.

После выполнения работы студенты представляют письменный отчёт и проводят его защиту. Отчёт должен быть оформлен как исследовательская работа и содержать развёрнутую теорию по изучаемому разделу термодинамики, описание эксперимента, обработку экспериментальных данных, обсуждение результатов и грамотно сформулированные выводы. При этом следует придерживаться правил оформления результатов, таблиц и графиков, изложенных в приложении № 1 «Аналитические и графические методы обработки экспериментальных данных» практикума.

Защита отчёта состоит из обсуждения полученных студентами результатов и выводов и ответа на вопросы для самоподготовки, которые указаны в конце каждой лабораторной работы. Для написания теоретической части отчёта и подготовки ответов на вопросы студентам следует использовать рекомендуемую литературу, которая также приводится в конце каждой работы.

Кроме того, в течение семестра студент должен выполнить расчётное задание (прил. 1) и написать два коллоквиума: один — в середине семестра, после прохождения первой части практикума, и второй — в конце семестра, после прохождения второй части. Для составления вопросов к коллоквиумам также можно воспользоваться приведённым в конце пособия списком вопросов для самоподготовки.

Лабораторная работа № 1

Определение теплоты нейтрализации кислоты основанием и теплоты диссоциации слабой кислоты

Цель работы: определение теплоты нейтрализации сильного основания сильной кислотой, теплоты нейтрализации слабой кислоты сильным основанием и теплоты диссоциации слабой кислоты.

Теоретическое обоснование работы. *Теплотой нейтрализации* называется количество тепла, которое выделяется при взаимодействии 1 моль ионов H^+ и 1 моль ионов OH^- .

Процесс нейтрализации в ионной форме можно записать уравнением



Из уравнения (1) следует, что при нейтрализации любой сильной кислоты любым сильным основанием должен наблюдаться постоянный тепловой эффект $\Delta H_{\text{н.}}$, величина которого в разбавленных растворах при 25 °С равна $-55,9 \text{ кДж/моль}$.

При нейтрализации слабой кислоты (которая диссоциирует не полностью) сильным основанием тепловой эффект $\Delta H_{\text{н.сл.}}$ будет отличаться от значения $\Delta H_{\text{н.}}$ на величину, равную теплоте диссоциации слабого электролита $\Delta H_{\text{дис.}}$ (рис. 1):

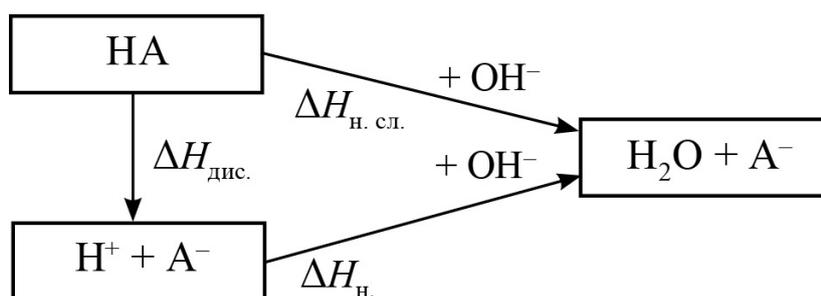


Рис. 1. Схема процессов нейтрализации сильных и слабых кислот

По закону Гесса

$$\Delta H_{\text{н.сл.}} = \Delta H_{\text{н.}} + \Delta H_{\text{дис.}} \quad (2)$$

Определив экспериментально тепловые эффекты, сопровождающие процессы нейтрализации сильной и слабой кислоты сильным основанием, можно вычислить теплоту диссоциации слабой кислоты.

При проведении эксперимента необходимо учесть, что при смешении концентрированного раствора кислоты с концентрированным раствором щёлочи одновременно с реакцией нейтрализации протекают процессы разбавления кислоты и щёлочи. Однако, если брать разбавленные растворы кислоты или щёлочи, то тепловой эффект процесса разведения будет незначительным, и им можно пренебречь. В то же время, поскольку объём калориметрического сосуда ограничен, для того чтобы тепловой эффект процесса нейтрализации был хорошо заметен, один из реагентов нужно применять в концентрированном виде.

Например, при смешивании 400 мл 0,1 М раствора щёлочи с 10 мл 4 М раствора кислоты суммарный тепловой эффект будет складываться из теплоты нейтрализации и теплоты разведения концентрированного раствора кислоты:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{н.}} + \Delta H_{\text{разб.}} \quad (3)$$

Для того чтобы учесть тепловой эффект разведения раствора кислоты, необходимо провести ещё один калориметрический опыт по растворению 10 мл 4 М раствора кислоты в 400 мл дистиллированной воды.

Оборудование и реактивы

1. Калориметр адиабатический.
2. Термометр ртутный.
3. Весы теххимические электронные.
4. Пипетка Мора, 10 мл.
5. Хлорид калия, сухой.
6. Вода дистиллированная.
7. Одноосновная сильная кислота (HBr, HCl, HClO₄, HNO₃), 4 М раствор.
8. Одноосновная слабая кислота (НСООН, СН₃СООН), 4 М раствор.
9. Сильное основание (NaOH, KOH), 0,1 М раствор.

Порядок выполнения работы. Все калориметрические опыты следует проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 2 «Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента».

1. На теххимических весах с точностью $\pm 0,01$ г взвесить навеску 3–5 г KCl. Взвесить сухой и чистый внутренний стакан калориметра, налить в него приблизительно 400 мл дистиллированной

воды и вновь взвесить, по разности масс определить массу воды. Провести калориметрический опыт для процесса растворения навески KCl в воде и определить изменение температуры ΔT_{KCl} . Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 20–40 с.

2. Налить во внутренний стакан калориметра приблизительно 400 мл дистиллированной воды, предварительно измерив её точную массу. Провести калориметрический опыт для процесса разбавления одноосновной *сильной* кислоты (по указанию преподавателя), внося в калориметр пипеткой 10 мл 4 М раствора. Определить изменение температуры $\Delta T_{\text{разб.}}$.

3. Аналогично провести калориметрический опыт для процесса разбавления одноосновной *слабой* кислоты (по указанию преподавателя). Определить изменение температуры $\Delta T_{\text{разб. сл.}}$.

4. Налить во внутренний стакан калориметра приблизительно 400 мл 0,1 М раствора щёлочи (по указанию преподавателя), предварительно измерив её точную массу. Провести калориметрический опыт для процесса нейтрализации, внося в калориметр пипеткой 10 мл 4 М раствора одноосновной *сильной* кислоты. Определить изменение температуры $\Delta T_{\text{н.}}$.

5. Аналогично провести калориметрический опыт для процесса нейтрализации одноосновной *слабой* кислоты. Определить изменение температуры $\Delta T_{\text{н. сл.}}$.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные для каждого калориметрического опыта в табл. 1. Отметить моменты начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов каждого опыта.

Таблица 1

Запись результатов калориметрического опыта

| Период | Номер измерения | $t, \text{с}$ | $T, \text{°C}$ |
|--------|-----------------|---------------|----------------|
| | | | |
| | | | |

2. Построить графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определить значения изменений температур при растворении навески

KCl (ΔT_{KCl}), разведении сильной ($\Delta T_{\text{разб.}}$) и слабой ($\Delta T_{\text{разб. сл.}}$) кислот, нейтрализации сильной ($\Delta T_{\text{н.}}$) и слабой ($\Delta T_{\text{н. сл.}}$) кислот. Эти же значения изменений температур вычислить аналитически по формуле Ренъо — Пфаундлера. Сравнить полученные значения, за окончательный результат принять их среднее значение.

3. Вычислить моляльность полученного раствора KCl. Вычислить массу раствора как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

4. Вычислить константу калориметра. Для этого найти интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{\text{т, KCl}}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности (см. [18], [19]). Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли найти путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

5. Вычислить теплоту разведения сильной и слабой кислот водой.

6. Вычислить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием с учётом вычисленной ранее теплоты разведения кислоты (теплота должна быть выражена в $\text{Дж}/\text{моль}$). Сравнить полученное значение со справочной величиной.

7. Аналогично вычислить теплоту нейтрализации слабой кислоты сильным основанием.

8. По разности теплот нейтрализации найти теплоту диссоциации слабой кислоты. Сравнить полученную величину со справочным значением.

9. Для каждого рассмотренного в работе физико-химического процесса записать соответствующее термохимическое уравнение.

10. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 1–6, 9, 10, 13–17.

Рекомендуемая литература: [2], с. 59–62, 64–72; [3], с. 7–11, 24–27, 36–44; [4], с. 13–34; [5], с. 9–48; [6], с. 20–23, 33–41, 60–90; [7], с. 186–202, 217–234, 382–386; [8], с. 13–102; [10], с. 5–36, 64–90; [12], с. 61–83, 117–134; [13], с. 27–38, 53–64; [14], с. 10–27; [15], с. 123–131; [16], с. 129–134, 141–142; [17], с. 30–32, 48–49, 54–73.

Лабораторная работа № 2

Определение теплот растворения хорошо растворимых солей

Цель работы: определение интегральных и расчёт дифференциальных теплот растворения некоторых хорошо растворимых солей в воде.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Тепловые эффекты процессов растворения» (прил. 3).

Интегральные и промежуточные теплоты растворения для хорошо растворимых солей легко поддаются прямому калориметрическому измерению.

Оборудование и реактивы

1. Калориметр адиабатический.
2. Термометр ртутный.
3. Весы теххимические электронные.
4. Вода дистиллированная.
5. Хлорид калия, сухой.
6. Различные хорошо растворимые соли, сухие.

Порядок выполнения работы. Все калориметрические опыты следует проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 2 «Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента».

1. Взвесить на теххимических весах с точностью $\pm 0,01$ г навеску 5 г KCl и по три навески двух других указанных преподавателем исследуемых солей. Массы навесок солей должны составлять по 5–7 г каждая. Они необязательно должны быть равны точно 5,00 г, но должны быть близкими к этому значению и измеренными с требуемой точностью.

2. Взвесить сухой внутренний стакан калориметра, налить в него приблизительно 400 мл дистиллированной воды и снова взвесить. По разности масс определить массу дистиллированной воды.

3. Для определения константы калориметра провести калориметрический опыт для процесса растворения в воде навески KCl. Интервал между последовательными измерениями температуры брать в пределах 20–40 с.

4. По завершении опыта ополоснуть внутренний стакан калориметра дистиллированной водой, затем вновь налить в него приблизительно 400 мл дистиллированной воды, предварительно измерив её точную массу. Провести калориметрический опыт для процесса растворения в воде первой навески первой исследуемой соли.

5. Раствор, полученный в результате предыдущего калориметрического опыта, *не выливается*, а используется в качестве калориметрической жидкости для следующего опыта. Провести калориметрический опыт для процесса растворения в полученном растворе второй навески первой исследуемой соли.

6. Провести калориметрический опыт для процесса растворения в образовавшемся растворе третьей навески первой исследуемой соли.

7. Аналогично пунктам 4–6 провести серию калориметрических опытов со второй исследуемой солью.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные для каждого калориметрического опыта в табл. 2. Отметить моменты начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов каждого опыта.

Таблица 2

Запись результатов калориметрического опыта

| Период | Номер измерения | t , с | T , °C |
|--------|-----------------|---------|----------|
| | | | |
| | | | |

2. Построить графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определить значения изменений температур при растворении навески KCl (ΔT_{KCl}), растворении первой (ΔT_1), второй (ΔT_2) и третьей (ΔT_3) навесок обеих исследуемых солей. Эти же значения изменений температур вычислить аналитически по формуле Реньо — Пфаундлера. Сравнить между собой полученные значения, за окончательный результат принять их среднее.

3. Для каждого калориметрического опыта (в том числе и для растворения KCl) вычислить моляльность *конечного* раствора. Вычислить массу раствора как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

4. Вычислить константу калориметра. Для этого найти интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{m, \text{KCl}}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности (см. [18], [19]). Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли найти путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

5. Вычислить интегральную теплоту растворения первой исследуемой соли, соответствующую раствору, полученному при растворении её первой навески ($\Delta H_{m,1}$).

6. Аналогично рассчитать тепловые эффекты процессов, протекающих при растворении второй и третьей навесок первой соли (ΔH_2 и ΔH_3). Эти тепловые эффекты имеют смысл промежуточных теплот растворения.

7. Вычислить ещё две интегральные теплоты растворения первой соли:

$$\Delta H_{m,2} = \Delta H_{m,1} + \Delta H_2, \quad (4)$$

$$\Delta H_{m,3} = \Delta H_{m,2} + \Delta H_3. \quad (5)$$

8. Все полученные теплоты растворения имеют размерность удельных тепловых эффектов. Вычислить соответствующие им мольные теплоты растворения.

9. Построить график зависимости $\Delta H_{m,i} = f(m_i)$, где m_i — моляльность раствора первой соли.

10. Аналогично пунктам 5–9 вычислить интегральные и промежуточные теплоты растворения второй исследуемой соли.

11. Для каждого рассмотренного в работе физико-химического процесса записать соответствующее термохимическое уравнение.

12. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание. Путём графической обработки справочных данных по концентрационной зависимости интегральной теплоты растворения соли в воде при 25 °С (табл. 3, 4) провести расчёт дифференциальных теплот растворения солей (по указанию преподавателя).

Таблица 3

**Интегральные теплоты растворения солей в воде при 25 °С
(см. [18], [19])**

| № П/П | m , МОЛЬ/КГ | $\Delta H_{m,i}$, КДЖ/МОЛЬ | | | | | | |
|----------|-------------------|-----------------------------|--------|------|-------|--------|-------|-------|
| | | LiCl | LiBr | NaCl | NaBr | NaI | KCl | KBr |
| 1 | $1/\infty$ | -37,13 | -49,02 | 3,89 | -0,63 | -7,57 | 17,23 | 20,04 |
| 2 | 0,01 | -36,97 | -48,91 | 4,06 | -0,50 | -7,41 | 17,39 | 20,17 |
| 3 | 0,02 | -36,86 | -48,87 | 4,10 | -0,42 | -7,36 | 17,44 | 20,25 |
| 4 | 0,05 | -36,71 | -48,74 | 4,18 | -0,31 | -7,24 | 17,51 | 20,29 |
| 5 | 0,1 | -36,48 | -48,62 | 4,25 | -0,29 | -7,20 | 17,55 | 20,33 |
| 6 | 0,2 | -36,34 | -48,39 | 4,27 | -0,27 | -7,15 | 17,57 | 20,29 |
| 7 | 0,3 | -36,19 | -48,28 | 4,25 | -0,29 | -7,24 | 17,55 | 20,25 |
| 8 | 0,4 | -36,07 | -48,20 | 4,16 | -0,40 | -7,32 | 17,50 | 20,15 |
| 9 | 0,5 | -35,98 | -48,12 | 4,10 | -0,44 | -7,41 | 17,43 | 20,04 |
| 10 | 1,0 | -35,65 | -47,74 | 3,79 | -0,86 | -7,82 | 17,28 | 19,54 |
| 11 | 2,0 | -35,15 | -47,11 | 3,18 | -1,65 | -8,62 | 16,72 | 18,68 |
| 12 | 3,0 | -34,52 | -46,53 | 2,66 | -2,28 | -9,37 | 16,17 | 17,99 |
| 13 | 4,0 | -33,89 | -46,02 | 2,26 | -2,78 | -10,04 | 15,75 | 17,36 |
| 14 | 5,0 | -33,18 | -45,50 | 1,99 | -3,20 | -10,54 | — | 16,82 |
| 15 | 6,0 | -32,43 | -44,85 | 1,88 | -3,47 | -10,92 | — | — |
| 16 | 7,0 | -31,63 | -44,22 | — | -3,66 | -11,13 | — | — |
| 17 | 8,0 | -30,79 | -43,51 | — | -3,70 | -11,25 | — | — |
| 18 | 9,0 | -29,92 | -42,80 | — | -3,62 | -11,25 | — | — |
| 19 | 10,0 | -29,00 | -41,97 | — | — | -11,17 | — | — |
| 20 | 15,0 | -23,97 | -36,57 | — | — | — | — | — |
| 21 | насыщ. раствор | -19,35 | -31,88 | 1,85 | -3,61 | -10,59 | 15,45 | 16,49 |

Таблица 4

Концентрации насыщенных растворов солей при 25 °С (см. [18], [19])

| Соль | LiCl | LiBr | NaCl | NaBr | NaI | KCl | KBr |
|-----------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|
| $m_{\text{нас.}}$, МОЛЬ/КГ | 19,9 | 18,6 | 6,15 | 9,15 | 12,33 | 4,82 | 5,70 |

1. Построить график зависимости $\Delta H_{m,i} = f(m_i)$.
2. Методом графического дифференцирования рассчитать зависимость дифференциальной теплоты растворения от концентрации $\overline{\Delta H}_{\text{соль}} = f(m_i)$, где

$$\overline{\Delta H}_{\text{соль}} = \left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial m} \right)_{T,P} \quad (6)$$

3. Найти первую и последнюю интегральные теплоты растворения соли.

Номера вопросов для самоподготовки: 1–6, 9, 10, 13–17.

Рекомендуемая литература: [1], с. 21–33; [2], с. 59–62, 64–72; [3], с. 7–11, 24–27, 36–44; [4], с. 13–34; [5], с. 9–48; [6], с. 20–23, 33–41, 60–90; [7], с. 186–202, 217–234, 382–386; [8], с. 13–102; [10], с. 5–36, 64–90; [12], с. 61–83, 117–134; [13], с. 27–38, 53–64; [14], с. 10–27; [15], с. 123–131; [16], с. 129–135; [17], с. 30–32, 48–49, 54–73.

Лабораторная работа № 3

Определение теплот растворения плохо растворимых солей

Цель работы: определение интегральной теплоты растворения плохо растворимой соли.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Тепловые эффекты процессов растворения» (прил. 3).

Если вещество способно к быстрому и значительному растворению, то измерение теплоты этого процесса обычно не вызывает затруднений. Другое дело — малорастворимое соединение, растворимость которого исчезающе мала, и прямой калориметрический эксперимент невозможен. Однако термохимические законы позволяют находить и такие теплоты.

Рассмотрим методику определения интегральной теплоты растворения малорастворимого соединения на примере BaCrO_4 . Допустим, что BaCrO_4 является сильным электролитом, то есть в растворе он существует только в виде ионов Ba^{2+} и CrO_4^{2-} . Если произведение концентраций этих ионов в растворе превышает величину произведения растворимости BaCrO_4 , эти ионы мгновенно образуют осадок, что сопровождается соответствующим тепловым эффектом:



Процессы растворения твёрдого BaCrO_4 и его последующей диссоциации можно представить следующими уравнениями: p-p



В соответствии с законом Гесса тепловые эффекты процессов осаждения (ΔH_s), растворения (ΔH_m) и диссоциации ($\Delta H_{\text{дис.}}$) связаны соотношением

$$\Delta H_s = -(\Delta H_m + \Delta H_{\text{дис.}}). \quad (10)$$

Но поскольку на самом деле BaCrO_4 сильным электролитом не является и практически не диссоциирует, то тепловой эффект диссоциации можно не учитывать ($\Delta H_{\text{дис.}} \approx 0$), что позволяет оценить интегральную теплоту растворения соли ΔH_m по тепловому эффекту реакции осаждения.

Процесс осуществляется путём сливания растворов, содержащих эквимольные количества осаждаемого вещества (в рассматриваемом примере — BaCl_2) и осадителя (K_2CrO_4). Концентрация раствора осадителя берётся во много раз больше концентрации осаждаемого вещества. Следует помнить, что при сливании растворов реагирующих веществ суммарная теплота процесса складывается из теплоты реакции осаждения (ΔH_s) и теплоты разведения раствора осадителя водой ($\Delta H_{\text{разб.}}$). Для корректного измерения необходимо провести ещё один калориметрический опыт по определению теплоты разведения осадителя.

Варианты выполнения работы. В табл. 5 указаны малорастворимые вещества, теплоты растворения которых можно определить указанным образом, и соответствующие им растворы осаждаемых веществ и осадителей. В ходе работы выполняют определение теплот растворения для двух указанных преподавателем веществ из этой таблицы.

Таблица 5

Варианты заданий по определению теплот растворения

| Исследуемое вещество | Раствор осаждаемого вещества | Раствор осадителя |
|------------------------------|---|-----------------------------|
| BaSO_4 | 0,2M BaCl_2 | 4M H_2SO_4 |
| PbSO_4 | 0,2M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | 4M H_2SO_4 |
| SrSO_4 | 0,2M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 4M H_2SO_4 |
| CaCO_3 | 0,1M CaCl_2 | 2M Na_2CO_3 |
| BaCO_3 | 0,1M BaCl_2 | 2M Na_2CO_3 |
| SrCO_3 | 0,1M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 2M Na_2CO_3 |
| $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ | 0,15M BaCl_2 | 2M Na_3PO_4 |
| $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ | 0,15M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 2M Na_3PO_4 |
| CaF_2 | 0,05M CaCl_2 | 2M NaF |
| BaF_2 | 0,05M BaCl_2 | 2M NaF |
| CaCrO_4 | 0,1M CaCl_2 | 2M K_2CrO_4 |
| BaCrO_4 | 0,1M BaCl_2 | 2M K_2CrO_4 |
| SrCrO_4 | 0,1M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 2M K_2CrO_4 |
| CaSO_3 | 0,05M CaCl_2 | 1M Na_2SO_3 |
| BaSO_3 | 0,05M BaCl_2 | 1M Na_2SO_3 |
| SrSO_3 | 0,05M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 1M Na_2SO_3 |

Оборудование и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- а) центральный контроллер;
 - б) модуль «Термостат + Электрохимия»;
 - в) химический стакан объёмом 150 мл;
 - г) термодатчик;
 - д) якорь магнитной мешалки.
2. Весы технохимические электронные.
 3. Пипетка мерная, 5 мл.
 4. Цилиндр мерный, 100 мл.
 5. Вода дистиллированная.
 6. Хлорид калия, сухой.
 7. Растворы осаждаемых веществ: CaCl_2 , 0,1 М и 0,05 М растворы; BaCl_2 , 0,2 М, 0,1 М и 0,05 М растворы; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 0,2 М, 0,1 М и 0,05 М растворы; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,2 М раствор.
 8. Растворы осадителей: H_2SO_4 , 4 М раствор; Na_2CO_3 , 2 М раствор; Na_3PO_4 , 2 М раствор; NaF , 2 М раствор; K_2CrO_4 , 2 М раствор; Na_2SO_3 , 1 М раствор.

Порядок выполнения работы. Все калориметрические опыты следует проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 2 «Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента» практикума.

1. На технохимических весах с точностью $\pm 0,01$ г взвесить навеску 2–3 г KCl . Взвесить сухой и чистый внутренний стакан калориметра объёмом 150 мл, налить в него приблизительно 120 мл дистиллированной воды и вновь взвесить, по разности масс определить массу воды, затем поместить стакан в калориметр. Провести калориметрический опыт для процесса растворения навески хлорида калия в воде и определить изменение температуры ΔT_{KCl} . Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 10–15 с.

2. Налить во внутренний стакан калориметра приблизительно 100 мл дистиллированной воды, предварительно измерив её точную массу. Провести калориметрический опыт для процесса разбавления осадителя, внося в раствор пипеткой 5 мл соответствующего раствора. Определить изменение температуры $\Delta T_{\text{разб}}$.

3. Налить во внутренний стакан калориметра приблизительно 100 мл раствора осаждаемого вещества, предварительно измерив его точную массу. Провести калориметрический опыт для процесса

осаждения, внося в раствор пипеткой 5 мл соответствующего раствора осадителя. Определить изменение температуры ΔT_s .

4. Аналогично пунктам 2 и 3 провести серию калориметрических опытов для второго исследуемого малорастворимого вещества.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные для каждого калориметрического опыта в табл. 6. Отметить моменты начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов каждого опыта.

Таблица 6

Запись результатов калориметрического опыта

| Период | Номер измерения | t, c | $T, ^\circ C$ |
|--------|-----------------|--------|---------------|
| | | | |
| | | | |

2. Построить графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определить значения изменений температур при растворении навески KCl (ΔT_{KCl}), разведении осадителя ($\Delta T_{разб.}$) и осаждении исследуемого вещества (ΔT_s). Эти же значения изменений температур вычислить аналитически по формуле Реньо — Пфаундлера. Сравнить между собой полученные значения, за окончательный результат принять их среднее.

3. Вычислить моляльность полученного раствора KCl. Вычислить массу раствора как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

4. Вычислить константу калориметра. Для этого найти интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{m, KCl}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности (см. [18], [19]). Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли найти путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

5. Вычислить теплоту разведения раствора осадителя водой.

6. Вычислить теплоту осаждения исследуемого вещества с учётом вычисленной ранее теплоты разведения осадителя (теплота должна быть выражена в $\text{Дж}/\text{моль}$).

7. Оценить интегральную теплоту растворения исследуемого малорастворимого вещества.

8. Аналогично пунктам 5–7 провести оценку интегральной теплоты растворения второго исследуемого малорастворимого вещества.

9. Для каждого рассмотренного в работе физико-химического процесса записать соответствующее термохимическое уравнение.

10. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 1–6, 9, 10, 13–17.

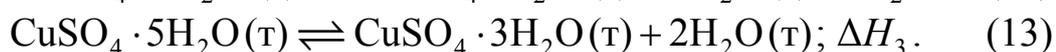
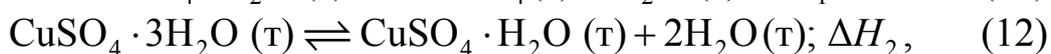
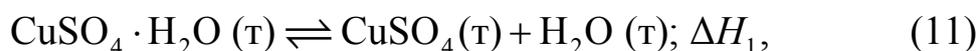
Рекомендуемая литература: [1], с. 21–33; [2], с. 59–62, 64–72; [3], с. 7–11, 24–27, 36–44; [4], с. 13–34; [5], с. 9–48; [6], с. 20–23, 33–41, 60–90; [7], с. 186–202, 217–234, 382–386; [8], с. 13–102; [10], с. 5–36, 64–90; [12], с. 61–83, 117–134; [13], с. 27–38, 53–64; [14], с. 10–27; [15], с. 123–131; [16], с. 129–134; [17], с. 30–32, 48–49, 54–73.

Лабораторная работа № 4

Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате

Цель работы: определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Теоретическое обоснование работы. Сульфат меди при соприкосновении с водой образует три гидратные фазы: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Эти гидраты связаны друг с другом и молекулами воды следующими уравнениями химического равновесия:



Если в соприкосновении с влажным воздухом находится безводный сульфат меди, то в системе в зависимости от давления водяных паров устанавливается равновесие (11), (12) или (13), сопровождающееся равновесием $\text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{г})$. Если давление паров воды постоянно, то в соответствии с видом фазовой диаграммы системы $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ одновременно сосуществовать друг с другом и парами воды могут только две фазы. Количество кристаллизационной воды в твёрдом образце состава $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или соотношение количеств разных гидратных фаз можно установить при помощи калориметрических измерений. Для этого нужно знать теплоты растворения безводного сульфата меди и всех его гидратных фаз и экспериментально определить теплоту растворения известного количества исследуемого кристаллогидрата.

Теплоты растворения различных фаз гидратов сульфата меди представлены в табл. 7.

Таблица 7

Теплоты растворения различных фаз гидратов сульфата меди

| Вещество | CuSO_4 | $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
|---|-----------------|--|---|---|
| Теплота растворения 1 г вещества в 50 мл воды, Дж/г | 369,87 | 217,88 | 71,23 | -46,09 |

Значение экспериментально определённой теплоты растворения 1 г исследуемого образца в 50 мл воды будет зависеть от того,

в каком соотношении в исследуемом образце смешаны кристаллогидраты. Если при растворении навески образца массой m тепловой эффект составил Q , то для определения содержания кристаллизационной воды в образце для начала нужно определить, какие фазы кристаллогидратов находятся в нём в равновесии. Это делается путём сравнения величины Q с теплотами растворения чистых кристаллогидратов, представленных в таблице. Затем нужно составить и решить следующую систему уравнений.

Пусть образец состоит из m_x грамм кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и m_y грамм кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Тогда общая масса образца равна

$$m = m_x + m_y, \quad (14)$$

а теплота растворения образца в 50 мл воды равна

$$Q = Q_x \cdot m_x + Q_y \cdot m_y, \quad (15)$$

где Q_x и Q_y — соответственно теплоты растворения 1 г $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды.

Решением системы уравнений (14) и (15) находится соотношение кристаллогидратов в исследуемом образце, а значит, и общее содержание кристаллизационной воды в нём.

Оборудование и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- а) центральный контроллер;
 - б) модуль «Термостат + Электрохимия»;
 - в) химический стакан объёмом 100 мл;
 - г) термодатчик;
 - д) якорь магнитной мешалки.
2. Весы теххимические электронные.
 3. Плитка электрическая.
 4. Чашка фарфоровая.
 5. Вода дистиллированная.
 6. KCl, сухой.
 7. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сухой.

Порядок выполнения работы. Все калориметрические опыты следует проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 2 «Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента».

1. Взвесить на теххимических весах с точностью $\pm 0,01$ г навеску 1–2 г KCl. Масса навески необязательно должна быть равной точно 2,00 г, но должна быть близкой к этому значению и измеренной с требуемой точностью.

2. В фарфоровую чашку поместить около 4 г сухого кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чашку поставить на плитку и прокалывать образец некоторое время для частичного удаления кристаллизационной воды. Прокаливание проводить при непрерывном перемешивании для предотвращения разложения образца. Затем взвесить на теххимических весах навеску приблизительно 1 г кристаллогидрата полученного состава.

3. Оставшуюся в чашке соль прокалывать ещё некоторое время, не прекращая перемешивания, для того чтобы получить образец другого состава. Затем взвесить навеску приблизительно 1 г полученного кристаллогидрата.

4. Взвесить сухой и чистый внутренний стакан калориметра объёмом 100 мл, поместить в него 50 мл дистиллированной воды и снова взвесить, по разности масс определить массу воды. Для определения константы калориметра провести калориметрический опыт для процесса растворения в 50 мл дистиллированной воды навески KCl. Для работы использовать учебно-лабораторный комплекс «Химия». Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 10–15 с.

5. Провести калориметрический опыт для процесса растворения навески первого кристаллогидрата в 50 мл дистиллированной воды. Предварительно измерить точную массу воды.

6. Провести калориметрический опыт для процесса растворения навески второго кристаллогидрата в 50 мл дистиллированной воды. Предварительно измерить точную массу воды.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные для каждого калориметрического опыта в табл. 8. Отметить моменты начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов каждого опыта.

Таблица 8

Запись результатов калориметрического опыта

| Период | Номер измерения | t , с | T , °C |
|--------|-----------------|---------|----------|
| | | | |
| | | | |

2. Построить графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определить значения изменений температур при растворении навески KCl (ΔT_{KCl}), растворении первой (ΔT_1) и второй (ΔT_2) навесок исследуемой соли. Эти же значения изменений температур вычислить аналитически по формуле Реньо — Пфаундлера. Сравнить между собой полученные значения, за окончательный результат принять их среднее.

3. Вычислить моляльность полученного раствора KCl. Вычислить массу раствора как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

4. Вычислить константу калориметра. Для этого найти интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{m, \text{KCl}}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности (см. [18], [19]). Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли найти путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

5. Вычислить теплоты растворения навесок исследуемых кристаллогидратов в воде (они должны быть выражены в Дж/г).

6. Для каждого из исследуемых образцов определить фазы кристаллогидратов, находящихся в равновесии.

7. Составить и решить систему уравнений (14) и (15). Найти содержание различных фаз кристаллогидрата в исследуемых образцах.

8. Состав каждого образца выразить в виде $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, определить количество кристаллизационной воды в образцах (x).

9. Для всех рассмотренных в работе процессов записать термохимические уравнения.

10. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание: на основании справочных данных, представленных в табл. 9, провести расчёт теплот гидратообразования.

**Интегральные теплоты растворения солей,
образующих кристаллогидраты, в воде при 18 °С (см. [18], [19])**

| Вещество | Число моль H ₂ O на 1 моль соли | ΔH_m , кДж / моль | Вещество | Число моль H ₂ O на 1 моль соли | ΔH_m , кДж / моль |
|---------------------------------------|---|---------------------------------|---|---|---------------------------------|
| CuSO ₄ | 800 | -66,53 | Na ₂ HPO ₄ | 400 | -23,64 |
| CuSO ₄ · H ₂ O | | -39,04 | Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O | | 1,59 |
| CuSO ₄ · 3H ₂ O | | -15,10 | Na ₂ HPO ₄ · 7H ₂ O | | 48,53 |
| CuSO ₄ · 5H ₂ O | | 11,72 | Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O | | 95,14 |
| ZnSO ₄ | 400 | -77,57 | Na ₂ SO ₃ | 800 | -11,30 |
| ZnSO ₄ · H ₂ O | | -41,84 | Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O | | 46,86 |
| ZnSO ₄ · 6H ₂ O | | 3,51 | MgSO ₄ | 400 | -84,94 |
| ZnSO ₄ · 7H ₂ O | | 17,70 | MgSO ₄ · H ₂ O | | -55,65 |
| BaCl ₂ | 400 | -8,66 | MgSO ₄ · 2H ₂ O | | -46,23 |
| BaCl ₂ · H ₂ O | | -6,49 | MgSO ₄ · 4H ₂ O | | -17,74 |
| BaCl ₂ · 2H ₂ O | | 18,49 | MgSO ₄ · 6H ₂ O | 0,42 | |
| | | | MgSO ₄ · 7H ₂ O | 16,11 | |

Исследуемая двойная система определяется преподавателем.

Номера вопросов для самоподготовки: 1–6, 9, 10, 13–17.

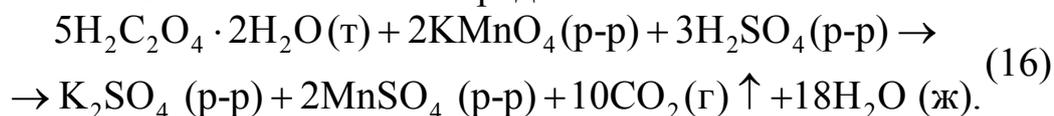
Рекомендуемая литература: [2], с. 59–62, 64–72; [3], с. 7–11, 24–27, 36–44; [4], с. 13–34; [5], с. 9–48; [6], с. 20–23, 33–41, 60–90; [7], с. 186–202, 217–234, 382–386; [8], с. 13–102; [10], с. 5–36, 64–90; [12], с. 61–83, 117–134; [13], с. 27–38, 53–64; [14], с. 10–27; [15], с. 123–131; [16], с. 129–134, 139–141; [17], с. 30–32, 48–49, 54–73.

Лабораторная работа № 5

Определение теплоты окисления щавелевой кислоты перманганатом калия

Цель работы: определение теплового эффекта процесса окисления щавелевой кислоты перманганатом калия.

Теоретическое обоснование работы. Тепловые эффекты химических реакций можно определять калориметрически, если эти реакции протекают достаточно быстро и идут до конца. Одной из таких реакций, дающих значительный тепловой эффект, который легко зафиксировать, является процесс окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде:



Для того чтобы протекающий в калориметре процесс достаточно точно соответствовал записанному уравнению, необходимо выполнение следующих условий: высокая кислотность среды (значительный избыток H_2SO_4) и обеспечение отвода образующегося CO_2 из раствора в атмосферу. Тепловым эффектом процесса растворения щавелевой кислоты можно пренебречь.

Оборудование и реактивы

1. Калориметр адиабатический.
2. Весы теххимические электронные.
3. Цилиндр мерный, 100 мл.
4. Хлорид калия, сухой.
5. Вода дистиллированная.
6. H_2SO_4 , 1 М раствор.
7. Перманганат калия, сухой.
8. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сухой.

Порядок выполнения работы. Все калориметрические опыты следует проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 2 «Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента».

1. На теххимических весах с точностью $\pm 0,01$ г взвесить навеску 3–5 г KCl . Взвесить сухой и чистый внутренний стакан ка-

лориметра, налить в него приблизительно 400 мл дистиллированной воды и вновь взвесить, по разности масс определить массу воды. Провести калориметрический опыт для процесса растворения навески KCl в воде. Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 20–40 с.

2. Взять на технохимических весах навеску KMnO_4 , составляющую примерно 1,2–1,5 г. Приготовить раствор, являющийся калориметрической жидкостью во втором опыте. Для этого в химический стакан налить приблизительно 400 мл дистиллированной воды, добавить 30–35 мл 1 М раствора H_2SO_4 , в полученную смесь всыпать навеску перманганата калия и добиться его полного растворения (для этого нужно термостатировать его при температуре окружающей среды в течение 60 мин, периодически помешивая). Измерить массу приготовленного раствора.

3. Взять на технохимических весах навеску щавелевой кислоты 1,8–2 г. Провести калориметрический опыт для процесса растворения этой навески в приготовленном подкислённом растворе перманганата калия. Следует иметь в виду, что реакция щавелевой кислоты с перманганатом калия является автокаталитической, поэтому вначале протекает медленно. Поэтому главный период данного калориметрического опыта нужно проводить порядка 15 мин. Выделением газа (CO_2) из калориметра пренебречь.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные для каждого калориметрического опыта в табл. 10. Отметить моменты начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов каждого опыта.

Таблица 10

Запись результатов калориметрического опыта

| Период | Номер измерения | t , с | T , °C |
|--------|-----------------|---------|----------|
| | | | |
| | | | |

2. Построить графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определить значения изменений температур при растворении навески KCl (ΔT_{KCl}) и в реакции окисления KMnO_4 (ΔT_p). Эти же значения изменений температур вычислить аналитически по формуле Ренъо — Пфаундлера. Сравнить полученные значения, за окончательный результат принять их среднее.

3. Вычислить моляльность полученного раствора KCl. Вычислить массу раствора как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

4. Вычислить константу калориметра. Для этого найти интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{m, \text{KCl}}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности (см. [18], [19]). Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли найти путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

5. Вычислить теплоту окисления щавелевой кислоты перманганатом калия (теплота должна быть выражена в $\text{Дж}/\text{моль}$).

6. Для каждого рассмотренного в работе физико-химического процесса записать соответствующее термохимическое уравнение.

7. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание

1. Рассчитать тепловой эффект реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия по теплотам образования участников реакции. Для расчётов использовать справочные данные (см. [18], [19], [21]). Сравнить вычисленную теплоту с измеренной экспериментально.

2. Теплота процесса сгорания $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (до CO_2 (г) и H_2O (ж)) приблизительно равна $246 \text{ КДж}/\text{моль}$. Может ли она совпадать с измеренной в опыте теплотой окисления?

Номера вопросов для самоподготовки: 1–6, 9, 10, 13–17.

Рекомендуемая литература: [2], с. 59–62, 64–72; [3], с. 7–11, 24–27, 36–44; [4], с. 13–34; [5], с. 9–48; [6], с. 20–23, 33–41, 60–90; [7], с. 186–202, 217–234, 382–386; [8], с. 13–102; [10], с. 5–36, 64–90; [12], с. 61–83, 117–134; [13], с. 27–38, 53–64; [14], с. 10–27; [15], с. 123–131; [16], с. 129–134, 142–143; [17], с. 30–32, 48–49, 54–73.

Лабораторная работа № 6

Определение неизвестной теплоёмкости

Цель работы: определение средней теплоёмкости жидкости электрическим методом и теплоёмкости жидкости или твёрдого тела методом смешения.

Теоретическое обоснование работы

Теплоёмкость — это количество тепла, необходимое для повышения температуры системы на один градус.

Различают *среднюю* и *истинную* теплоёмкости. *Средняя теплоёмкость* (\bar{c}) гомогенной системы в интервале температур от T_1 до T_2 определяется выражением

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (17)$$

где Q — количество энергии, полученное (или отданное) системой в *форме теплоты* в процессе её нагревания (или охлаждения) от температуры T_1 до температуры T_2 . При этом важно помнить, что нагревание или охлаждение системы в указанном интервале температур *не сопровождается ни фазовыми превращениями, ни изменением состава системы.*

Теплоёмкость, соответствующая *бесконечно малому* изменению температуры, называется *истинной* теплоёмкостью системы при температуре T :

$$c = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (18)$$

Здесь δQ — бесконечно малое количество энергии в *форме теплоты* (символ « δ », а не « d » использован потому, что теплота не является функцией состояния системы, и приращение δQ не является полным дифференциалом).

Средняя и истинная теплоёмкости связаны между собой соотношением

$$\bar{c} = \frac{1}{T_2 - T_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} c dT. \quad (19)$$

Теплоёмкость системы пропорциональна количеству вещества в ней. Теплоёмкость 1 г вещества называется *удельной теплоёмкостью*.

стью, а теплоёмкость 1 моль вещества называется *мольной теплоёмкостью*.

Если бесконечно малое изменение теплоты в системе происходит *при постоянстве объёма*, то речь идёт об *изохорной* теплоёмкости c_v :

$$c_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v. \quad (20)$$

Если же указанный процесс происходит *при постоянном давлении*, то речь идёт об *изобарной* теплоёмкости c_p :

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (21)$$

Изобарная и изохорная теплоёмкости *являются* функциями состояния при фиксированных давлении и объёме соответственно.

Между c_p и c_v одного и того же вещества существует соотношение

$$c_p - c_v = \left[p + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{dV}{dT} \right)_p, \quad (22)$$

из него следует, что c_p больше c_v на *величину энергии*, которая необходима системе при нагревании на 1 К для совершения работы расширения против внешнего давления, равной $p \cdot \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$, и работы

против внутренних сил, равной $\left(\frac{dU}{dV} \right)_T \cdot \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$, в расчёте на 1 моль

вещества. Однако у конденсированных систем производная $\left(\frac{dV}{dT} \right)_p$

настолько мала, что в подавляющем большинстве случаев ей можно пренебречь и считать, что $c_p \approx c_v$. Для *идеальных газов* соотношение между c_p и c_v выражается формулой Майера

$$c_p - c_v = R. \quad (23)$$

Теоретическое определение теплоёмкости веществ и её температурной зависимости возможно лишь методами статистической термодинамики. Найденную же *эмпирическую* зависимость теплоёмкости от температуры выражают *степенными рядами*. Обычно такой ряд приводится для изобарной теплоёмкости в *определённом интервале температур*:

$$c_p = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_{-2} \cdot T^{-2} + \dots \quad (24)$$

Следует иметь в виду, что в этом уравнении постоянная a_0 не является теплоёмкостью вещества при абсолютном нуле.

Для измерения теплоёмкости можно использовать простейший адиабатический калориметр. Методика эксперимента сводится к определению изменения температуры системы при подводе к ней *определённого количества тепла* с помощью электрического нагревателя (электрический метод) или при *теплообмене* двух жидкостей с разной начальной температурой (метод смешения).

Сущность электрического метода сводится к следующему. Если с помощью нагревателя подвести к калориметру с дистиллированной водой определённое количество теплоты Q , то суммарный подъём температуры будет следующим:

$$\Delta T_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q}{k + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (25)$$

где k — константа калориметра, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса воды, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ — удельная теплоёмкость воды. Если *точно такое же* количество теплоты подвести к калориметру с исследуемой жидкостью, то изменение температуры будет другим:

$$\Delta T_{\text{ж}} = \frac{Q}{k + m_{\text{ж}} \cdot c_{\text{ж}}}. \quad (26)$$

Решив систему уравнений (25) и (26), можно найти неизвестную удельную теплоёмкость исследуемой жидкости $c_{\text{ж}}$.

Метод смешения основан на том, что в калориметр, содержащий дистиллированную воду массой m_1 при температуре T_1 вводится исследуемый объект массой m_2 , имеющий температуру T_2 . В результате теплообмена температура в калориметре становится равной T_3 . Для определения неизвестной теплоёмкости составляется следующее уравнение теплового баланса. Количество теплоты, полученное калориметрической системой

$$Q = (k + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (T_3 - T_1), \quad (27)$$

равно количеству теплоты, отданному нагретым объектом

$$Q = m_x \cdot c_x \cdot (T_2 - T_3). \quad (28)$$

Решив систему уравнений (27) и (28), можно найти неизвестную удельную теплоёмкость исследуемого объекта c_x . Если исследуемый объект является жидкостью, смешивающейся с водой, то при подсчёте количества теплоты, полученного калориметрической системой, нужно учитывать теплоту смешения двух жидкостей.

Оборудование и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- а) центральный контроллер;
 - б) модуль «Термостат + Электрохимия»;
 - в) химический стакан объёмом 150 мл;
 - г) термодатчик;
 - д) якорь магнитной мешалки.
2. Весы технохимические электронные.
 3. Плитка электрическая.
 4. Термометр ртутный.
 5. Цилиндр мерный, 100 мл.
 6. Стаканы химические, 50 и 100 мл.
 7. Вода дистиллированная.
 8. Исследуемые жидкости и твёрдые образцы.

Порядок выполнения работы. Все калориметрические опыты проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 2 «Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента».

1. Взвесить на технохимических весах с точностью $\pm 0,01$ г навеску 2–3 г хлорида калия. Масса навески обязательно должна быть равна точно 2,00 г, но должна быть близка к этому значению и измерена с требуемой точностью.

2. Взвесить на технохимических весах сухой и чистый внутренний стакан калориметра объёмом 150 мл, налить в него 100 мл дистиллированной воды и снова взвесить. По разности масс определить массу воды.

3. Для определения константы калориметра провести калориметрический опыт для процесса растворения в воде навески KCl. Для работы использовать учебно-лабораторный комплекс «Химия». Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 10–15 с.

4. Дальнейшие описания работы содержат три задания, отмеченные пунктами «А», «Б» и «В». Необходимо выполнить «А» или «Б» в соответствии с указанием преподавателя. Затем выполнить задание «В», которое является общим.

А. Определение теплоёмкости жидкости методом смешения

1. Взвесить на технохимических весах сухой и чистый термостойкий химический стакан, налить в него 50 мл исследуемой жидкости и снова взвесить. По разности масс определить массу жидкости. Нагреть стакан с жидкостью на электрической плитке до заданной преподавателем температуры (60–80 °С). Нагрев не прекращать до тех пор, пока не будет завершён предварительный период опыта из пункта А2.

2. Взвесить на технохимических весах приблизительно 50 мл дистиллированной воды с точностью $\pm 0,01$ г и поместить во внутренний стакан калориметра. Провести предварительный период калориметрического опыта, длительность которого составляет 5–7 мин. Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 10–15 с. Записать температуру системы в конце предварительного периода (T_1) и температуру подготовленной нагретой жидкости (T_2).

3. Провести главный период калориметрического опыта, помещая в калориметр нагретую до определённой температуры (T_2) исследуемую жидкость. Когда существенный рост температуры прекратится, провести заключительный период опыта.

4. В двух стаканах взвесить на технохимических весах с точностью $\pm 0,01$ г 50 мл дистиллированной воды и 50 мл исследуемой жидкости. Стаканы с жидкостями термостатировать при температуре окружающей среды в течение 15 мин для выравнивания температур. Провести калориметрический опыт для процесса смешения воды и исследуемой жидкости, имеющих равные температуры.

Б. Определение теплоёмкости твёрдого тела методом смешения

1. Взвесить на технохимических весах исследуемое твёрдое тело. Налить в термостойкий химический стакан 50 мл жидкости-теплоносителя (в качестве неё можно использовать водопроводную воду) и поместить в него исследуемый объект. Нагреть стакан с твёрдым телом и теплоносителем на электрической плитке до заданной преподавателем температуры (60–80 °С) и выдерживать его при этой температуре до тех пор, пока не будет завершён предварительный период опыта из пункта Б2 (для того чтобы установилось тепловое равновесие между твёрдым телом и теплоносителем). Точное значение температуры (T_2) записать.

2. Взвесить на технохимических весах приблизительно 100 мл дистиллированной воды с точностью $\pm 0,01$ г и поместить во внутренний стакан калориметра. Провести предварительный период калориметрического опыта, длительность которого составляет 5–7 мин. Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 10–15 с. Записать температуру системы в конце предварительного периода (T_1).

3. Извлечь с помощью пинцета нагретое до температуры T_2 твердое тело из стакана с теплоносителем и аккуратно поместить в калориметр. Провести главный период калориметрического опыта. Когда существенный рост температуры прекратится, провести заключительный период опыта.

В. Определение теплоёмкости жидкости электрическим методом

1. Взвесить на технохимических весах приблизительно 100 мл дистиллированной воды с точностью $\pm 0,01$ г и поместить во внутренний стакан калориметра. Провести предварительный период калориметрического опыта, длительность которого составляет 8–10 мин. Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 30–40 с.

2. Включить нагревательный элемент модуля. Для этого перейти в пункт главного меню «3. *Исполнительные устройства*», в открывшемся подменю выбрать пункт меню «2. *Термостат*», произвести установку требуемой температуры нагревателя ($70\text{ }^\circ\text{C}$) и включить его, установив символьный переключатель в положение «Вкл.». Включение нагревателя сопровождается включением лампочки-индикатора «Нагрев» на корпусе модуля «*Термостат + Электрохимия*». В момент включения нагревателя начинается главный период опыта. Длительность главного периода опыта (время работы нагревателя) составляет 10–15 мин и должна быть определена с точностью до секунды. Затем нагреватель выключить (установив символьный переключатель в положение «Выкл.») и провести заключительный период опыта, длительность которого должна составлять 8–10 мин.

3. Взвесить на технохимических весах приблизительно 100 мл исследуемой жидкости с точностью $\pm 0,01$ г и поместить во внутренний стакан калориметра. Провести калориметрический опыт для процесса нагрева жидкости аналогично пунктам В1 и В2. Длительность главного периода опыта должна с точностью до секунды

совпадать с длительностью главного периода опыта для процесса нагрева дистиллированной воды.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные для каждого калориметрического опыта в табл. 11.

Таблица 11

Запись результатов калориметрического опыта

| Период | Номер измерения | t, c | $T, ^\circ C$ |
|--------|-----------------|--------|---------------|
| | | | |
| | | | |

Отметить моменты начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов каждого опыта.

А, Б. Определение теплоёмкости жидкости или твёрдого тела методом смешения

1. Построить графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определить изменения температур при растворении в воде навески KCl (ΔT_{KCl}) и при смешении двух тел разной температуры ($\Delta T_{см.}$). Если проводился опыт для процесса смешения воды и исследуемой жидкости, определить изменение температуры при смешении. Эти же значения изменений температур вычислить аналитически по формуле Реньо — Пфаундлера. Сравнить между собой полученные значения, за окончательный результат принять их среднее.

2. Вычислить моляльность полученного раствора KCl. Вычислить массу раствора как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

3. Вычислить константу калориметра. Для этого найти интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{m, KCl}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности (см. [18], [19]). Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли найти путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

4. Составить уравнение теплового баланса и рассчитать среднее значение теплоёмкости неизвестной жидкости или твёрдого тела. За равновесное значение температуры системы принять величину $T_1 + \Delta T_{\text{см}}$. Если определяется теплоёмкость жидкости, то при составлении уравнения теплового баланса учесть теплоту смешения.

В. Определение теплоёмкости жидкости электрическим методом

1. Построить графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определить изменения температур при нагревании дистиллированной воды ($\Delta T_{\text{H}_2\text{O}}$) и исследуемой жидкости ($\Delta T_{\text{ж}}$). Эти же значения изменений температур вычислить аналитически по формуле Реньо — Пфаундлера. Сравнить полученные значения, за окончательный результат принять их среднее.

2. Составить уравнения теплового баланса и рассчитать среднее значение теплоёмкости неизвестной жидкости.

3. Сравнить определённые средние значения теплоёмкостей со справочными значениями.

4. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 1–17.

Рекомендуемая литература: [1], с. 33–38; [2], с. 59–62, 64–72; [3], с. 7–11, 24–27, 36–44; [4], с. 13–34; [5], с. 9–48; [6], с. 20–23, 33–41, 60–90; [7], с. 186–202, 217–234, 382–386; [8], с. 13–102; [10], с. 5–36, 64–97; [12], с. 61–83, 117–134; [13], с. 27–38, 53–64; [14], с. 10–27; [16], с. 144–147; [17], с. 30–32, 48–49, 54–73.

Лабораторная работа № 7

Термометрическое титрование

Цель работы: определение концентрации неизвестного вещества и энтальпии реакции нейтрализации методом термометрического титрования.

Теоретическое обоснование работы

Термометрическая титриметрия — один из множества инструментальных титриметрических методов. Изменение энтальпии сопровождается практически любую реакцию, поэтому наблюдение за изменением температуры представляет собой хорошую возможность для мониторинга её протекания. Этот метод позволяет надёжно и точно зафиксировать точку конца титрования. Для многих реакций изменение энтальпии значительно превышает (по абсолютной величине) изменение её энергии Гиббса, поэтому основанное на изменении энтальпии термометрическое титрование во многих случаях оказывается гораздо более чувствительным, чем основанное на изменении энергии Гиббса потенциометрическое титрование.

Титрант добавляется к раствору аналита с определённой скоростью до тех пор, пока характер зависимости изменения температуры от объёма добавленного титранта не поменяется, что будет свидетельствовать о достижении точки конца титрования. Для идеальных систем, в которых система не получает теплоту извне и не теряет её в связи с влиянием окружающей среды, протекание реакции сопровождается увеличением (для экзотермических реакций) или уменьшением (для эндотермических реакций) температуры с постоянной скоростью. Если реакция протекает до конца, или её равновесие сильно смещено вправо, то после того как аналит полностью прореагирует с титрантом, на кривой титрования будет наблюдаться сильный излом. Примеры идеализированных кривых термометрического титрования приведены на рис. 2.

Экспериментальные кривые титрования будут значительно отличаться от данных идеализированных примеров. Это обусловлено, во-первых, воздействием окружающей среды на систему и, во-вторых, неполным протеканием реакции.

Воздействие окружающей среды на систему определяется следующими факторами:

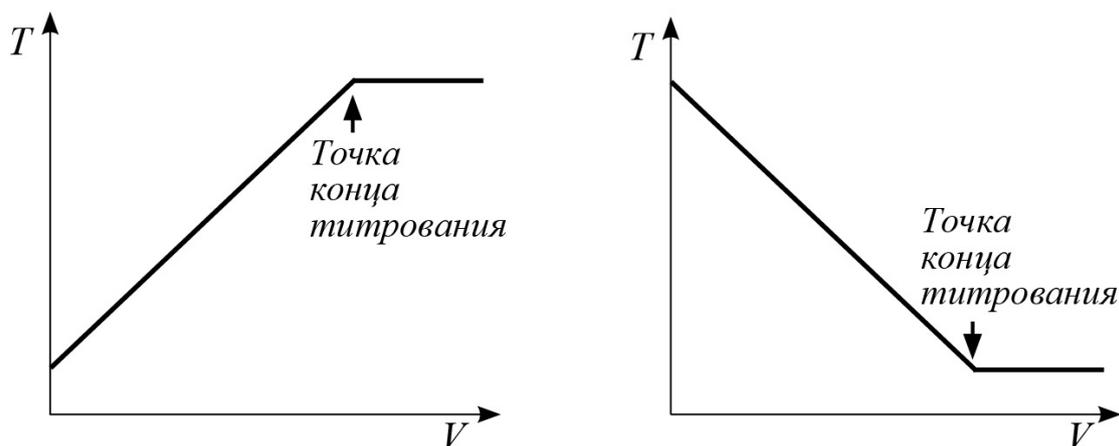


Рис. 2. Идеализированные кривые термометрического титрования в случае экзотермической (слева) и эндотермической (справа) реакций, протекающих до конца

- 1) теплообменом калориметрической системы с окружающей средой;
- 2) разницей между начальными температурами титранта и аналита;
- 3) потерями тепла, связанными с испарением быстро перемешиваемой жидкости;
- 4) изменением теплоты, связанным с разбавлением растворов аналита и титранта;
- 5) нагревом системы за счёт механической работы магнитной мешалки (влияние этого фактора мало).

Однако влияние окружающей среды можно свести к минимуму, если использовать концентрированные растворы реагентов (для исключения теплоты разбавления растворов аналита и титранта) и проводить предварительное термостатирование участников реакции (для выравнивания их температуры).

В случае, когда исследуемая реакция не протекает до конца, чёткого излома на кривой титрования в точке эквивалентности наблюдаться не будет, даже при очень больших тепловых эффектах реакции. В этом случае точка эквивалентности может быть определена по пересечению касательных, проведённых к линейным участкам кривой титрования до и после этой точки (рис. 3).

Кроме того, для точной фиксации точки эквивалентности прибегают к дифференцированию кривых титрования. На рис. 4 показано определение точки эквивалентности по вершине пика на второй производной кривой титрования.

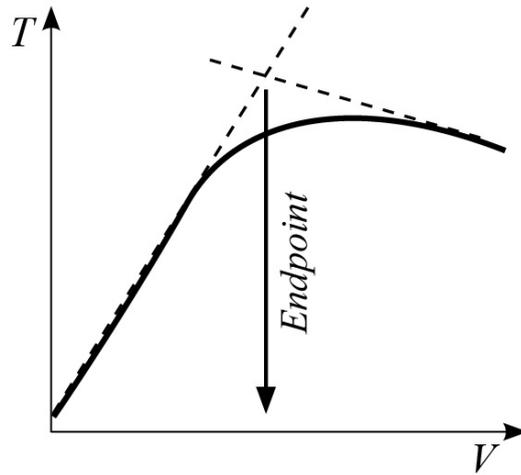


Рис. 3. Определение точки эквивалентности на кривой термометрического титрования в случае реакции, протекающей не до конца

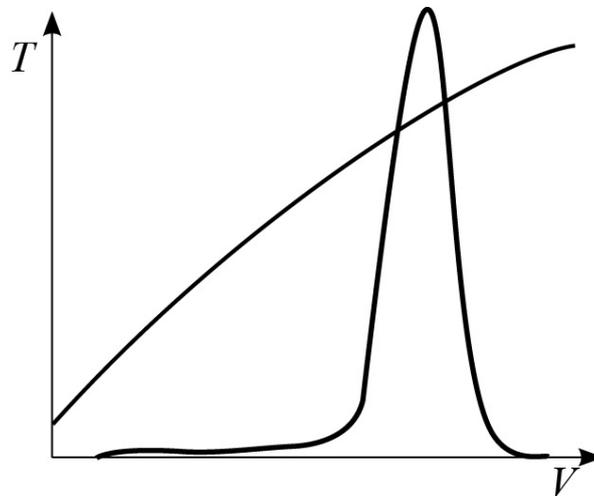


Рис. 4. Кривая термометрического титрования $T = f(V)$
и её вторая производная $\frac{d^2T}{dV^2}$

Термометрическое титрование позволяет анализировать смеси веществ и системы, в которых под воздействием титранта протекает несколько химических реакций, и совместно определять соответствующие точки эквивалентности. Успешное титрование таких систем возможно при условии, что тепловые эффекты протекающих реакций сильно отличаются друг от друга.

Преимуществом термометрической титриметрии является также и то, что каждая точка на кривой титрования является, по сути, отдельным калориметрическим опытом. Это позволяет определять не только неизвестные концентрации растворов, но и тепловые эффекты исследуемых реакций.

Поскольку термодатчики, используемые для измерения температуры, не предполагают электрического или электрохимического взаимодействия с раствором, титрование может быть проведено в любых неэлектропроводящих средах, любых органических растворителях. Титруемое вещество может быть представлено даже в виде коллоидной системы, суспензии или эмульсии. Для термометрического анализа может быть использован любой тип реакции: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, реакции комплексообразования и осаждения. В данной работе изучаются реакции нейтрализации одноосновных и многоосновных кислот сильными основаниями.

Оборудование и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- а) центральный контроллер;
- б) модуль «Термостат + Электрохимия»;
- в) химический стакан объёмом 100 мл;
- г) термодатчик;
- д) якорь магнитной мешалки.

2. Вода дистиллированная.

3. Сильная одноосновная кислота (HCl , HBr , HNO_3 , HClO_4), приблизительно 1 М раствор.

4. Сильное основание (NaOH , KOH), 2 М раствор.

5. Многоосновная кислота (H_3PO_4 , H_3BO_3 , винная, лимонная и др.), приблизительно 1 М раствор.

6. KCl , сухой.

7. Бюретка, 25 мл.

8. Пипетки мерные, 10 мл.

Порядок выполнения работы

1. Взвесить на технохимических весах с точностью $\pm 0,01$ г навеску 1–2 г хлорида калия. Масса навески необязательно должна быть равна точно 1,00 г, но должна быть близка к этому значению и измерена с требуемой точностью.

2. Взвесить на технохимических весах сухой и чистый внутренний стакан калориметра объёмом 100 мл, налить в него 50 мл дистиллированной воды и снова взвесить. По разности масс определить массу воды.

3. Для определения константы калориметра провести калориметрический опыт для процесса растворения в воде навески KCl .

Для работы использовать учебно-лабораторный комплекс «Химия». Интервал между последовательными измерениями температуры выбрать в пределах 10–15 с. Данный калориметрический опыт проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 2 «Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента».

4. Отобрать с помощью пипетки аликвоту 20 мл приблизительно 1 М раствора исследуемой одноосновной кислоты (по указанию преподавателя) и поместить во внутренний стакан калориметра объёмом 100 мл. В другой химический стакан поместить 2 М раствор сильного основания. Растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 15 мин для выравнивания температур аналита (кислоты) и титранта (основания).

5. Заполнить бюретку раствором титранта и расположить её таким образом, чтобы носик бюретки входил в одно из отверстий в крышке калориметра. Поместить стакан с аликвотой кислоты в калориметр. Включить мешалку. Все измерения температуры во время калориметрического титрования проводить вручную, считывая показания термодатчика с экрана центрального контроллера и записывая их в лабораторный журнал. Провести измерения температуры в течение 5 мин через каждые 20 с (предварительный период).

6. Титровать исследуемый раствор раствором сильного основания, добавляя титрант порциями по 0,5 мл. После прибавления каждой порции титранта следует подождать, пока изменение температуры раствора, обусловленное протеканием реакции, прекратится; после чего записать показание термодатчика. Титрование закончить после прибавления 20 мл титранта.

7. После окончания титрования проводить измерения температуры ещё в течение 5 мин через каждые 20 с (заключительный период).

8. Отобрать с помощью пипетки аликвоту 20 мл приблизительно 1 М раствора исследуемой многоосновной кислоты и поместить во внутренний стакан калориметра объёмом 100 мл. Провести опыт по титриметрическому титрованию многоосновной кислоты сильным основанием аналогично пунктам 4–7, с той разницей, что титрование следует закончить после прибавления 40 мл титранта.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные калориметрического опыта для процесса растворения KCl в табл. 12. Отметить моменты

начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов.

Таблица 12

Запись результатов калориметрического опыта

| Период | Номер измерения | t , с | T , °С |
|--------|-----------------|---------|----------|
| | | | |
| | | | |

2. Построить график зависимости $T = f(t)$ и с его помощью определить изменение температуры при растворении в воде навески KCl (ΔT_{KCl}). Это же значение изменения температуры вычислить аналитически по формуле Реньо — Пфаундлера. Сравнить полученные значения, за окончательный результат принять их среднее.

3. Вычислить моляльность полученного раствора KCl. Вычислить массу раствора как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

4. Вычислить константу калориметра. Для этого найти интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{m, \text{KCl}}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности (см. [18], [19]). Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли найти путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

5. Занести экспериментальные и расчётные данные для всех титрований в табл. 13. Для вычисления первой и второй производной кривых титрования пользоваться методами численного дифференцирования. Методика проведения численного дифференцирования функции приведена в прил. 1 «Аналитические и графические методы обработки экспериментальных данных».

Таблица 13

Обработка результатов калориметрического титрования

| Номер измерения | t , с | V (NaOH), мл | n (NaOH), моль | T , °С | $\frac{dT}{dV}$ | $\frac{d^2T}{dV^2}$ | $T - T_0$, °С | ΔH , Дж |
|-----------------|---------|----------------|------------------|----------|-----------------|---------------------|----------------|-----------------|
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

6. Для каждого титрования построить на одном координатном пространстве графики функций $T = f(V)$, $\frac{dT}{dV} = f(V)$ и $\frac{d^2T}{dV^2} = f(V)$.

По вершинам пиков на графиках зависимостей $\frac{d^2T}{dV^2} = f(V)$ найти точки эквивалентности. По закону эквивалентов вычислить неизвестные концентрации исследуемых растворов кислот.

7. Вычислить для каждой точки на кривой титрования изменение температуры

$$\Delta T = T - T_0, \quad (29)$$

где T_0 — температура, соответствующая моменту начала исследуемой стадии реакции; T — температура, установившаяся после добавления данной порции титранта. Вычислить для каждой точки изменение теплоты, вызванное протеканием реакции к данному моменту.

8. Для каждого опыта построить график зависимости теплоты реакции от количества вещества добавленного титранта $\Delta H = f(n_{\text{OH}^-})$.

По угловому коэффициенту прямой найти мольную теплоту нейтрализации исследуемой кислоты исследуемым основанием и сравнить её со справочным значением. Для многоосновной кислоты угловые коэффициенты зависимости $\Delta H = f(n_{\text{OH}^-})$ для каждой ступени диссоциации будут различаться, что позволяет отдельно определить теплоты нейтрализации по каждой из стадий процесса.

9. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 1–17.

Рекомендуемая литература: [1], с. 33–38; [2], с. 59–62, 64–72; [3], с. 7–11, 24–27, 36–44; [4], с. 13–34; [5], с. 9–48; [6], с. 20–23, 33–41, 60–90; [7], с. 186–202, 217–234, 382–386; [8], с. 13–102; [10], с. 5–36, 64–97; [12], с. 61–83, 117–134; [13], с. 27–38, 53–64; [14], с. 10–27; [16], с. 144–147; [17], с. 30–32, 48–49, 54–73.

Лабораторная работа № 8

Определение парциальных молярных объёмов компонентов раствора

Цель работы: определение парциальных молярных объёмов растворённого вещества и растворителя методом касательных и методом отрезков на осях.

Теоретическое обоснование работы

Раствор — термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов. *Экстенсивные свойства* раствора зависят от *температуры* (T), *давления* (p) и *количества вещества* каждого из компонентов, образующих этот раствор (n_i). Например, для двойного раствора

$$\Gamma = \Gamma(p, T, n_1, n_2), \quad (30)$$

где Γ — некоторое экстенсивное свойство системы. Поскольку Γ есть функция состояния, её полный дифференциал можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} d\Gamma = & \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \\ & + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2. \end{aligned} \quad (31)$$

Если зафиксировать температуру и давление, то

$$T = \text{const}; \quad dT = 0, \quad (32)$$

$$p = \text{const}; \quad dp = 0 \quad (33)$$

и

$$d\Gamma_{p, T} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2, \quad (34)$$

то есть любое экстенсивное свойство при постоянных температуре и давлении будет зависеть только от количества вещества компонентов раствора.

Частная производная некоторого экстенсивного свойства системы по количеству вещества одного из её компонентов при постоянных давлении, температуре и количествах вещества всех прочих компонентов называется *парциальным молярным свойством* данного компонента:

$$\bar{\Gamma}_i = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_i} \right)_{p, T, \angle n_i} . \quad (35)$$

Величина $\bar{\Gamma}_i$ определяет *бесконечно малое изменение* экстенсивного свойства Γ при добавлении *бесконечно малого количества* i -го компонента к раствору, в результате чего состав раствора остаётся неизменным.

Для любого экстенсивного свойства раствора, образованного из n_i моль компонентов, справедливо соотношение

$$\Gamma = \sum_i \bar{\Gamma}_i \cdot n_i . \quad (36)$$

Таким образом, для двойного раствора:

$$d\Gamma_{p, T} = \bar{\Gamma}_1 dn_1 + \bar{\Gamma}_2 dn_2 , \quad (37)$$

$$\Gamma = \bar{\Gamma}_1 \cdot n_1 + \bar{\Gamma}_2 \cdot n_2 . \quad (38)$$

Экспериментальное определение парциальных молярных величин возможно с использованием различных аналитических и графических методов. В данной работе для определения парциальных молярных величин используются два графических метода — *метод касательных* и *метод отрезков на осях*.

Суть метода касательных состоит в определении величины $\bar{\Gamma}_i$ по её физическому смыслу, то есть с использованием формулы (35). Если построить график зависимости экстенсивного свойства Γ от количества вещества некоторого компонента n_i при постоянных p , T и количествах вещества всех остальных компонентов, то парциальную молярную величину данного компонента в *определённой точке* (то есть для раствора, содержащего *определённое* количество вещества данного компонента) можно определить по геометрическому смыслу производной — как угловой коэффициент касательной, проведённой к графику функции $\Gamma = f(n_i)$ в данной точке (рис. 5).

Метод отрезков на осях чаще всего применяется для двойных растворов. Для его использования необходимо знать величину *молярного экстенсивного свойства* Γ_m — значение величины Γ в пересчёте на 1 моль вещества системы данного состава. Если раствор состоит из n_1 моль растворителя и n_2 моль растворённого вещества, то величина Γ_m для него будет определяться так:

$$\Gamma_m = \frac{\Gamma}{n} = \frac{\Gamma}{n_1 + n_2} , \quad (39)$$

где $n = n_1 + n_2$ — общее количество вещества в системе.

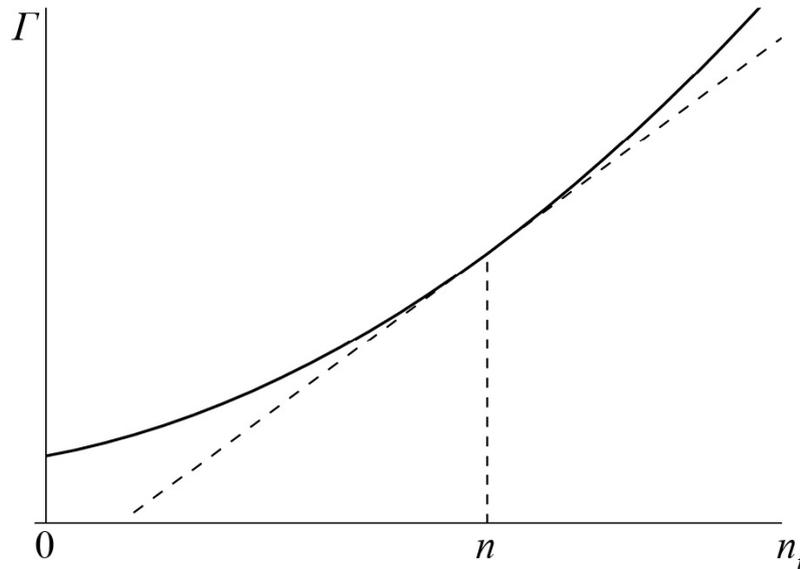


Рис. 5. Определение парциальной молярной величины i -го компонента по методу касательных

Парциальные молярные величины компонентов двойного раствора выразятся следующим образом:

$$\overline{\Gamma}_1 = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} = \Gamma_m + n \cdot \left(\frac{\partial \Gamma_m}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2}, \quad (40)$$

$$\overline{\Gamma}_2 = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = \Gamma_m + n \cdot \left(\frac{\partial \Gamma_m}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}. \quad (41)$$

Молярная доля компонента системы (x_i) — это отношение количества вещества данного компонента к сумме количеств веществ всех компонентов системы. Для двойного раствора молярные доли растворителя и растворённого вещества выражаются следующим образом:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n}, \quad (42)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n}. \quad (43)$$

С учётом выражений (42) и (43) соотношения (40) и (41) преобразуются в следующие:

$$\overline{\Gamma}_1 = \Gamma_m - x_2 \cdot \frac{\partial \Gamma_m}{\partial x_2}, \quad (44)$$

$$\overline{\Gamma}_2 = \Gamma_m - x_1 \cdot \frac{\partial \Gamma_m}{\partial x_1} = \Gamma_m + x_1 \cdot \frac{\partial \Gamma_m}{\partial x_2}. \quad (45)$$

Если построить график функции $\Gamma_m = f(x_2)$ и провести к нему касательную в точке, соответствующей данному составу раствора, то отрезок, отсекаемый этой касательной на оси ординат (при $x_2 = 0$), численно будет равен величине $\bar{\Gamma}_1$, а отрезок, отсекаемый ей же на прямой, соответствующей уравнению $x_2 = 1$ (это прямая, параллельная оси ординат и пересекающая ось абсцисс в точке с абсциссой, равной 1), численно будет равен величине $\bar{\Gamma}_2$ (рис. 6).

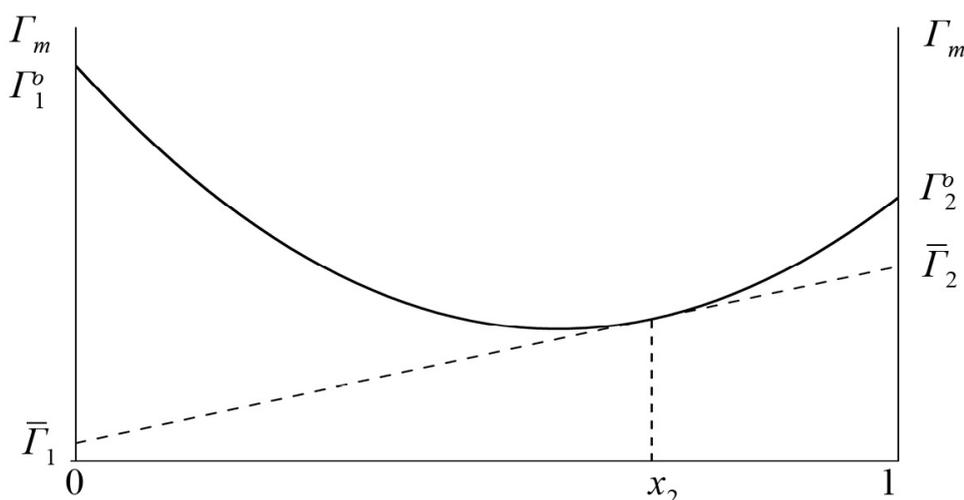


Рис. 6. Определение парциальных молярных величин двойной системы по методу отрезков на осях

Графические методы определения парциальных молярных величин дают значительные погрешности, поскольку связаны с субъективизмом при проведении кривых и касательных. Поэтому, если известен аналитический вид зависимостей $\Gamma = f(n_i)$ или $\Gamma_m = f(x_2)$, то гораздо целесообразнее применять аналитические методы расчёта $\bar{\Gamma}_i$, основанные на прямом использовании формул (35), (44) и (45).

В данной работе необходимо экспериментально определить парциальные молярные объёмы растворённого вещества \bar{V}_2 для растворов двух солей разных концентраций. Так как количество вещества растворителя n_1 во всех растворах должно *сохраняться постоянным*, то для выражения концентрации данных растворов удобно использовать *молярность (m)* — меру концентрации, выражающую количество растворённого вещества в 1000 г растворителя.

Оборудование и реактивы

1. Пикнометр.
2. Весы теххимические электронные.
3. Весы аналитические.
4. Вода дистиллированная.
5. Исследуемые соли, сухие.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить серию растворов исследуемой соли различной молярности — от 0,1 до 0,5 моль/кг по указанию преподавателя. Для приготовления каждого раствора взвесить на электронных весах 100,00 г воды, рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора данной молярности с указанным количеством растворителя и также взвесить рассчитанную навеску соли на электронных весах с точностью $\pm 0,01$ г.

2. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 20 мин. Температуру окружающей среды определить по лабораторному термометру.

3. На аналитических весах с точностью $\pm 0,00005$ г взвесить чистый сухой пикнометр (m).

4. Заполнить пикнометр дистиллированной водой до верха и закрыть его пробкой, вытесняя избыток жидкости.

5. Пикнометр насухо протереть фильтровальной бумагой и снова взвесить на аналитических весах (m_0).

6. Заполнить пикнометр исследуемым раствором соли, действуя аналогично предыдущему опыту. Взвесить пикнометр с исследуемым раствором на аналитических весах (m_{p-p}).

7. Операцию повторить для всех исследуемых растворов.

8. Всю работу (п. 1–7) повторить с другой исследуемой солью.

Обработка результатов эксперимента

1. Вычислить массу воды в пикнометре ($m_{\text{H}_2\text{O}}$).

2. Вычислить объём пикнометра. Значение плотности воды при температуре окружающей среды взять из справочной литературы (см. [18], [19]).

Дальнейшие действия необходимо выполнить для каждого раствора.

3. Вычислить массу раствора в пикнометре (m_i). Вычислить плотность раствора (ρ_i).

4. Вычислить массу раствора, содержащего фиксированное ($g_1 = 1000$ г) количество растворителя:

$$G = g_1 \cdot (m_2 \cdot M + 1), \quad (46)$$

где m_2 — молярность данного раствора, M — молярная масса исследуемой соли.

5. Вычислить объём раствора, содержащего 1000 г растворителя (V).

6. Вычислить мольный объём раствора (V_m). Количество вещества компонентов раствора определить, исходя из масс растворённого вещества и растворителя, взятых для приготовления раствора.

7. Вычислить мольную долю растворённого вещества (x_2).

8. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 14.

Таблица 14

Обработка результатов эксперимента по определению парциальных молярных объёмов компонентов раствора

| m_2 , ^{МОЛЬ} /КГ | m_{p-p_2} , Г | m_{i_2} , Г | ρ_{i_2} , Г/МЛ | G , Г | V , МЛ | V_{m_2} , ^{МЛ} /МОЛЬ | x_2 |
|-----------------------------|-----------------|---------------|---------------------|---------|----------|---------------------------------|-------|
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

9. Построить график зависимости $V = f(m_2)$. Эта зависимость будет эквивалентна зависимости $V = f(n_2)$. К полученной кривой в точках, соответствующих концентрациям исследуемых растворов, провести касательные. По угловым коэффициентам касательных определить значения парциальных молярных объёмов растворённого вещества \bar{V}_2 .

10. Пользуясь формулой (38), вычислить величины парциальных молярных объёмов растворителя \bar{V}_1 .

11. Построить график зависимости $V_m = f(x_2)$. К полученной кривой в точках, соответствующих концентрациям исследуемых растворов, провести касательные. Отрезки, отсекаемые этими касательными на прямой $x_2=0$, будут равны значениям парциальных молярных объёмов растворителя (\bar{V}_1'), а отрезки, отсекаемые ими же на прямой $x_2=1$ — значениям парциальных молярных объёмов растворённого вещества (\bar{V}_2').

12. Для каждого раствора сравнить между собой значения \bar{V}_1 и \bar{V}_1' , вычислить относительное отклонение между ними:

$$\varepsilon_1 = \frac{|\bar{V}_1 - \bar{V}_1'|}{\bar{V}_1} \cdot 100 \%. \quad (47)$$

Аналогично сравнить значения \bar{V}_2 и \bar{V}_2' .

13. Полученные результаты занести в табл. 15.

**Обработка результатов эксперимента по определению
парциальных молярных объёмов компонентов раствора**

| m_2 , МОЛЬ/ КГ | \bar{V}_1 , МЛ/МОЛЬ | \bar{V}'_1 , МЛ/МОЛЬ | ϵ_1 , % | \bar{V}_2 , МЛ/МОЛЬ | \bar{V}'_2 , МЛ/МОЛЬ | ϵ_2 , % |
|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| | | | | | | |
| | | | | | | |

14. На одном и том же координатном пространстве построить графики зависимостей $\bar{V}_1 = f(m_2)$ и $\bar{V}'_1 = f(m_2)$. Аналогично на одном и том же координатном пространстве построить графики зависимостей $\bar{V}_2 = f(m_2)$ и $\bar{V}'_2 = f(m_2)$.

15. Следуя пунктам 3–14, провести обработку результатов экспериментов со второй исследуемой солью.

16. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание

1. Вывести формулы (40), (41), (44) и (45) из формулы (34) и обосновать правомерность их использования.

2. Обосновать правомерность использования метода отрезков на осях, то есть доказать утверждение о том, что отрезки, отсекаемые касательной к графику функции $\Gamma_m = f(x_2)$ на прямых $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$ будут численно равны $\bar{\Gamma}_1$ и $\bar{\Gamma}_2$ соответственно.

Номера вопросов для самоподготовки: 32–42, 47.

Рекомендуемая литература: [2], с. 94–108, 181–191; [3], с. 65–72; [4], с. 178–225; [5], с. 97–127; [6], с. 236–245; [7], с. 365–382, 400–415; [8], с. 296–319; [9], с. 7–70; [10], с. 51–63, 97–130; [11], с. 199–206; [12], с. 228–233, 268–269; [13], с. 285–298; [14], с. 79–108; [17], с. 149–152, 157–172.

Лабораторная работа № 9

Определение полной интегральной теплоты растворения плохо растворимых неэлектролитов

Цель работы: определение теплот растворения плохо растворимых солей по зависимости растворимости от температуры.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Равновесие “твёрдое вещество — насыщенный раствор”», изложенную в прил. 4.

Для того чтобы определить полную интегральную теплоту растворения малорастворимого неэлектролита, можно воспользоваться уравнением Шредера в виде формулы (176). Интегрирование уравнения (176) в предположении независимости энтальпии растворения от температуры, приводит к следующему выражению:

$$\ln x = -\frac{\Delta H_p}{RT} + C. \quad (48)$$

Это уравнение представляет собой прямую линию в координатах $\ln x = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Таким образом, измерив концентрацию насыщенного раствора малорастворимого вещества в воде при нескольких температурах, можно оценить его полную интегральную энтальпию растворения.

Оборудование и реактивы

1. Баня водяная.
2. Весы теххимические электронные.
3. Плитка электрическая.
4. Стакан химический, термостойкий.
5. Колбы конические, 100 мл.
6. Бюретка, 25 мл.
7. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сухой.
8. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сухой.
9. HCl , 0,1 М раствор.
10. KMnO_4 , 2 М раствор.
11. H_2SO_4 , приблизительно 4 М раствор (1:17).
12. Метилловый оранжевый, индикатор.

Порядок выполнения работы

Работа представлена в двух вариантах — «А» и «Б». Необходимо выполнить один из них по указанию преподавателя.

А. Определение теплоты растворения тетрабората натрия

1. Определение концентрации насыщенного раствора следует произвести при комнатной температуре (которая фиксируется по лабораторному термометру) и при двух других температурах, указанных преподавателем. Для этого нужно рассчитать, используя справочные данные о растворимости $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, навески тетрабората натрия, необходимые для образования 50 мл насыщенного раствора при указанных температурах (см. [20]). Если нужная температура отсутствует в справочной таблице, соответствующую ей растворимость нужно найти путём линейной интерполяции имеющихся данных. Поскольку необходимо, чтобы вещество было взято в избытке и растворилось *не полностью*, образовав насыщенный раствор в равновесии с твёрдой фазой, следует взять навески, превышающие расчётные для указанных температур на 0,1–0,2 г.

2. В три конические колбы налить по 50 мл дистиллированной воды и поместить навески сухого $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Колбы термостатировать при указанных температурах в течение 45 мин, периодически перемешивая. Для термостатирования растворов при температурах, отличных от комнатной, использовать водяную баню.

3. Взвесить на технохимических весах сухую и чистую колбу. С помощью пипетки отобрать в неё аликвоту 10 мл приготовленного при комнатной температуре насыщенного раствора и вновь взвесить. По разности масс определить массу аликвоты. При отборе раствора пипеткой следует обратить особое внимание на то, чтобы в пипетку не попали частицы твёрдой фазы. В колбу для титрования добавить дистиллированную воду, смывая капли раствора со стенок колбы.

4. Установить концентрацию насыщенного раствора титриметрическим методом. Аликвоту титровать 0,1 М раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого.

5. В две другие сухие и чистые колбы отобрать вторую и третью аликвоты насыщенного раствора, также измерить их массу и определить концентрацию насыщенного раствора.

6. Аналогично, следуя пунктам А3–А5, установить концентрацию насыщенных растворов, приготовленных при двух других температурах. Отбор аликвот следует проводить, не вынимая раствор

из водяной бани. После добавления к аликвоте дистиллированной воды колбу с аликвотой выдержать при температуре окружающей среды в течение 5–10 мин, для того чтобы выровнять температуры раствора и окружающей среды.

Б. Определение теплоты растворения щавелевой кислоты

1. Определение концентрации насыщенного раствора следует произвести при комнатной температуре (которая фиксируется по лабораторному термометру) и при двух других температурах, указанных преподавателем. Для этого нужно рассчитать, используя справочные данные о растворимости $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, навески щавелевой кислоты, необходимые для образования 20 мл насыщенного раствора при указанных температурах (см. [20]). Если нужная температура отсутствует в справочной таблице, соответствующую ей растворимость найти путём линейной интерполяции имеющихся данных. Поскольку необходимо, чтобы вещество было взято в избытке и растворилось *не полностью*, образовав насыщенный раствор в равновесии с твёрдой фазой, следует взять навески, превышающие расчётные для указанных температур на 0,1–0,2 г.

2. В три конические колбы налить по 20 мл дистиллированной воды и поместить навески сухого $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Колбы термостатировать при указанных температурах в течение 45 мин, периодически перемешивая. Для термостатирования растворов при температурах, отличных от комнатной, использовать водяную баню.

3. Подготовить нагретую до 60–70 °С дистиллированную воду. Нагревание произвести в термостойком химическом стакане с помощью электрической плитки.

4. Взвесить на технoхимических весах сухую и чистую колбу. С помощью пипетки отобрать в неё аликвоту 2 мл приготовленного при комнатной температуре насыщенного раствора и вновь взвесить. По разности масс определить массу аликвоты. При отборе раствора пипеткой следует обратить особое внимание на то, чтобы в пипетку не попали частицы твёрдой фазы. В колбу для титрования добавить 10 мл примерно 4 М раствора H_2SO_4 (1:17) и прилить примерно 50 мл нагретой до 60–70 °С дистиллированной воды, смывая капли раствора со стенок колбы.

5. Установить концентрацию насыщенного раствора титриметрическим методом. Аликвоту титровать 2 М раствором KMnO_4 . Титрант добавлять по каплям, интенсивно перемешивая после каждой добавленной капли. Следующую порцию титранта добавлять

только после того, как обесцветится розовая окраска раствора, вызванная добавлением предыдущей порции. Следует помнить, что реакция перманганата калия с щавелевой кислотой является автокаталитической, поэтому в начале титрования будет протекать очень медленно, а ближе к концу титрования — быстро. Титрование закончить в тот момент, когда после добавления очередной порции титранта образуется не исчезающая после 30 секунд перемешивания розовая окраска.

6. В две другие сухие и чистые колбы отобрать вторую и третью аликвоты насыщенного раствора, также измерить их массу и определить концентрацию насыщенного раствора.

7. Аналогично, следуя пунктам Б4–Б6, установить концентрацию насыщенных растворов, приготовленных при двух других температурах. Отбор аликвот следует проводить, не вынимая раствор из водяной бани.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные и результаты расчётов для каждой температуры в табл. 16.

Таблица 16

Обработка результатов эксперимента по определению теплот растворения

| T, K | $\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$ | Номер пробы | $m, \text{г}$ | $V, \text{мл}$ | $C, \text{моль/л}$ | x | \bar{x} | $\ln \bar{x}$ |
|---------------|------------------------------|-------------|---------------|----------------|--------------------|-----|-----------|---------------|
| | | 1 | | | | | | |
| | | 2 | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | |
| | | 1 | | | | | | |
| | | 2 | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | |
| | | 1 | | | | | | |
| | | 2 | | | | | | |
| | | 3 | | | | | | |

Обозначения в таблице:

T — температура, при которой производится термостатирование и определяется растворимость, К;

m — масса аликвоты раствора, г;

V — объём титранта (HCl или KMnO₄), пошедший на титрование пробы, мл;

C — молярная концентрация насыщенного раствора, моль/л ;

x — мольная доля растворённого вещества в растворе;

\bar{x} — среднее значение мольной доли из трёх параллельных определений.

2. Для каждой аликвоты по закону эквивалентов вычислить мольную концентрацию насыщенного раствора.

3. Вычислить мольную долю растворённого вещества в каждом растворе. За окончательное значение растворимости принять среднее значение мольной доли, выведенное из трёх параллельных определений.

4. Построить график зависимости $\ln \bar{x} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Полученную зависимость обработать методом наименьших квадратов и по угловому коэффициенту прямой вычислить среднее значение полной интегральной теплоты растворения соли.

5. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 32, 48, 55, 56.

Рекомендуемая литература: [2], с. 199–202; [3], с. 83–87, 131–134; [4], с. 178–225; [7], с. 457–460; [9], с. 7–70; [17], с. 208–219, 225–234.

Лабораторная работа № 10

Определение полной интегральной теплоты растворения плохо растворимых электролитов кондуктометрическим методом

Цель работы: определение теплот растворения плохо растворимых электролитов кондуктометрическим методом.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Равновесие “твёрдое вещество — насыщенный раствор”», изложенную в прил. 4.

Если малорастворимое вещество является электролитом, то процесс его растворения можно представить в виде суммы процессов плавления твёрдого вещества при температуре растворения (173), смешения жидкого компонента с водой (174) и диссоциации растворённого соединения:



В этом случае в уравнении (175) появляется дополнительное слагаемое

$$\Delta H_p = \Delta H_{\text{пл.}} + \Delta H_{\text{см.}} + \Delta H_{\text{дис.}} \quad (50)$$

Но поскольку растворимость электролита мала, то количество образующихся ионов тоже мало, и теплотой диссоциации также можно пренебречь ($\Delta H_{\text{дис.}} \approx 0$). С учётом этого допущения формулы (176) и (48) можно использовать и для оценки полной интегральной теплоты растворения электролита.

Для определения концентрации насыщенных растворов малорастворимых электролитов удобно пользоваться кондуктометрическим методом.

Удельная электропроводность раствора k (измеряется в $1/\text{Ом} \cdot \text{м}$ или $\text{См}/\text{м}$) — величина, обратная удельному электрическому сопротивлению ρ , представляет собой электропроводность 1 м^3 раствора, помещённого между плоскими параллельными электродами площадью 1 м^2 при расстоянии между ними 1 м . Электропроводность раствора k зависит от молярной концентрации электролита C , причём эта зависимость довольно сложная. При $C \rightarrow 0$ величина k стремится к электропроводности чистой воды.

Мольная электропроводность λ ($\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$) — электропроводность такого объёма раствора (в м^3), который содержит 1 моль электролита и помещён между параллельными электродами бесконечно большой площади при расстоянии между ними 1 м. Связь удельной электропроводности раствора с его мольной электропроводностью выражается уравнением

$$\lambda = \frac{\kappa}{1000 \cdot C}. \quad (51)$$

Коэффициент 1 000 в знаменателе необходим для приведения молярной концентрации к размерности $\text{моль} / \text{м}^3$. С увеличением разведения раствора (с уменьшением его концентрации) величина λ возрастает и в области бесконечно разбавленных растворов стремится к некоторому предельному значению λ^∞ . Величина λ^∞ называется *предельной мольной электропроводностью* или *мольной электропроводностью при бесконечном разведении*.

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения иона в растворе v_i ($\text{м}/\text{с}$) пропорциональна напряжённости приложенного электрического поля E ($\text{В}/\text{м}$):

$$v_i = u_i \cdot E. \quad (52)$$

Коэффициент пропорциональности u_i ($\text{м}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$) называется *абсолютной подвижностью* иона. Произведение абсолютной подвижности иона на постоянную Фарадея называется *подвижностью иона* λ_i ($\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$):

$$\lambda_i = u_i \cdot F. \quad (53)$$

Подвижность иона в бесконечно разбавленном растворе называется *предельной подвижностью иона* или *подвижностью иона при бесконечном разведении* и обозначается как λ_i^∞ или λ_i^0 .

В соответствии с *законом Кольрауша* о независимой миграции ионов предельная мольная электропроводность раствора равна сумме *предельных подвижностей* ионов, образующихся при его диссоциации:

$$\lambda^\infty = \sum \lambda_+^\infty + \sum \lambda_-^\infty. \quad (54)$$

Подвижности ионов зависят от температуры раствора. В небольшом температурном интервале от T_1 до T_2 эту зависимость можно считать линейной:

$$\lambda_{T_2}^{\infty} = \lambda_{T_1}^{\infty} \cdot (1 + a \cdot (T_2 - T_1)). \quad (55)$$

Величина a ($\text{см} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \cdot \text{К}$) называется температурным коэффициентом подвижности. В соответствии с уравнением (54), для мольной электропроводности раствора можно записать уравнение, аналогичное уравнению (55), в этом случае коэффициент a будет равен сумме температурных коэффициентов подвижностей катиона и аниона и будет иметь смысл температурного коэффициента электропроводности. Значения предельных подвижностей ионов и их температурных коэффициентов приведены в справочной литературе (см. [18], [19]).

Большинство приборов для измерения электропроводности раствора работают по принципу моста Уитстона. Принципиальная схема моста Уитстона показана на рис. 7.

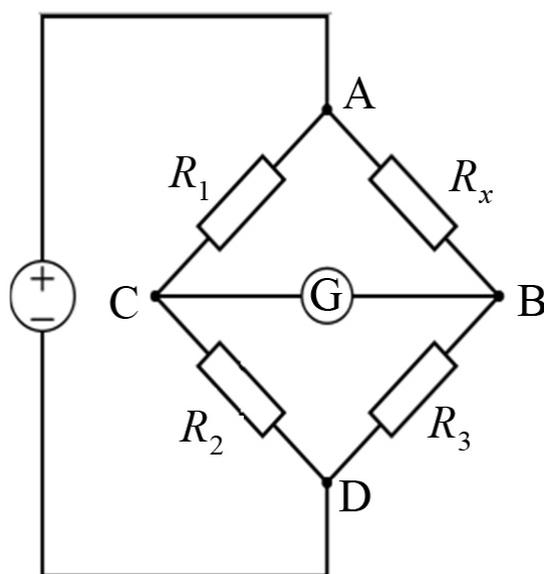


Рис. 7. Принципиальная схема моста Уитстона

Ток от источника поступает в точку А, где он разветвляется к точкам В и С и затем через точку D возвращается к источнику. Сопротивления ветвей АВ, АС, CD и ВD равны R_x , R_1 , R_2 и R_3 соответственно, а силы токов, протекающие через эти ветви, равны соответственно I_x , I_1 , I_2 и I_3 . К точкам В и С подключён гальванометр G, при этом сила тока, протекающего через участок ВС, равна I_G , а сопротивление этого участка равно R_G .

В соответствии с первым правилом Киргхоффа для точки В можно записать

$$I_x - I_3 - I_G = 0. \quad (56)$$

Аналогично для точки С

$$I_1 - I_2 - I_G = 0. \quad (57)$$

В соответствии со вторым правилом Киргхоффа для контура ABC можно записать

$$R_x \cdot I_x - R_G \cdot I_G - R_1 \cdot I_1 = 0. \quad (58)$$

Аналогично для контура BCD

$$R_3 \cdot I_3 - R_2 \cdot I_2 - R_G \cdot I_G = 0. \quad (59)$$

В качестве R_x в цепь включается сосуд с раствором электролита, электропроводность которого нужно измерить. В качестве R_3 — магазин сопротивлений, а в качестве R_1 и R_2 — реохорд с двумя плечами, разделёнными подвижным контактом. Изменение положения контакта приводит к изменению соотношения $R_1:R_2$. Для измерения значения сопротивления раствора R_x нужно, подбирая значение R_3 и варьируя соотношение $R_1:R_2$, сбалансировать мост, то есть добиться того, чтобы ток через гальванометр G не протекал ($I_G = 0$). В этом случае уравнения (56)–(59) сведутся к следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} I_x = I_3; \\ I_1 = I_2; \\ R_x \cdot I_x = R_1 \cdot I_1; \\ R_3 \cdot I_3 = R_2 \cdot I_2. \end{cases} \quad (60)$$

Почленно поделив третье уравнение системы (60) на четвёртое и подставив в него первое и второе уравнения, можно получить *уравнение баланса моста*

$$\frac{R_x}{R_3} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (61)$$

из которого неизвестное сопротивление R_x может быть найдено как

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_3. \quad (62)$$

В современных кондуктометрах балансировка моста осуществляется автоматически с помощью электроники. Кроме того, для большинства ионов температурные коэффициенты подвижностей a_i приблизительно составляют $0,02 \frac{\text{см} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, то есть для большинства электролитов зависимость электропроводности от температуры в небольшом температурном интервале имеет схожий вид. Поэтому многие современные кондуктометры снабжены термокомпенсатора-

ми, что позволяет им сразу же пересчитывать значение электропроводности исследуемого раствора к температуре 25 °С.

Поскольку насыщенный раствор малорастворимой соли можно считать бесконечно разбавленным, то, измерив удельную электропроводность такого раствора и вычислив его мольную электропроводность по справочным значениям подвижностей соответствующих ионов, можно найти молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{\kappa}{1000 \cdot (\sum \lambda_+^\infty + \sum \lambda_-^\infty)}. \quad (63)$$

Зная молярную концентрацию раствора, можно вычислить мольную долю растворённого вещества в насыщенном растворе, необходимую для вычисления полной интегральной энтальпии растворения по уравнению (48).

Оборудование и реактивы

1. Баня водяная.
2. Весы теххимические электронные.
3. Стаканы химические, 100 мл.
5. Кондуктометр Elwro N5721, аналоговый.
6. Исследуемые вещества (CaCO_3 , CaSO_4 , PbCO_3 , PbSO_4 и др.), сухие.
7. KCl , 0,01 М раствор.

Порядок выполнения работы

Все измерения электропроводности проводить в соответствии с указаниями, изложенными в прил. 5 «Порядок работы с аналоговым кондуктометром Elwro N5721».

1. Определение электропроводности следует произвести при комнатной температуре (которая фиксируется по лабораторному термометру) и при двух других температурах, указанных преподавателем. Для этого нужно рассчитать, используя справочные данные о растворимости исследуемой соли (см. [20]), навески твёрдого вещества, необходимые для образования 100 мл насыщенного раствора при указанных температурах. Если нужная температура отсутствует в справочной таблице, соответствующую ей растворимость следует найти путём линейной интерполяции имеющихся данных. Поскольку необходимо, чтобы вещество было взято в избытке и растворилось *не полностью*, образовав насыщенный раствор в равновесии с твёрдой

фазой, следует взять навески, превышающие расчётные для указанных температур на 0,1–0,2 г.

2. В три химических стакана налить по 100 мл дистиллированной воды и поместить навески сухого вещества. Колбы термостатировать при указанных температурах в течение 45 мин, периодически перемешивая растворы. Для термостатирования растворов при температурах, отличных от комнатной, использовать водяную баню.

3. Подготовить кондуктометр Elwro N5721 к работе и произвести его калибровку.

4. Поместить кондуктометрический датчик и термокомпенсатор в химический стакан с приготовленным при комнатной температуре насыщенным раствором и измерить его электропроводность.

5. Аналогично измерить электропроводность двух других насыщенных растворов. Измерение электропроводности насыщенных растворов, приготовленных при других температурах, следует проводить, не вынимая растворы из водяной бани. Перед измерением выдержать датчик и термокомпенсатор в растворе в течение 10 мин, для того чтобы выровнять температуру датчика, термокомпенсатора и раствора.

Обработка результатов эксперимента

1. Занести экспериментальные данные и результаты расчётов для каждой температуры в табл. 17.

Таблица 17

Обработка результатов эксперимента по определению теплот растворения

| T, K | $\frac{1}{T}, \text{K}^{-1}$ | $\kappa, \text{Cm}/\text{M}$ | $C, \text{MOL}/\text{L}$ | x | $\ln x$ |
|---------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|-----|---------|
| | | | | | |
| | | | | | |

Обозначения к таблице:

T — температура, при которой производится термостатирование и определяется растворимость, К;

κ — удельная электропроводность раствора, Cm/M ;

C — молярная концентрация насыщенного раствора, MOL/L ;

x — мольная доля растворённого вещества в растворе.

2. Для каждого раствора вычислить молярную концентрацию насыщенного раствора. Если измерения электропроводности произво-

дились без подключённого термокомпенсатора, необходимо пересчитать значения предельных подвижностей ионов на температуру опыта.

3. Вычислить мольную долю растворённого вещества в каждом растворе. Массу раствора принять равной массе растворителя.

4. Построить график зависимости $\ln x = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Полученную зависимость обработать методом наименьших квадратов и по угловому коэффициенту прямой вычислить среднее значение полной интегральной теплоты растворения соли.

5. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 32, 48, 55, 56.

Рекомендуемая литература: [2], с. 199–202; [3], с. 83–87, 131–134; [4], с. 178–225; [7], с. 457–460; [9], с. 7–70; [17], с. 208–219, 225–234.

Лабораторная работа № 11

Определение молярной массы растворённого неэлектролита криоскопическим методом

Цель работы: изучение явления понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя. Определение молярной массы неэлектролита криоскопическим методом.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Коллигативные свойства растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия», изложенную в прил. 6.

В данной работе определяется молярная масса неэлектролита.

Оборудование и реактивы

1. Криоскопическая установка для определения температур замерзания жидкостей.
2. Вода дистиллированная.
3. Вещества-неэлектролиты (мочевина, тиомочевина, глюкоза, сахароза, фруктоза, манноза, желатин и др.), сухие.
4. Весы электронные.
5. Колбы конические, 50 мл.
6. Лёд или снег.
7. NaCl технический, сухой.

Порядок выполнения работы

1. Взвесить на электронных весах три указанные преподавателем навески неизвестного твёрдого вещества.

2. Взвесить на электронных весах сухую и чистую колбу или химический стакан. Налить в него приблизительно 25 мл дистиллированной воды и снова взвесить. По разности масс вычислить массу воды. Растворить в ней первую навеску исследуемого вещества.

3. Аналогичным образом приготовить растворы из второй и третьей навесок.

4. Приготовить охлаждающую смесь, состоящую из снега или измельчённого льда и сухого технического хлорида натрия (можно использовать пищевую соль). На каждые 10 г снега или льда необходимо взять приблизительно 3 г сухой соли. Смесь тщательно перемешать. Температура охлаждающей смеси не должна превышать $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Заполнить охлаждающей смесью сосуд криоскопа.

5. Налить в криоскопическую пробирку примерно 5 мл дистиллированной воды, пробирку закрыть пробкой со вставленным в неё термометром и колечком для перемешивания раствора и поместить в криоскоп. Проследить за тем, чтобы термометр и мешалка находились внутри слоя жидкости.

6. Провести измерение температуры замерзания воды. Для того чтобы зафиксировать момент замерзания жидкости и избежать её сильного переохлаждения, необходимо непрерывно следить за температурой охлаждающейся жидкости по термометру. После того как скорость понижения температуры жидкости уменьшится, начать аккуратно перемешивать слой жидкости при помощи вертикальных движений мешалкой. В момент начала кристаллизации произойдёт подъём температуры, связанный с выделением теплоты кристаллизации. За температуру замерзания жидкости принять значение, на котором зафиксировается показание термометра после этого подъёма. Проверить полноту замерзания раствора (признаком этого может служить то, что мешалка перестанет двигаться внутри жидкости).

Если пропустить момент подъёма температуры, то начнётся процесс охлаждения твёрдой фазы, и температура снова начнёт понижаться!

7. После завершения опыта жидкость в пробирке разморозить и повторить измерение температуры замерзания этой же жидкости ещё минимум два раза (до получения трёх сходящихся результатов).

8. Аналогично, следуя пунктам 5–7, провести измерения температуры замерзания всех приготовленных растворов, с той разницей, что для каждого нового параллельного определения температуры замерзания нужно использовать другую порцию 5 мл приготовленного раствора. При необходимости охлаждающую смесь можно приготовить заново.

Обработка результатов эксперимента

1. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 18.

Таблица 18

Обработка результатов эксперимента по определению молярной массы неэлектролита

| Номер навески | m , г | T_3 , К | $T_3 - T_{3,0}$, К | m , $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ | M , $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$ |
|---------------|---------|-----------|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | | | |
| | | | | | |

2. По данным эксперимента вычислить моляльность каждого раствора и молярную массу неизвестного вещества. Провести статистическую обработку результатов эксперимента.

3. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 28–31, 48–55.

Рекомендуемая литература: [2], с. 152–162, 189–202; [3], с. 83–94, 105–115; [4], с. 158–171, 178–203; [5], с. 104–127; [6], с. 185–211, 245–262; [7], с. 386–409, 415–436; [8], с. 217–230, 244–257; [9], с. 48–70; [11], с. 185–211; [12], с. 195–211, 233–252; [13], с. 285–310; [16], с. 180–190; [17], с. 130–149, 186–188, 219–239, 337–353.

Лабораторная работа № 12

Определение степени диссоциации растворённого электролита криоскопическим методом

Цель работы: изучение явления понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания растворителя. Определение степени диссоциации растворённого электролита криоскопическим методом.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите приложение 6, где изложена теория по теме «Коллигативные свойства растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия».

В данной работе определяется степень диссоциации электролита.

Оборудование и реактивы

1. Криоскопическая установка для определения температур замерзания жидкостей.
2. Вода дистиллированная.
3. Вещества-электролиты, сухие.
4. Весы электронные.
5. Колбы конические, 50 мл.
6. Лёд или снег.
7. NaCl технический, сухой.

Порядок выполнения работы

1. Взвесить на электронных весах три указанные преподавателем навески исследуемого электролита.

2. Взвесить на электронных весах сухую и чистую колбу или химический стакан. Налить в него приблизительно 25 мл дистиллированной воды и снова взвесить. По разности масс вычислить массу воды. Растворить в ней первую навеску исследуемого вещества.

3. Аналогичным образом приготовить растворы из второй и третьей навесок.

4. Приготовить охлаждающую смесь, состоящую из снега или измельчённого льда и сухого технического хлорида натрия (можно использовать пищевую соль). На каждые 10 г снега или льда необходимо взять приблизительно 3 г сухой соли. Смесь тщательно перемешать. Температура охлаждающей смеси не должна превышать $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Заполнить охлаждающей смесью сосуд криоскопа.

5. Налить в криоскопическую пробирку примерно 5 мл дистиллированной воды, пробирку закрыть пробкой со вставленным в неё термометром и колечком для перемешивания раствора и поместить в криоскоп. Проследить, чтобы термометр и мешалка находились внутри слоя жидкости.

6. Провести измерение температуры замерзания воды. Для того чтобы зафиксировать момент замерзания жидкости и избежать её сильного переохлаждения, необходимо непрерывно следить за температурой охлаждающейся жидкости по термометру. После того как скорость понижения температуры жидкости понизится, начать аккуратно перемешивать слой жидкости при помощи вертикальных движений мешалкой. В момент начала кристаллизации произойдёт подъём температуры, связанный с выделением теплоты кристаллизации. За температуру замерзания жидкости принять значение, на котором зафиксировается показание термометра после этого подъёма. Проверить полноту замерзания раствора (признаком этого может служить то, что мешалка перестанет двигаться внутри жидкости).

Если пропустить этот момент, то начнётся процесс охлаждения твёрдой фазы, и температура снова начнёт понижаться!

7. После завершения опыта жидкость в пробирке разморозить и повторить измерение температуры замерзания этой же жидкости ещё минимум два раза (до получения трёх сходящихся результатов).

8. Аналогично, следуя пунктам 5–7, провести измерения температуры замерзания всех приготовленных растворов, с той разницей, что для каждого нового параллельного определения температуры замерзания нужно использовать другую порцию 5 мл приготовленного раствора. При необходимости охлаждающую смесь можно приготовить заново.

Обработка результатов эксперимента

1. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 19.

Таблица 19

Обработка результатов эксперимента по определению степени диссоциации электролита

| Номер навески | m , г | T_3 , К | $T_3 - T_{3,0}$, К | m , ^{моль} /кг | i | α |
|---------------|---------|-----------|---------------------|---------------------------|-----|----------|
| | | | | | | |
| | | | | | | |

2. По данным эксперимента вычислить моляльность каждого раствора.

3. Зная молярную массу вещества, вычислить изотонический коэффициент и степень диссоциации. Провести статистическую обработку результатов эксперимента.

4. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 28–31, 48–55.

Рекомендуемая литература: [2], с. 152–162, 189–202; [3], с. 83–94, 105–115; [4], с. 158–171, 178–203; [5], с. 104–127; [6], с. 185–211, 245–262; [7], с. 386–409, 415–436; [8], с. 217–230, 244–257; [9], с. 48–70; [11], с. 185–211; [12], с. 195–211, 233–252; [13], с. 285–310; [16], с. 180–190; [17], с. 130–149, 186–188, 219–239, 337–353.

Лабораторная работа № 13

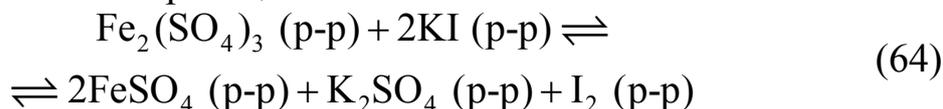
Изучение равновесия химической реакции трёхвалентного железа с иодид-ионами в растворе

Цель работы: изучение гомогенного химического равновесия в растворе, расчёт констант равновесия, изучение зависимости константы равновесия от температуры, определение термодинамических величин химической реакции.

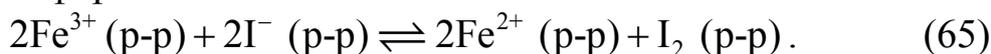
Теоретическое обоснование работы

Смотрите теорию по теме «Химическое равновесие в гомогенной системе», изложенную в прил. 7.

В данной работе химическое равновесие изучается на примере обратимой гомогенной реакции



или в ионной форме



Контроль за ходом реакции осуществляется по изменению концентрации иодид-ионов в растворе. Определение концентрации иодидов производится аргентометрически



Оборудование и реактивы

1. Термостат.
2. Колбы конические, 100 и 200 мл.
3. Бюретка, 25 мл.
4. Колбы для титрования.
5. Пипетка мерная, 10 мл.
6. Вода дистиллированная.
7. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,015 М раствор.
8. KI, 0,03 М раствор.
9. AgNO_3 , 0,02 М раствор.
10. Индикатор эозин, 0,05 % раствор.

Порядок выполнения работы

1. Взять две сухие колбы ёмкостью 200 мл (колбы № 1 и 3) и две сухие колбы ёмкостью 100 мл (колбы № 2 и 4). Пронумеровав

колбы, налить в них следующее количество исходных веществ, указанных в табл. 20.

Таблица 20

Состав исходных смесей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и KI

| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|----|----|----|----|
| $V(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 0,015 \text{ M}), \text{ мл}$ | 50 | — | 55 | — |
| $V(\text{KI}, 0,03 \text{ M}), \text{ мл}$ | — | 50 | — | 45 |

2. Колбы поместить в термостат и термостатировать при заданной преподавателем температуре в течение 20 мин.

3. После термостатирования растворов содержимое колбы 2 перелить в колбу 1, закрыть её пробкой и вновь поместить в термостат. Начать отсчёт времени. Через 10 мин аналогично перелить содержимое колбы 4 в колбу 3.

4. Для остановки реакции при титровании подготовить охлаждённую до 0°C дистиллированную воду.

5. Первую пробу для титрования отобрать из каждой колбы через 15 мин после смешивания *соответствующих* растворов. В колбу для титрования налить 50 мл ледяной дистиллированной воды. Не вынимая колбу, в которой протекает реакция, из термостата, пипеткой отобрать из неё 10 мл раствора и вылить аликвоту в приготовленную колбу с ледяной водой. Прилить в колбу 1–2 мл 0,05 %-го раствора эозина.

6. Титровать пробу 0,02 М раствором AgNO_3 . Титрование вести до тех пор, пока раствор в колбе не помутнеет. После этого титрование продолжать по каплям, интенсивно перемешивая раствор после каждой добавленной капли титранта в течение 30 с, до тех пор, пока не образуется заметный осадок. Лучше всего образование осадка заметно, если смотреть на реакционную смесь строго сверху или снизу. Окраска осадка может различаться — от ярко-розовой до оранжево-красной, в зависимости от количества добавленного индикатора.

7. Отбор проб из каждой реакционной колбы и их титрование проводить через каждые 15 мин, до тех пор, пока на титрование трёх последних проб из одной колбы не будет затрачен одинаковый (в пределах погрешности измерения) объём титранта. Прекращение изменения объёма титранта указывает на достижение равновесия в реакции.

8. Аналогично, следуя пунктам 1–7, провести опыт при другой температуре, указанной преподавателем.

Обработка результатов эксперимента

1. Для каждого опыта при каждой температуре результаты измерений занести в табл. 21.

Таблица 21

Зависимость объёма титранта от времени протекания реакции

| Время, мин | $V(\text{AgNO}_3)$, мл |
|------------|-------------------------|
| | |

2. Рассчитать равновесные концентрации всех участников реакции (Fe^{3+} , Γ , Fe^{2+} , I_2). Для этого следует использовать объём раствора нитрата серебра, затраченный на титрование последней пробы, то есть в момент равновесия. Расчёты проводить на основании закона эквивалентов и уравнений материального баланса.

3. Рассчитать по закону действия масс константу равновесия K_c для каждого опыта. Вычислить среднее значение константы равновесия при каждой температуре.

4. Результаты вычислений занести в табл. 22.

Таблица 22

Определение константы равновесия реакции

| Измеренные и вычисленные величины | Температура 1 | | Температура 2 | |
|-----------------------------------|---------------|--------|---------------|--------|
| | Опыт 1 | Опыт 2 | Опыт 1 | Опыт 2 |
| $V(\text{AgNO}_3)$, мл | | | | |
| $c(\text{Fe}^{3+})$, моль/л | | | | |
| $c(\text{I}_2)$, моль/л | | | | |
| $c(\text{Fe}^{2+})$, моль/л | | | | |
| $c(\Gamma)$, моль/л | | | | |
| K_c | | | | |

5. Записав уравнение изобары Вант-Гоффа в интегральном виде при двух температурах и решив полученную систему уравнений, найти средние стандартные энтальпию и энтропию реакции в рассматриваемом интервале температур.

6. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание. Используя справочные данные, представленные в табл. 23, исследовать зависимость константы равновесия реакции гидратации кристаллогидратов солей от температуры.

**Зависимость константы равновесия от температуры
для некоторых реакций (см. [18], [19])**

| Реакция | $t, ^\circ\text{C}$ | $P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мм. рт. ст.}$ |
|---|---------------------|--|
| $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ | 20 | 3,35 |
| | 25 | 5,10 |
| | 30 | 7,55 |
| | 35 | 11,15 |
| $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ | 65 | 4,6 |
| | 70 | 7,4 |
| | 75 | 10,3 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ | 15 | 3,19 |
| | 20 | 4,85 |
| | 25 | 7,35 |
| | 30 | 10,78 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ | 35 | 15,58 |
| | 25 | 5,6 |
| | 30 | 8,2 |
| | 35 | 11,7 |
| | 40 | 15,9 |
| | 50 | 30,4 |
| | 60 | 57,5 |
| 70 | 105 | |
| $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ | 80 | 183 |
| | 100 | 6,2 |
| | 110 | 11,3 |
| | 120 | 21,8 |
| | 130 | 37,4 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ | 140 | 60,6 |
| | 15 | 4,90 |
| | 20 | 7,52 |
| | 25 | 11,50 |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} (\text{т}) \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$ | 30 | 16,92 |
| | 20 | 9,72 |
| | 25 | 14,52 |
| | 30 | 21,45 |

1. Вычислить константу равновесия и энергию Гиббса реакции дегидратации кристаллогидрата при указанных температурах, считая твёрдые фазы чистыми веществами. Конкретная реакция определяется преподавателем.

2. Построить график зависимости $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, обработать эту зависимость методом наименьших квадратов и вычислить средние стандартные энтальпию и энтропию реакции в рассматриваемом интервале температур.

3. Вычислить для каждой температуры парциальное давление воды в газовой фазе, при котором направление реакции меняется на обратное.

Номера вопросов для самоподготовки: 18–27, 64, 71, 73–84.

Рекомендуемая литература: [2], с. 81–129; [3], с. 49–58, 65–72, 141–148; [4], с. 19–34, 35–38, 47–100, 131–138; [5], с. 23–52, 58–66; [6], с. 116–182, 297–387; [7], с. 235–320; [8], с. 77–110, 139–165; [9], с. 7–28; [10], с. 36–46; [11], с. 174–178, 185–197, 211–225; [12], с. 138–165, 171–188, 275–296; [13], с. 74–114, 132–168; [14], с. 27–79; [15], с. 137–141; [16], с. 246–252; [17], с. 74–103, 108–130, 195–203, 247–256, 269–273, 288–304.

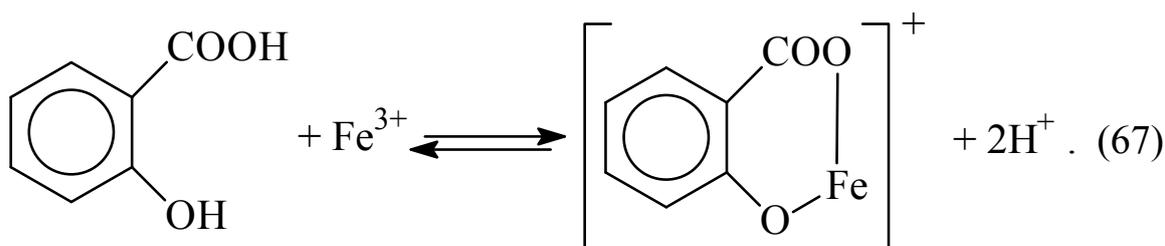
Лабораторная работа № 14

Изучение равновесия химической реакции трёхвалентного железа с салициловой кислотой в растворе

Цель работы: изучение гомогенного химического равновесия в растворе, расчёт констант равновесия, определение термодинамических величин химической реакции.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Химическое равновесие в гомогенной системе», изложенную в прил. 7.

В данной работе химическое равновесие изучается на примере реакции трёхвалентного железа с салициловой кислотой. Эта реакция протекает в кислых средах (при рН 2–2,5), в результате образуется комплексный катион, окрашенный в фиолетовый цвет:



Данный комплекс доминирует в кислой среде, поэтому в раствор необходимо дополнительно ввести определённое избыточное количество ионов водорода. При этом полученное значение концентрации H^+ может быть принято за её равновесное значение.

Определение концентрации окрашенного вещества в растворе может проводиться фотоколориметрически по измерению значения оптической плотности раствора. Для этого необходимо предварительно построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации комплексного иона.

Оборудование и реактивы

1. Колбы мерные ёмкостью 50 мл.
2. Колбы конические ёмкостью 50 мл.
3. Фотоколориметр КФК-2 с набором кювет.
4. Вода дистиллированная.
5. HCl , 0,005 М раствор.
6. FeCl_3 , 10^{-3} М раствор в 0,005 М растворе HCl .
7. Салициловая кислота, 0,01 М раствор.

Порядок выполнения работы

1. Для построения градуировочного графика приготовить смеси, содержащие одинаковое количество салициловой кислоты, взятой в большом избытке, и различное количество ионов Fe^{3+} . Для этого в мерные колбы объемом 50 мл внести указанные в табл. 24 объемы 0,01 М раствора салициловой кислоты, 10^{-3} М раствора FeCl_3 в 0,005 М растворе HCl и довести до метки 0,005 М раствором HCl .

Таблица 24

Приготовление растворов для градуировочного графика

| Объем реагентов | Номер колбы | | | | |
|---|-------------|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $V(\text{FeCl}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$ | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| $V(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, 0,01 \text{ М}), \text{ мл}$ | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

2. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 10 мин.

При работе с фотоколориметром КФК-2 все показания считать по шкале светопропускания ($T, \%$), после чего рассчитывать соответствующие значения оптической плотности. Шкала оптической плотности на приборе носит демонстрационный характер и не предназначена для количественных измерений.

3. Произвести выбор ширины кюветы и длины волны светового потока для последующих измерений. Для этого измерить значения оптической плотности раствора № 3 относительно дистиллированной воды при всех длинах волн и используя все кюветы из набора. Для дальнейшей работы выбрать такую ширину кюветы и длину волны, чтобы измеренное при них значение оптической плотности находилось в пределах 0,4–0,5. Если этому критерию удовлетворяют несколько вариантов, выбрать из них один по указанию преподавателя.

4. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ширине кюветы и длине волны светового потока.

5. Приготовить 10^{-3} М раствор салициловой кислоты в 0,0005 М растворе HCl . Для этого взять 5 мл 0,01 М раствора салициловой кислоты, поместить в мерную колбу на 50 мл и довести до метки 0,005 М раствором HCl .

6. В конических колбах объемом 50 мл приготовить ряд растворов, имеющих одинаковый порядок концентраций хлорида железа (III) и салициловой кислоты. Для этого внести в колбы указанные

в табл. 25 объёмы 10^{-3} М растворов салициловой кислоты и FeCl_3 в 0,005 М растворе HCl .

Таблица 25

Приготовление растворов для изучения равновесия

| Объём реагентов | Номер колбы | | | | |
|--|-------------|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $V(\text{FeCl}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$ | 2 | 6 | 10 | 14 | 18 |
| $V(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$ | 18 | 14 | 10 | 6 | 2 |

7. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 10 мин, периодически перемешивая.

8. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ранее ширине кюветы и длине волны светового потока.

Обработка результатов эксперимента

1. Построить градуировочный график — зависимость оптической плотности растворов первой серии опытов от концентрации комплексного иона, которую принять равной концентрации введённого в раствор хлорида железа (III) с учётом разбавления. Полученные результаты занести в табл. 26.

Таблица 26

Построение градуировочного графика

| Измеренные и вычисленные величины | Номер колбы | | | | |
|--|-------------|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $C([\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Fe}]^+), \text{ моль/л}$ | | | | | |
| A | | | | | |

2. Провести аппроксимацию измеренной зависимости $A = f(C)$ по методу наименьших квадратов.

3. Используя полученное уравнение регрессии, определить равновесные концентрации комплексного иона $[\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Fe}]^+$ во всех растворах второй серии опытов.

4. Рассчитать равновесные концентрации остальных участников реакции. Расчёты вести на основании закона эквивалентов и уравнений материального баланса.

5. Рассчитать по закону действия масс константу равновесия K_c для каждого опыта.

6. Результаты вычислений занести в табл. 27.

Определение константы равновесия реакции

| Измеренные и вычисленные величины | Номер опыта | | | | |
|---|-------------|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| A | | | | | |
| $c([\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Fe}]^+)$, моль/л | | | | | |
| $c(\text{H}^+)$, моль/л | | | | | |
| $c(\text{Fe}^{3+})$, моль/л | | | | | |
| $c(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3)$, моль/л | | | | | |
| K_c | | | | | |

7. Провести статистическую обработку результатов вычисления константы равновесия реакции.

8. По уравнению изотермы химической реакции вычислить величину стандартной энергии Гиббса исследуемой реакции при температуре проведения опыта.

9. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 18–27, 64, 71, 73–84.

Рекомендуемая литература: [2], с. 81–129; [3], с. 49–58, 65–72, 141–148; [4], с. 19–34, 35–38, 47–100, 131–138; [5], с. 23–52, 58–66; [6], с. 116–182, 297–387; [7], с. 235–320; [8], с. 77–110, 139–165; [9], с. 7–28; [10], с. 36–46; [11], с. 174–178, 185–197, 211–225; [12], с. 138–165, 171–188, 275–296; [13], с. 74–114, 132–168; [14], с. 27–79; [15], с. 137–141; [16], с. 246–252; [17], с. 74–103, 108–130, 195–203, 247–256, 269–273, 288–304.

Лабораторная работа № 15

Изучение равновесия химической реакции ионов кобальта с роданид-ионами в растворе

Цель работы: изучение гомогенного химического равновесия в растворе, расчёт констант равновесия, определение термодинамических величин химической реакции.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Химическое равновесие в гомогенной системе», изложенную в прил. 7.

В данной работе химическое равновесие изучается на примере реакции двухвалентного кобальта с роданид-ионами в водно-ацетонной среде. В зависимости от начальных концентраций ионов кобальта и роданида в растворе могут образовываться комплексы различного состава. В общем случае уравнение реакции может быть записано в виде



где $0 \leq n \leq 4$ — число лигандов, связанных с одним атомом комплексообразователя.

Величина n определяется следующим образом:

$$n = \frac{c_0(\text{SCN}^-) - c(\text{SCN}^-)}{c_0(\text{Co})}, \quad (69)$$

где $c_0(\text{SCN}^-)$ и $c_0(\text{Co})$ — исходные молярные концентрации роданид-ионов и ионов кобальта в растворе соответственно; $c(\text{SCN}^-)$ — равновесная концентрация свободных роданид-ионов.

Равновесные концентрации различных форм комплекса в растворе связаны между собой уравнениями материального баланса

$$\begin{cases} c_0(\text{Co}^{2+}) = c(\text{Co}^{2+}) + \sum_{m=1}^4 c([\text{Co}(\text{SCN})_m]^{2-m}); \\ c_0(\text{SCN}^-) = c(\text{SCN}^-) + \sum_{m=1}^4 m \cdot c([\text{Co}(\text{SCN})_m]^{2-m}). \end{cases} \quad (70)$$

Определить, какие формы комплекса доминируют в растворе в условиях проведения опыта, и оценить константу устойчивости доминирующего комплекса можно по методу Бенга — Френча.

Условная константа равновесия для реакции (68) выражается следующим образом:

$$K_c = \frac{c([\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n})}{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^n(\text{SCN}^-)}. \quad (71)$$

Выражение (71) логарифмируется и приводится к виду

$$\lg \frac{c([\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n})}{c(\text{Co}^{2+})} = \lg K_c + n \cdot \lg c(\text{SCN}^-). \quad (72)$$

Выражение (72) является уравнением прямой линии в координатах $\lg \frac{c([\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n})}{c(\text{Co}^{2+})} = f(\lg c(\text{SCN}^-))$. Если начальная концентрация лиганда во много раз больше начальной концентрации комплексообразователя, то изменением его концентрации в ходе реакции можно пренебречь и принять начальную концентрацию лиганда равной его равновесной концентрации.

Таким образом, проведя серию опытов с различными концентрациями роданид-ионов, можно оценить среднее число лигандов в расчёте на один атом кобальта и выявить доминирующие комплексные формы. Если значение определённой величины n окажется близким к целочисленному, это будет свидетельствовать о резком доминировании соответствующей формы комплекса в растворе. В этом случае величина K_c будет представлять собой константу устойчивости этой комплексной формы. В случае дробной величины n величина K_c не будет являться истинной константой равновесия, а будет выражаться через константы устойчивости различных комплексных форм.

Все роданидные комплексы кобальта в водно-ацетонной среде имеют насыщенную голубую окраску, что позволяет проводить определение их концентрации фотоколориметрически. Формула (72) в этом случае преобразуется к виду

$$\lg \frac{A}{A_0 - A} = \lg K_c + n \cdot \lg c(\text{SCN}^-), \quad (73)$$

где A — оптическая плотность измеряемого раствора; A_0 — оптическая плотность раствора, в котором все ионы кобальта связаны в комплекс.

Оборудование и реактивы

1. Колбы мерные, 25 мл.
2. Колбы конические, 50 мл.
3. Пипетки мерные, 2 и 10 мл.
4. Фотоколориметр КФК-2 с набором кювет.

5. Вода дистиллированная.
6. Ацетон.
7. CoSO_4 , 0,005 М раствор.
8. KSCN , 0,5 М раствор.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить серию растворов, содержащих одинаковое количество ионов комплексообразователя Co^{2+} и различное количество ионов лиганда SCN^- . Для этого в конические колбы внести указанные в табл. 28 объёмы 0,005 М раствора сульфата кобальта, 0,5 М раствора роданида калия и воды. Раствор № 7 содержит избыточный по сравнению с другими растворами объём лигандов, поэтому считается, что *весь* кобальт в нём связан в комплексные частицы.

Таблица 28

Приготовление растворов для построения градуировочного графика

| Объём реагентов | Номер колбы | | | | | | |
|---|-------------|---|-----|---|-----|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $V(\text{CoSO}_4, 0,005 \text{ М}), \text{ мл}$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| $V(\text{KSCN}, 0,5 \text{ М}), \text{ мл}$ | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 8 |
| $V(\text{H}_2\text{O}), \text{ мл}$ | 7,5 | 7 | 6,5 | 6 | 5,5 | 5 | 0 |

2. Каждый из растворов поместить в мерную колбу объёмом 25 мл и довести до метки ацетоном.

3. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 10 мин.

При работе с фотоколориметром КФК-2 все показания считывать по шкале светопропускания ($T, \%$), после чего рассчитывать соответствующие значения оптической плотности. Шкала оптической плотности на приборе носит демонстрационный характер и не предназначена для количественных измерений.

4. Произвести выбор ширины кюветы и длины волны светового потока для последующих измерений. Для этого измерить значения оптической плотности раствора № 3 относительно дистиллированной воды при *всех* длинах волн и используя *все* кюветы из набора. Для дальнейшей работы выбрать такую ширину кюветы и длину волны, чтобы измеренное при них значение оптической плотности находилось в пределах 0,4–0,5. Если этому критерию удовлетворяют несколько вариантов, выбрать из них один по указанию преподавателя.

5. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ширине кюветы и длине волны светового потока.

Обработка результатов эксперимента

1. Для каждого раствора вычислить значение концентрации роданид-ионов.
2. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 29.

Таблица 29

Построение градуировочного графика

| Измеренные и вычисленные величины | Номер колбы | | | | | | |
|--|-------------|---|---|---|---|---|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $c(\text{SCN}^-)$, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ | | | | | | | — |
| $\lg c(\text{SCN}^-)$ | | | | | | | — |
| A | | | | | | | $\{A_0\}$ |
| $\frac{A}{A_0 - A}$ | | | | | | | — |
| $\lg \frac{A}{A_0 - A}$ | | | | | | | — |

3. Построить график в координатах $\lg \frac{c([\text{Co}(\text{SCN})_n]^{2-n})}{c(\text{Co}^{2+})} =$
 $= f(\lg c(\text{SCN}^-))$. Провести аппроксимацию полученной линейной зависимости по методу наименьших квадратов.

4. По полученному уравнению регрессии вычислить значения константы равновесия реакции K_c и среднего числа лигандов в расчёте на один атом комплексообразователя n . Сделать вывод о комплексных формах, доминирующих в растворе.

5. По уравнению изотермы химической реакции вычислить величину стандартной энергии Гиббса исследуемой реакции при температуре проведения опыта.

6. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание. Доказать, что формула (73) является следствием формулы (72). Обосновать применимость фотометрического измерения равновесных концентраций комплексного иона.

Номера вопросов для самоподготовки: 18–27, 64, 71, 73–84.

Рекомендуемая литература: [2], с. 81–129; [3], с. 49–58, 65–72, 141–148; [4], с. 19–34, 35–38, 47–100, 131–138; [5], с. 23–52, 58–66; [6], с. 116–182, 297–387; [7], с. 235–320; [8], с. 77–110, 139–165; [9], с. 7–28; [10], с. 36–46; [11], с. 174–178, 185–197, 211–225; [12], с. 138–165, 171–188, 275–296; [13], с. 74–114, 132–168; [14], с. 27–79; [15], с. 137–141; [16], с. 246–252; [17], с. 74–103, 108–130, 195–203, 247–256, 269–273, 288–304.

Лабораторная работа № 16

Изучение распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

Цель работы: ознакомление с физико-химическими основами процесса экстракции. Изучение распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями и определение количественных характеристик экстракции.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Химическое равновесие в гетерогенной системе», изложенную в прил. 8.

В данной работе изучается распределение уксусной кислоты между двумя растворителями — водой и этиловым эфиром уксусной кислоты.

Оборудование и реактивы

1. Колбы конические, 50 и 100 мл.
2. Колбы круглодонные, 200 мл, с притёртыми пробками.
3. Встряхиватель лабораторный.
4. Пробирки, 20 мл.
5. Цилиндр мерный, 10 мл.
6. Вода дистиллированная.
7. Этиловый эфир уксусной кислоты, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.
8. CH_3COOH , примерно 1 М раствор.
9. NaOH , 0,1 М раствор.
10. Фенолфталеин, 0,1 %-й водно-спиртовой раствор.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить по 10 мл исследуемых растворов уксусной кислоты с концентрациями, примерно равными 1, 0,87, 0,75, 0,62, 0,5, 0,37, 0,25 и 0,12 М. Растворы готовить разбавлением из исходного раствора уксусной кислоты с помощью мерного цилиндра. Приготовленные растворы поместить в конические колбы объёмом 50 мл.

2. Установить точные концентрации приготовленных растворов CH_3COOH . Для этого отобрать в колбы для титрования по 1 мл раствора, добавить дистиллированную воду, смывая капли раствора со стенок колб, и титровать его 0,1 М раствором NaOH в присутствии

индикатора фенолфталеина. Для каждого раствора провести не менее трёх параллельных определений концентрации.

3. Отобрать по 5 мл приготовленных растворов CH_3COOH с установленной концентрацией в круглодонные колбы с притёртыми пробками. Добавить к ним по 5 мл этилового эфира уксусной кислоты. Закрыть колбы пробками, поместить во встряхиватель и непрерывно встряхивать в течение 15 мин.

4. Перенести двухфазные смеси в пробирки и дать им отстояться в течение 10 мин до установления отчётливой границы между фазами.

5. С помощью пипетки собрать нижний водный слой из пробирок в чистые сухие конические колбы.

6. Из каждой колбы взять аликвоты водной фазы 1 мл, поместить в колбы для титрования, добавить дистиллированную воду, смывая капли раствора со стенок колб, и титровать его 0,1 М раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. Для каждого раствора провести не менее трёх параллельных определений концентрации.

Обработка результатов эксперимента

1. По закону эквивалентов вычислить концентрации исходных растворов уксусной кислоты C_{AcOH}^o , а также её равновесные концентрации в водной фазе после экстракции $C_{\text{AcOH}}^{(\text{H}_2\text{O})}$. Провести статистическую обработку результатов измерений.

2. По уравнениям материального баланса вычислить равновесные концентрации кислоты в органической фазе $C_{\text{AcOH}}^{(\text{AcOEt})}$.

3. Для каждого экстракционного опыта рассчитать степень извлечения уксусной кислоты из водной фазы в органическую $R_{\text{AcOH}}^{(\text{AcOEt})}$. Вычислить доверительный интервал этой величины как погрешность косвенного измерения.

4. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 30.

Таблица 30

Определение характеристик экстракционного процесса

| Номер опыта | V_{NaOH}^o , мл | C_{AcOH}^o , моль/л | V_{NaOH} , мл | $C_{\text{AcOH}}^{(\text{H}_2\text{O})}$, моль/л | $C_{\text{AcOH}}^{(\text{AcOEt})}$, моль/л | $R_{\text{AcOH}}^{(\text{AcOEt})}$, % |
|-------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|---|---|--|
| | | | | | | |

5. Построить график в координатах $\lg C_{\text{AcOH}}^{(\text{AcOEt})} = f(\lg C_{\text{AcOH}}^{(\text{H}_2\text{O})})$. Полученную зависимость обработать методом наименьших квадратов и по уравнению регрессии вычислить коэффициент распределения

уксусной кислоты между водой и ацетоуксусным эфиром $K_{(H_2O)}^{(AcOEt)}(AcOH)$, а также параметр p в уравнении Нернста — Шилова. Сделать вывод о формах нахождения уксусной кислоты в водной и органической фазах.

6. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание. Для каждого проведённого опыта, используя найденное значение коэффициента распределения $K_{(H_2O)}^{(AcOEt)}(AcOH)$, вычислить, какой была бы степень извлечения уксусной кислоты из водной фазы в органическую $R_{AcOH}^{(AcOEt)}$, если бы вместо однократной экстракции 5 мл водного раствора уксусной кислоты порцией в 5 мл этилового эфира уксусной кислоты проводилась многократная экстракция:

- а) двумя порциями по 2,5 мл этилового эфира уксусной кислоты;
- б) пятью порциями по 1 мл этилового эфира уксусной кислоты.

Полученные результаты сравнить с экспериментально определённой степенью извлечения для однократной экстракции.

Номера вопросов для самоподготовки: 43–46, 61–63.

Рекомендуемая литература: [2], с. 182–210; [3], с. 83–94; [4], с. 178–183; [5], с. 97–104; [6], с. 241–245, 254–256; [7], с. 386–392, 400–407, 491–495; [8], с. 257–284; [9], с. 28–41, 51–64, 67–84, 125–130; [13], с. 285–310; [16], с. 211–214, 219–222; [17], с. 172–186, 203–206.

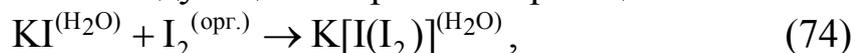
Лабораторная работа № 17

Изучение химического равновесия в гетерогенной системе при образовании йодсодержащих комплексов

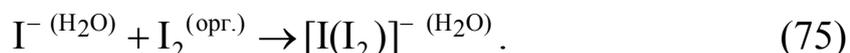
Цель работы: ознакомление с физико-химическими основами процесса экстракции. Изучение распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями и определение количественных характеристик экстракции. Изучение гетерофазного химического равновесия и определение константы экстракции.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Химическое равновесие в гетерогенной системе», изложенную в прил. 8.

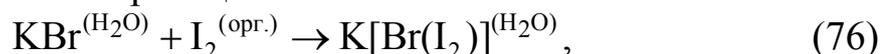
В данной работе изучается распределение йода между двумя несмешивающимися жидкостями — водой и органическим растворителем. Поскольку йод в водной фазе может находиться в виде нескольких форм, то для расчёта коэффициента распределения используется уравнение Нернста — Шилова. Если же в водную фазу ввести иодид калия, то будет протекать следующая гетерогенная реакция:



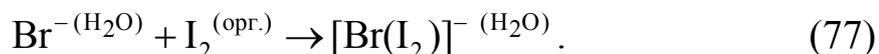
или в ионной форме



Если в водную фазу ввести бромид калия, то будет протекать следующая гетерогенная реакция:



или в ионной форме



В этом случае кроме коэффициента распределения $K_{(\text{H}_2\text{O})}^{(\text{орг.})}(\text{I}_2)$ можно вычислить и константу экстракции K_e .

В качестве несмешивающегося с водой органического растворителя для йода можно использовать четырёххлористый углерод CCl_4 , хлороформ CHCl_3 , гексан C_6H_{14} или его более тяжёлые гомологи, бензол C_6H_6 , толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, сероуглерод CS_2 .

Оборудование и реактивы

1. Колбы круглодонные, 200 мл с притёртыми пробками.
2. Воронки делительные, 200 мл.
3. Пробирки, 20 мл.
4. Колбы конические 50 и 100 мл.
5. Пипетки, 5 и 25 мл.
6. Цилиндр.
7. Встряхиватель лабораторный.
8. Мешалка магнитная.
9. Вода дистиллированная.
10. Органические растворители (четырёххлористый углерод CCl_4 , хлороформ CHCl_3 , гексан C_6H_{14} или его более тяжёлые гомологи, бензол C_6H_6 , толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, сероуглерод CS_2).
11. I_2 , 0,1 М раствор в органическом растворителе.
12. KI , 0,01 М раствор.
13. KBr , 0,05 М раствор.
14. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,01 и 0,05 М растворы.
15. Крахмал, раствор.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить четыре смеси из указанного преподавателем органического растворителя, 0,1 М раствора йода в соответствующем растворителе и воды в указанных соотношениях (табл. 31). Приготовленные смеси поместить в круглодонные колбы с притёртыми пробками.

Таблица 31

Приготовление исходных смесей для определения коэффициента распределения

| Номер смеси | $V_{\text{орг.}}$, мл | $V_{\text{I}_2}^{(\text{орг.})}$, мл | $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл |
|-------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 7 | 13 | 100 |
| 2 | 10 | 10 | 100 |
| 3 | 12 | 8 | 100 |
| 4 | 15 | 5 | 100 |

2. Колбы с приготовленными смесями поместить во встряхиватель и встряхивать в течение 30 мин. После этого перелить двухфазные смеси в делительные воронки и оставить на 15 мин до полного расслоения жидкостей.

3. Отобрать органический слой из делительных воронок в сухие чистые пробирки. Водный слой слить в конические колбы.

4. Из водной фазы отобрать аликвотные части раствора 25 мл и титровать 0,01 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии индикатора крахмала. Провести два параллельных определения содержания йода в водной фазе.

5. Из органической фазы отобрать аликвоту 5 мл, поместить в колбу для титрования, добавить 25 мл дистиллированной воды. Поставить колбу на магнитную мешалку и титровать 0,05 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии индикатора крахмала. При этом следует помнить, что йод может быть оттитрован только из водной фазы. Поэтому титрование проводить по каплям, при интенсивном перемешивании, для того чтобы весь йод из органической фазы перешёл в водную. Титрование заканчивать при полном обесцвечивании обеих фаз. Провести два параллельных определения содержания йода в органической фазе.

6. Аналогично, следуя пунктам 4 и 5, произвести определение содержания йода в обеих фазах для всех остальных исходных смесей.

7. Вновь приготовить исходные смеси, так же, как и в предыдущем опыте, но заменив дистиллированную воду на 0,01 М раствор KI или 0,05 М раствор KBr (по указанию преподавателя). Объёмы указаны в табл. 32.

Таблица 32

**Приготовление исходных смесей
для изучения гетерогенной химической реакции**

| Номер смеси | $V_{\text{орг.}}$, мл | $V_{\text{I}_2}^{(\text{орг.})}$, мл | $V_{\text{KI}}^{(\text{H}_2\text{O})}$ или $V_{\text{KBr}}^{(\text{H}_2\text{O})}$, мл |
|-------------|------------------------|---------------------------------------|---|
| 1 | 7 | 13 | 100 |
| 2 | 10 | 10 | 100 |
| 3 | 12 | 8 | 100 |
| 4 | 15 | 5 | 100 |

8. Весь опыт повторить аналогично пунктам 2–6: провести встряхивание приготовленных смесей, затем разделить их, отобрать аликвотные части и определить содержание йода в водной и органической фазах.

Обработка результатов эксперимента

1. Для первого опыта по закону эквивалентов вычислить равновесные концентрации йода в водной и органической фазах $C_{\text{I}_2}^{(\text{H}_2\text{O},1)}$ и $C_{\text{I}_2}^{(\text{орг.},1)}$. Провести статистическую обработку результатов измерений.

2. Построить график в координатах $\lg C_{I_2}^{(орг, 1)} = f(\lg C_{I_2}^{(H_2O, 1)})$. Полученную зависимость обработать методом наименьших квадратов и по уравнению регрессии найти коэффициент распределения йода между водной и органической фазами $K_{(H_2O)}^{(орг.)}(I_2)$, а также параметр p в уравнении Нернста — Шилова.

3. Для второго опыта по закону эквивалентов вычислить равновесные концентрации йода в водной и органической фазах $C_{(I_2)}^{(H_2O, 2)}$ и $C_{I_2}^{(орг, 2)}$. Провести статистическую обработку результатов измерений. При этом следует помнить, что в водной фазе оттитровывается не только йод, находящийся в молекулярной форме, но и комплексный ион $[I(I_2)]^-$ (или $[Br(I_2)]^-$).

4. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 33 и 34.

Таблица 33

Опыт 1. Определение коэффициента распределения

| Номер смеси | $V_{Na_2S_2O_3}^{(H_2O, 1)}$, мл | $C_{I_2}^{(H_2O, 1)}$, моль/л | $V_{Na_2S_2O_3}^{(орг, 1)}$, мл | $C_{I_2}^{(орг, 1)}$, моль/л |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | | | | |

Таблица 34

Опыт 2. Определение константы экстракции

| Номер смеси | $V_{Na_2S_2O_3}^{(H_2O, 2)}$, мл | $C_{[I_2]}^{(H_2O, 2)}$, моль/л | $V_{Na_2S_2O_3}^{(орг, 2)}$, мл | $C_{I_2}^{(орг, 2)}$, моль/л | $C_{I_2}^{(H_2O, 2)}$, моль/л | $C_{[I(I_2)]^-}^{(H_2O, 2)}$ | $C_{I^-}^{(H_2O, 2)}$ |
|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------------------|
| | | | | | | или $C_{[Br(I_2)]^-}^{(H_2O, 2)}$, моль/л | или $C_{Br^-}^{(H_2O, 2)}$, моль/л |
| | | | | | | | |

Обозначение в таблице

$C_{[I_2]}^{(H_2O, 2)}$ — суммарная концентрация двух форм йода в водной фазе (I_2 и $[I(I_2)]^-$ или $[Br(I_2)]^-$).

5. Пользуясь законом распределения для йода, полученным в первом опыте, а также уравнениями материального баланса, найти равновесные концентрации различных форм йода в водной фазе $C_{I_2}^{(H_2O, 2)}$, $C_{[I(I_2)]^-}^{(H_2O, 2)}$ или $C_{[Br(I_2)]^-}^{(H_2O, 2)}$ и $C_{I^-}^{(H_2O, 2)}$ или $C_{Br^-}^{(H_2O, 2)}$.

6. Вычислить константу экстракции K_e . Провести статистическую обработку измерений.

7. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 43–46, 61–63.

Рекомендуемая литература: [2], с. 182–210; [3], с. 83–94; [4], с. 178–183; [5], с. 97–104; [6], с. 241–245, 254–256; [7], с. 386–392, 400–407, 491–495; [8], с. 257–284; [9], с. 28–41, 51–64, 67–84, 125–130; [13], с. 285–310; [16], с. 211–214, 222–226; [17], с. 172–186, 203–206.

Лабораторная работа № 18

Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе: построение диаграммы кипения системы «вода — уксусная кислота»

Цель работы: ознакомление с диаграммами кипения двухкомпонентных смесей, законами Коновалова и явлением азеотропии. Построение диаграммы «жидкость — пар» двухкомпонентной системы.

Теоретическое обоснование работы. Рассмотрим равновесную систему «жидкость **A** — насыщенный пар». Условием равновесия жидкости со своим насыщенным паром является равенство химических потенциалов вещества **A** в жидкой и газовой фазах. Химический потенциал чистого вещества **A** в стандартном состоянии «чистый жидкий компонент» будет равен $\mu_A^{o,l}$ (верхний индекс l обозначает жидкую фазу). Если насыщенный пар считать идеальным газом, то химический потенциал вещества **A** в насыщенном паре будет определяться уравнением

$$\mu_A^{o,v} = \mu_A^{o*,v} + RT \ln p_A^o, \quad (78)$$

где $\mu_A^{o*,v}$ — химический потенциал чистого компонента **A** в газовой фазе при давлении 1 бар; p_A^o — давление насыщенного пара над чистым жидким компонентом **A**; верхний индекс v обозначает газовую фазу.

В этом случае условие равновесия жидкости со своим насыщенным паром записывается в виде

$$\mu_A^{o,l} = \mu_A^{o,v} = \mu_A^{o*,v} + RT \ln p_A^o. \quad (79)$$

Если теперь в равновесную систему «жидкость **A** — насыщенный пар» ввести некоторое нелетучее вещество **B**, то при образовании раствора мольная доля вещества **A** (x_A) в растворе **A** — **B** уменьшится, поэтому равновесие в системе сместится в сторону конденсации жидкости, и давление насыщенного пара вещества **A** уменьшится. Чем меньше будет содержание вещества **A** в растворе, тем меньше будет парциальное давление его насыщенного пара над раствором.

Если раствор **A** — **B** считать идеальным, то химический потенциал компонента **A** в растворе выражается уравнением

$$\mu_A^l = \mu_A^{o,l} + RT \ln x_A, \quad (80)$$

а химический потенциал вещества **A** в газовой фазе будет равняться

$$\mu_A^v = \mu_A^{o^*,v} + RT \ln p_A, \quad (81)$$

где p_A — парциальное давление вещества **A** в насыщенном паре *над раствором*.

Условие равновесия запишется в виде $\mu_A^l = \mu_A^v$. Это позволяет приравнять друг к другу правые части уравнений (80) и (81):

$$\mu_A^{o,l} + RT \ln x_A = \mu_A^{o^*,v} + RT \ln p_A. \quad (82)$$

После подстановки уравнения (79) в уравнение (82) получается следующее уравнение связи между p_A^o , p_A и x_A :

$$RT \ln p_A^o + RT \ln x_A = RT \ln p_A, \quad (83)$$

или после преобразования

$$p_i = p_i^o \cdot x_i. \quad (84)$$

Это равенство называется **законом Рауля**: *парциальное давление насыщенного пара компонента над раствором равно произведению мольной доли компонента в растворе на давление насыщенного пара над чистым жидким компонентом*.

Для двойного раствора **A** — **B** с учётом того, что $x_A + x_B = 1$, из закона Рауля вытекает важное следствие:

$$\frac{p_A^o - p_A}{p_A^o} = x_B, \quad (85)$$

то есть относительное понижение парциального давления растворителя (**A**) над раствором равно мольной доле растворённого вещества (**B**) и не зависит от его природы.

Для *идеальных* растворов закон Рауля выполняется при всех температурах и концентрациях. Такие растворы образуются между веществами, близкими по своим физическим и химическим свойствам. Неидеальные растворы подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

Если же оба компонента, образующие двойной раствор (**A** и **B**), летучи, то насыщенный пар над раствором будет также содержать оба компонента. В этом случае закон Рауля будет справедлив для каждого компонента. Общее давление насыщенного пара будет определяться выражением

$$p = p_A^o \cdot x_A + p_B^o \cdot x_B = p_A^o \cdot (1 - x_B) + p_B^o \cdot x_B = p_A^o - x_B \cdot (p_A^o - p_B^o). \quad (86)$$

Таким образом, для идеальных растворов не только парциальные давления насыщенных паров компонентов, но и общее давление пара будет линейной функцией состава раствора. Графически эта зависимость представлена на рис. 8. Эти же зависимости для реаль-

ных растворов с положительными и отрицательными отклонениями от идеальности представлены на рис. 9.

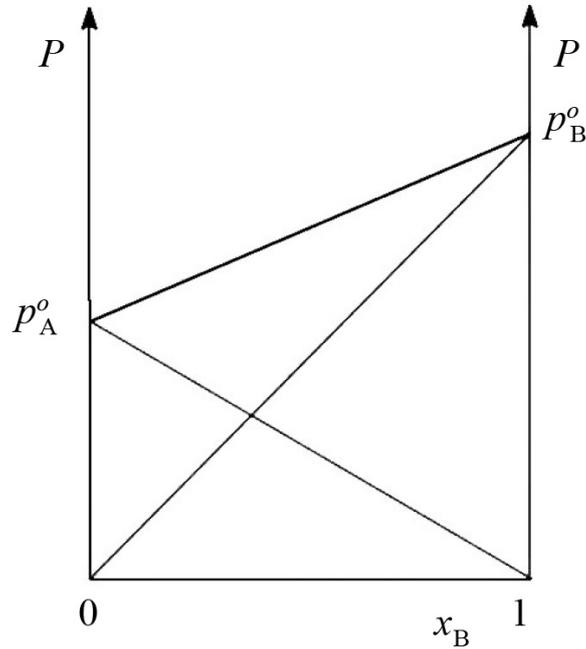


Рис. 8. Зависимость парциальных давлений паров компонентов и общего давления насыщенного пара от мольной доли компонента **B** для идеального раствора

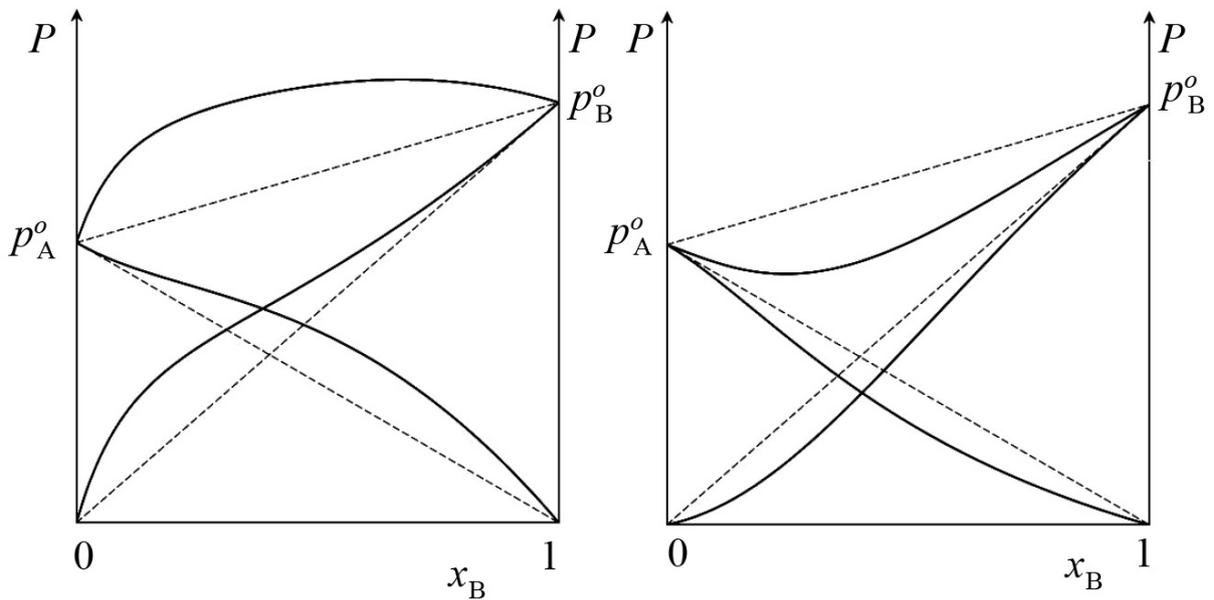


Рис. 9. Зависимость парциальных давлений паров компонентов и общего давления насыщенного пара от мольной доли компонента **B** для растворов с положительными (слева) и отрицательными (справа) отклонениями от идеальности

Как для идеальных, так и для неидеальных растворов равновесный состав пара будет отличаться от равновесного состава жидкости. Пар всегда будет обогащён тем компонентом, температура кипения которого ниже.

Пусть y_A и y_B — мольные доли компонентов **A** и **B** в паре:

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A}{P}; \quad y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B}{P}. \quad (87)$$

После подстановки в выражение для y_B уравнения (86)

$$y_B = \frac{p_B^o \cdot x_B}{p_A^o - (p_A^o - p_B^o) \cdot x_B}, \quad (88)$$

деления числителя и знаменателя правой части уравнения (88) на величину p_A^o

$$y_B = \frac{\frac{p_B^o}{p_A^o} \cdot x_B}{1 - \left(1 - \frac{p_B^o}{p_A^o}\right) \cdot x_B} \quad (89)$$

и подстановки $\alpha = \frac{p_B^o}{p_A^o}$ получается следующее уравнение связи между мольными долями компонента **B** в жидкости и паре:

$$y_B = \frac{\alpha \cdot x_B}{1 - (1 - \alpha) \cdot x_B}. \quad (90)$$

Из уравнения (90) видно, что равенство $x_B = y_B$ выполняется только если $\alpha = 1$, то есть при равенстве давлений насыщенных паров чистых компонентов. Если $\alpha > 1$, то $y_B > x_B$, если $\alpha < 1$, то $y_B < x_B$. Эту зависимость качественно описывает **первый закон Коновалова**: равновесный пар по сравнению с жидкостью обогащён тем компонентом, добавление которого к раствору повышает общее давление пара над раствором (или, что то же самое, понижает температуру кипения раствора при фиксированном давлении).

Первый закон Коновалова можно обосновать, воспользовавшись уравнением Дюгема — Маргулеса

$$\left(\frac{d \ln p_A}{d \ln x_A} \right)_T = \left(\frac{d \ln p_B}{d \ln x_B} \right)_T. \quad (91)$$

С учётом того, что в общем случае $d \ln x = \frac{dx}{x}$ и что $\frac{dx_A}{dx_B} = -\frac{dx_B}{dx_A} = -1$, уравнение (91) можно преобразовать к виду

$$\left(\frac{d \ln p_A}{d \ln p_B} \right)_T = \left(\frac{d \ln x_A}{d \ln x_B} \right)_T, \quad (92)$$

$$\left(\frac{dp_A}{dp_B} \right)_T \cdot \frac{p_B}{p_A} = \left(\frac{dx_A}{dx_B} \right)_T \cdot \frac{x_B}{x_A} = -\frac{x_B}{x_A}, \quad (93)$$

$$dp_A = -\frac{p_A}{p_B} \cdot \frac{x_B}{1-x_B} dp_B. \quad (94)$$

В соответствии с уравнением (87), парциальные давления компонентов p_A и p_B можно выразить через общее давление насыщенного пара и мольные доли компонентов в паре $p_A = p \cdot y_A$ и $p_B = p \cdot y_B$. Тогда уравнение (94) переписывается в виде

$$dp_A = -\frac{1-y_B}{y_B} \cdot \frac{x_B}{1-x_B} dp_B. \quad (95)$$

С учётом того, что $dp = d(p_A + p_B) = dp_A + dp_B$, уравнение (95) может быть преобразовано к виду

$$\begin{aligned} dp &= dp_B - \frac{1-y_B}{y_B} \cdot \frac{x_B}{1-x_B} dp_B = \left(1 - \frac{1-y_B}{y_B} \cdot \frac{x_B}{1-x_B} \right) dp_B = \\ &= \frac{y_B - x_B}{y_B \cdot (1-x_B)} dp_B. \end{aligned} \quad (96)$$

После деления левой и правой частей уравнения (96) на dx_B получается уравнение зависимости давления насыщенного пара над двойным раствором от мольной доли компонента **B** в растворе:

$$\frac{dp}{dx_B} = \frac{y_B - x_B}{y_B \cdot (1-x_B)} \cdot \frac{dp_B}{dx_B}. \quad (97)$$

Поскольку по условию устойчивости системы $\frac{dp_B}{dx_B} \geq 0$, то знак левой части уравнения (97) зависит от соотношения между x_B и y_B . Если добавление компонента **B** к раствору повышает давление насыщенного пара над ним ($\frac{dp}{dx_B} > 0$), то $x_B < y_B$. Если же добав-

ление компонента **В** понижает давление насыщенного пара, то $\frac{dp}{dx_B} < 0$ и $x_B > y_B$.

Если отклонения системы от закона Рауля велики, то на кривой зависимости $p = f(x_B)$ может появиться экстремум. В этом случае кривая зависимости $y_B = f(x_B)$ будет более сложной (рис. 10).

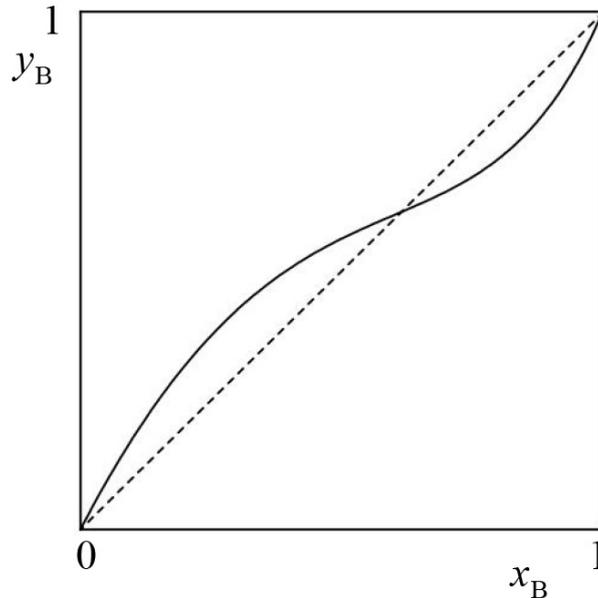


Рис. 10. Зависимость $y_B = f(x_B)$ для систем с экстремумом на зависимости $p = f(x_B)$

Данная ситуация описывается **вторым законом Коновалова**: точки экстремума на кривой зависимости $p = f(x_B)$ отвечают раствору, для которого состав насыщенного пара над ним совпадает с составом раствора. Такие растворы называются **азеотропными**.

В точке экстремума $\frac{dp}{dx_B} = 0$, и в соответствии с уравнением (97)

$$x_B = y_B.$$

Если на одном графике построить зависимости $T_{\text{кип.}} = f(x_B)$ и $T_{\text{кип.}} = f(y_B)$ при постоянном давлении, то получится фазовая диаграмма двойной системы «жидкость — пар» в координатах «температура — состав» (которая называется **диаграммой кипения**). Подобная фазовая диаграмма для двойного раствора без азеотропии изображена на рис. 11.

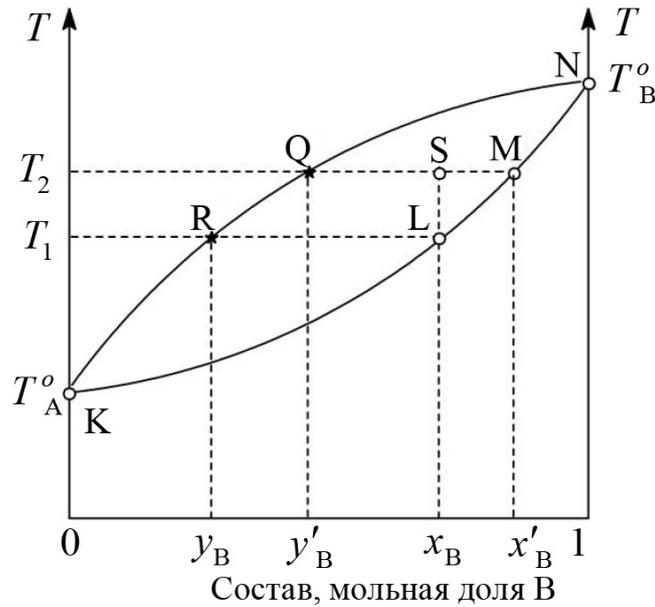


Рис. 11. Диаграмма кипения для систем без экстремума на зависимости $p = f(x_B)$

Кривая KLMN представляет собой зависимость температуры кипения раствора от его состава. Область под этой кривой соответствует жидкой фазе. Кривая KRQN — зависимость температуры кипения раствора от состава пара. Область над этой кривой соответствует паровой фазе. Область между кривыми соответствует гетерофазному состоянию системы. Для того чтобы по диаграмме определить равновесные состав пара и состав жидкости, соответствующие заданной температуре кипения, необходимо сделать следующее: через точку S, отвечающую необходимой температуре T_2 провести *конноду* (линию, параллельную оси абсцисс). Пересечение конноды с линией KLMN (точка M) представляет собой равновесный состав жидкости x'_B , а пересечение с линией KRQN (точка Q) представляет собой равновесный состав пара y'_B . Аналогично для температуры T_1 равновесный состав жидкости будет соответствовать точке L, а равновесный состав пара — точке R.

На разности составов жидкости и пара при одной температуре основаны такие методы разделения, как перегонка и ректификация. При перегонке двойного раствора температура кипения смеси *непрерывно повышается*, и в каждый конкретный момент времени в равновесии находятся жидкость и насыщенный пар определённого состава. Суть метода ректификации сводится к многократному повторению процессов испарения и конденсации. При этом каждый раз насыщенный пар

становится всё более и более обогащён компонентом с более низкой температурой кипения. В итоге может быть получен пар чистого компонента.

Для систем, проявляющих экстремум на кривой зависимости $p = f(x_B)$, фазовая диаграмма «температура — состав» будет иметь вид, представленный на рис. 12. Температура кипения азеотропных смесей при постоянном давлении неизменна, и состав раствора при перегонке не меняется. Поэтому полное разделение смесей с азеотропией на компоненты при помощи перегонки невозможно.

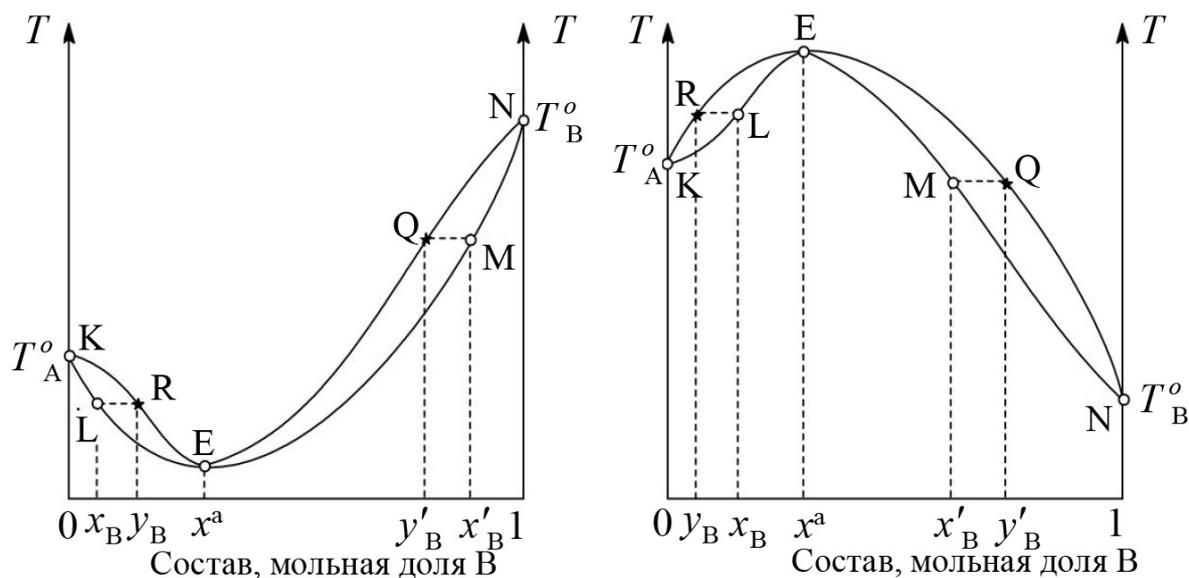


Рис. 12. Диаграмма кипения для систем с минимумом (слева) и максимумом (справа) на зависимости $p = f(x_B)$

В данной работе производится экспериментальное построение диаграммы кипения системы с неограниченной растворимостью $H_2O - CH_3COOH$. Для построения диаграммы необходимо произвести перегонку ряда растворов уксусной кислоты различного состава, измерить их температуры кипения и равновесные составы конденсата.

Схема установки для экспериментального определения температур кипения жидкостей и сбора конденсата приведена на рис. 13.

Установка состоит из колбы Вюрца (или круглодонной колбы с насадкой Вюрца) 1, закрытой притёртой пробкой, в которую вставляется термометр 2. Колба 1 снабжена отводом, к которому подсоединяется нисходящий (прямой) холодильник Вейгеля — Либиха 3 на другом конце которого находится аллонж 4, направленный в приёмник для сбора конденсата 5. Колба и холодильник закрепляются с помощью двух разных штативов. Нагрев жидкости в колбе производится с помощью стоящей под ней электрической плитки.

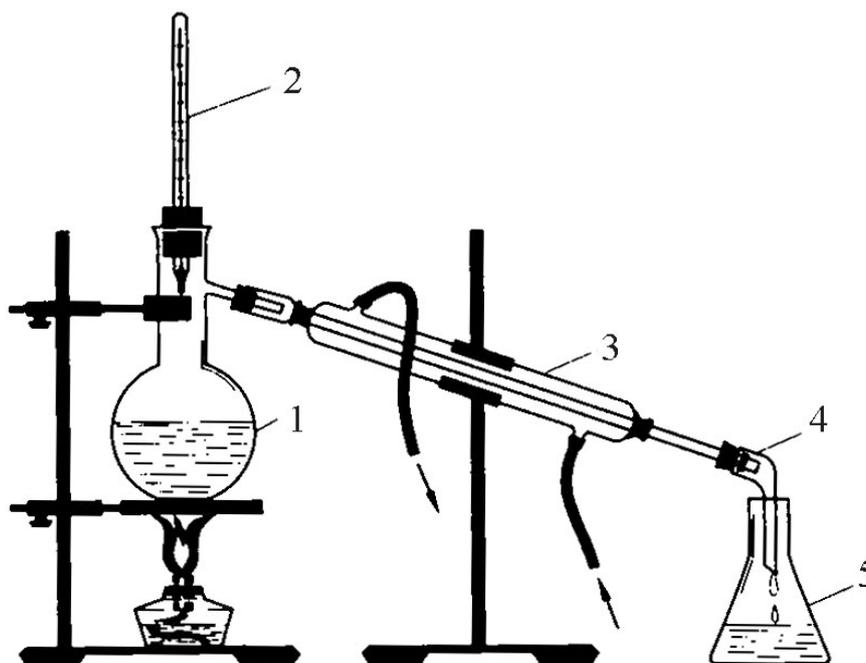


Рис. 13. Схема установки для прямой перегонки жидкостей

Оборудование и реактивы

1. Установка для определения температуры кипения и сбора конденсата.
2. Колбы конические, 50 и 250 мл.
3. Колбы мерные, 100 мл.
4. Пипетки Мора, 25 мл.
5. Пипетки мерные, 1 мл.
6. Цилиндр, 20 мл.
7. Пробирки градуированные.
8. CH_3COOH , концентрированная.
9. NaOH , 0,1 М раствор.
10. Фенолфталеин, 0,1 %-й водно-спиртовой раствор.

Порядок выполнения работы

1. Если преподавателем не указано иначе, приготовить три раствора уксусной кислоты, имеющих приблизительную концентрацию 25, 50 и 75 %, по 10 мл каждого. Растворы следует готовить путём разбавления исходного концентрированного раствора CH_3COOH с помощью мерного цилиндра.

2. Установить точную концентрацию первого приготовленного раствора CH_3COOH . Для этого отобрать в мерную колбу ёмкостью 100 мл аликвоту раствора 1 мл, довести дистиллированной водой до метки, перемешать и из разбавленного раствора отобрать в колбы

для титрования по три аликвоты 25 мл. Титровать 0,1 М раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина.

3. Подготовить установку для определения температур кипения и сбора конденсата. Установить термометр 2 (рис. 13). Отрегулировать высоту закрепления в штативе колбы Вюрца 1 таким образом, чтобы расстояние от дна колбы до плитки составляло 0,5 см. При этом плитка должна свободно помещаться под колбу и извлекаться из-под неё. В качестве приёмников для сбора конденсата 5 используются градуированные пробирки. Отрегулировать высоту закрепления в штативе холодильника 3 таким образом, чтобы пробирку 5 можно было свободно поместить под аллонж 4 и извлечь из-под него. Включить поток воды через холодильник.

4. Поместить оставшийся после взятия аликвоты раствор CH_3COOH в колбу Вюрца и нагревать её с помощью плитки. Зафиксировать температуру кипения жидкости.

Следует учитывать, что в процессе перегонки состав жидкой фазы будет непрерывно изменяться, вместе с тем её температура кипения будет расти. Поэтому измерение температуры кипения следует проводить в момент первоначального закипания жидкости, и на дальнейшее повышение показаний термометра внимания обращать не нужно.

5. Когда в приёмнике конденсата соберётся около 1,5 мл жидкости, нагревание прекратить, извлекая электроплитку из-под колбы.

6. Установить концентрацию уксусной кислоты в паровой фазе. Для этого в мерную колбу ёмкостью 100 мл отобрать аликвоту 1 мл конденсата, довести дистиллированной водой до метки, перемешать и отобрать в колбы для титрования 3 аликвоты разбавленного раствора по 25 мл. Титровать 0,1 М раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина.

7. Дождаться остывания установки и снять колбу 1.

8. Аналогично, следуя пунктам 2–6, провести опыт со вторым и третьим растворами уксусной кислоты.

Обработка результатов эксперимента

1. По закону эквивалентов вычислить концентрации исходных растворов уксусной кислоты C_{AcOH}^l , а также концентрации уксусной кислоты в конденсате C_{AcOH}^v . Провести статистическую обработку результатов определений.

2. Вычислить мольные доли уксусной кислоты в жидкой (x_{AcOH}) и паровой (y_{AcOH}) фазах.

3. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 35.

Таблица 35

Обработка результатов эксперимента

| Номер опыта | V_{NaOH}^l , мл | C_{AcOH}^l , моль/л | x_{AcOH} | V_{NaOH}^v , мл | C_{AcOH}^v , моль/л | y_{AcOH} | $T_{\text{кип.}}$, °С |
|-------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|------------------------|
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

4. Построить на одном координатном пространстве графики в координатах $T_{\text{кип.}} = f(x_{\text{AcOH}})$ и $T_{\text{кип.}} = f(y_{\text{AcOH}})$. На полученную координатную плоскость нанести точки, соответствующие температурам кипения чистых компонентов (воды и уксусной кислоты). По полученным точкам построить диаграмму кипения системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{COOH}$.

5. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание. Для каждого проведенного опыта рассчитать теоретически с помощью уравнения Клаузиуса — Клапейрона для процесса парообразования температуру кипения приготовленного раствора уксусной кислоты и сравнить с экспериментально измеренной.

Номера вопросов для самоподготовки: 44, 57–60, 65–72.

Рекомендуемая литература: [1], с. 58–71; [2], с. 94–108, 206–225; [3], с. 105–109, 123–132; [4], с. 178–197; [5], с. 195–210; [6], с. 241–245, 262–297; [7], с. 400–421, 436–457; [8], с. 128–139, 257–284; [9], с. 84–116, 130–144; [12], с. 310–341; [14], с. 108–131; [15], с. 156–168, 180–183; [16], с. 196–205; [17], с. 149–152, 174–195.

Лабораторная работа № 19

Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе: построение диаграммы плавкости системы «нафталин — фенол»

Цель работы: ознакомление с диаграммами плавкости двухкомпонентных систем различных типов, построение диаграмм плавкости методом термического анализа.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Основные типы диаграмм плавкости. Термический анализ», изложенную в прил. 9.

В данной работе осуществляется построение диаграммы плавкости системы «нафталин — фенол» методом термического анализа.

Оборудование и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- а) центральный контроллер;
- б) модуль «Термический анализ»;
- в) герметично запаянные ампулы, содержащие смеси фенола и нафталина различных составов, а также ампулы с чистым фенолом и нафталином.

Модуль «Термический анализ» имеет три группы гнезд для размещения ампул с анализируемыми веществами. Первая группа, предназначенная для нагревания ампул, имеет четыре гнезда (расположенных в верхней части корпуса модуля) и снабжена нагревательным элементом. Два из этих гнезд снабжены термодатчиками (термодатчики № 5 и 6) для фиксирования температуры в ходе нагревания. Вторая группа имеет семь гнезд, расположенных посередине корпуса модуля и предназначенных для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте. Третья группа, расположенная в нижней части корпуса модуля,— это измерительный блок. Она имеет четыре гнезда, которые предназначены для охлаждения предварительно нагретых ампул. Каждое из этих гнезд снабжено термодатчиком (термодатчики № 1–4) для фиксирования температуры ампул в ходе охлаждения. Измерительный блок снабжён вентилятором для обдува ампул воздухом и ускорения их охлаждения.

Центральный контроллер позволяет управлять включением и выключением нагревательного элемента и вентилятора в ходе опыта.

Каждая ампула имеет на крышке цифровую маркировку, которая соответствует содержанию в ней компонентов. Связь номера ампулы с составом смеси представлена в табл. 36.

Таблица 36

Состав исследуемых смесей нафталина и фенола

| Номер ампулы | Содержание нафталина в смеси, массовый % | Содержание фенола в смеси, массовый % |
|--------------|--|---------------------------------------|
| 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. Провести подготовку модуля «Термический анализ» к работе. Для этого подсоединить модуль к центральному контроллеру, затем включить в электрическую сеть модуль и центральный контроллер. При этом должна засветиться лампочка-индикатор «Вкл» на корпусе модуля «Термический анализ», а на дисплее центрального контроллера должно появиться основное меню.

2. Переход между пунктами различных меню центрального контроллера осуществляется клавишами «↑» и «↓»; изменение позиции курсора — клавишами «→» и «←»; редактирование значения числового параметра или символического переключателя, на который установлен курсор, — клавишами «↑» и «↓»; подтверждение выбора пункта меню или подтверждение указанного действия — клавишей «Ввод»; возврат в главное меню — клавишей «М».

3. Если преподавателем не указано иначе, провести настройку параметров установки, выполняя пункты 4–7.

4. Произвести сброс предыдущих настроек контроллера. Для этого выбрать пункт главного меню «1. Выбор установки», затем

в открывшемся подменю — пункт «*б. Сброс настроек, каналов и памяти*».

5. Произвести выбор установки. Для этого выбрать пункт главного меню «*1. Выбор установки*», затем в открывшемся подменю — «*1. Термический анализ*».

6. Установить настройки измерительных каналов. Для этого перейти в пункт главного меню «*2. Каналы измерения*», в верхней строке открывшегося подменю выбрать пункт «*1-й канал*», затем во второй строке — пункт «*1. Термодатчик*». Аналогично ассоциировать термодатчики со всеми шестью измерительными каналами.

7. Произвести включение нагревательного элемента и вентилятора модуля. Для этого перейти в пункт главного меню «*3. Исполнительные устройства*», в открывшемся подменю выбрать пункт «*5. Вентилятор*» и включить его, установив символьный переключатель в положение «*Вкл*». Затем выбрать пункт меню «*б. Нагреватель*», произвести установку требуемой температуры нагревателя (120 °С) и тоже включить. Включение нагревателя сопровождается включением лампочки-индикатора «*Нагрев*» на корпусе модуля «Термический анализ». Когда температура нагревателя достигнет заданного значения, индикатор «*Нагрев*» начнёт мигать.

8. Перейти в пункт главного меню «*4. Мониторинг текущей работы*». При этом на дисплее будут отображаться показания термодатчиков. Температуры ампул в гнездах 5–6 нагревательного блока отображаются в правой верхней части дисплея, температуры ампул в гнездах 1–4 измерительного блока отображаются в порядке сверху вниз в левой части дисплея. Нажатием кнопки «*Ввод*» перейти к панели управления режимами измерения и записи результатов. Установить автоматический режим записи результатов («*Авто*»), установить номер банка, равный 0, установить интервал измерений (в секундах), указанный преподавателем. Номер ячейки устанавливать не нужно, он обнуляется автоматически при запуске цикла измерений. Параметр «*Усреднение*» нужно выставить в положение «*Выкл*». Дважды нажав клавишу «*Ввод*», вновь перейти к панели контроля текущего состояния результатов измерения.

9. Ампулы, выбранные для текущего эксперимента, поместить в нагревательный блок. Ампулы с большим содержанием нафталина требуют большего времени нагрева, поэтому в гнезда нагревательного блока, снабжённые термодатчиками, следует устанавливать ампулы с меньшими номерами. Контролировать температуру

в ампулах во время нагрева можно, следя за показаниями термодатчиков 5–6. Ампулы 0, 1 и 2 требуют нагрева как минимум до 90–100 °С, ампулы 3, 4 и 5 — минимум до 80–90 °С, остальные — минимум до 70–80 °С.

10. Когда ампулы нагреются до требуемой температуры, переместить их в измерительный блок и произвести запуск измерений, нажимая клавишу «Пуск». При этом в правой нижней части дисплея появится информация о номере ячейки, в которую будет произведена запись о времени, оставшемся до очередного измерения. Цикл измерений завершится, когда будет произведено 100 измерений. После окончания измерений номер банка будет автоматически увеличен на единицу.

11. После проведения первого цикла измерений продолжить проведение работы с другими ампулами аналогично пунктам 9 и 10.

12. После окончания эксперимента перейти в пункт главного меню «3. Исполнительные устройства» и выключить нагреватель и вентилятор.

13. Результаты измерений хранятся в энергонезависимой памяти центрального контроллера и доступны в любое время вплоть до сброса памяти контроллера или перезаписи данного банка данных в ходе нового эксперимента. Для просмотра экспериментальных данных перейти в пункт главного меню «5. Просмотр данных». Редактируя номер банка и номер ячейки с помощью клавиш «↑», «↓», «→», «←», можно просмотреть значения температуры, записанные в любом банке данных в любой ячейке, то есть температуры в ампулах от начального момента времени до конечного.

14. По окончании работы отключить от электросети центральный контроллер и модуль «Термический анализ».

Обработка результатов эксперимента

1. Произвести численное дифференцирование зависимостей температуры охлаждающейся системы от времени. Методика проведения численного дифференцирования функции приведена в прил. 1 «Аналитические и графические методы обработки экспериментальных данных».

2. Для каждого опыта результаты измерений и вычислений занести в табл. 37.

Таблица 37

**Зависимость температуры
охлаждающейся системы от времени**

| Номер измерения | τ , с | T , °С | $\frac{dT}{d\tau}$, град/с |
|-----------------|------------|----------|-----------------------------|
| | | | |
| | | | |

3. Для каждого опыта на одном координатном пространстве построить графики зависимостей $T = f(\tau)$ и $\frac{dT}{d\tau} = f(\tau)$ (интегральные и дифференциальные кривые охлаждения).

4. Провести анализ кривых охлаждения и по точкам температурных остановок и температурных изгибов определить температуры фазовых переходов для исследуемых смесей. Положение фазового перехода проще определить по дифференциальной кривой охлаждения, а соответствующая ему температура определяется по интегральной кривой.

5. На основании полученных данных построить диаграмму плавкости системы «фенол — нафталин».

6. Провести полный анализ диаграммы плавкости, определить смысл всех полей, линий и точек на ней, указать природу сосуществующих фаз и условную вариантность системы в каждой области, а также характеристики равновесий, при которых система находится в инвариантном состоянии.

Теоретическое задание. На рис. 14–49 представлены кривые охлаждения смесей различных составов для систем **Mg — Pb** (рис. 14–30) и **La — Tl** (рис. 31–49). Построить и проанализировать диаграммы плавкости данных систем. Указать природу сосуществующих фаз и условную вариантность системы в каждой области и на каждой особой линии или точке на диаграмме. Охарактеризовать процесс охлаждения систем двух составов по указанию преподавателя.

Опыт 1

Масса магния 20 г

Масса свинца 0

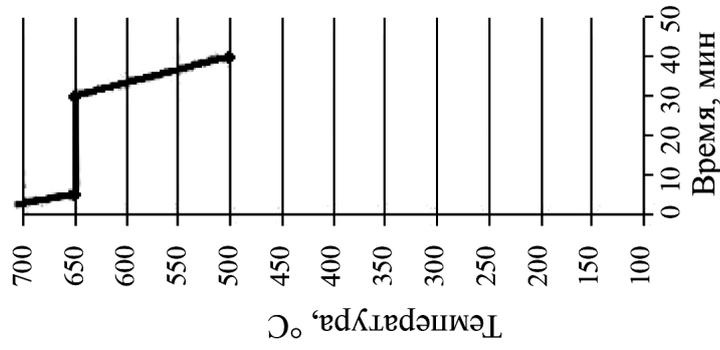


Рис. 14. Кривая охлаждения для раствора № 1 в системе Mg—Pb

Опыт 2

Масса магния 19 г

Масса свинца 1 г

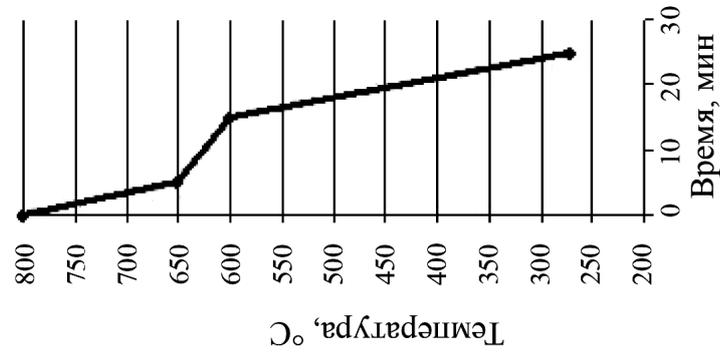


Рис. 15. Кривая охлаждения для раствора № 2 в системе Mg—Pb

Опыт 3

Масса магния 18 г

Масса свинца 2 г

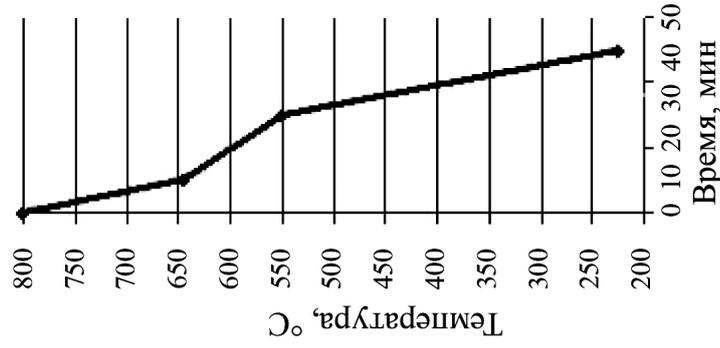


Рис. 16. Кривая охлаждения для раствора № 3 в системе Mg—Pb

Опыт 4

Масса магния 17 г

Масса свинца 3 г

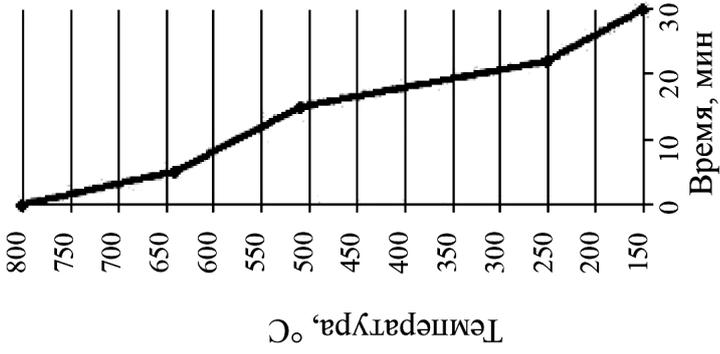


Рис. 17. Кривая охлаждения для раствора № 4 в системе Mg—Pb

Опыт 5

Масса магния 16 г
Масса свинца 4 г

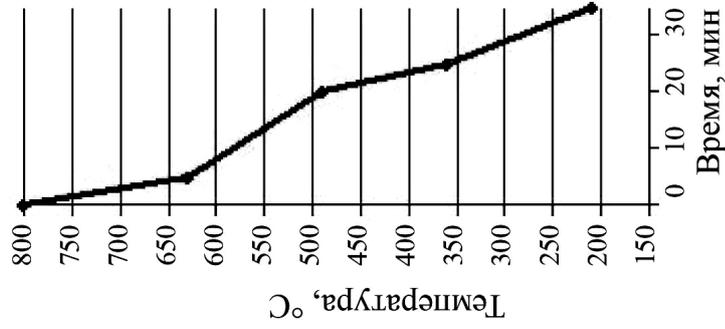


Рис. 18. Кривая охлаждения для раствора № 5 в системе Mg—Pb

Опыт 6

Масса магния 15 г
Масса свинца 5 г

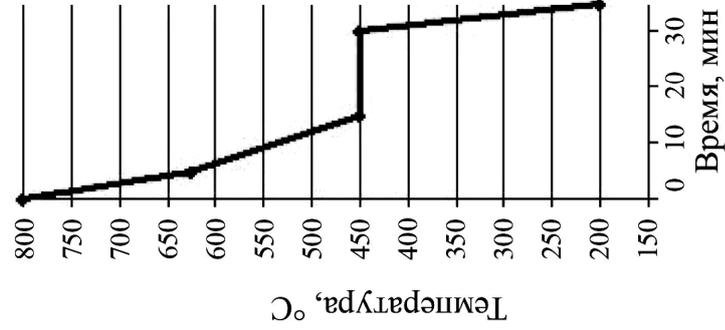


Рис. 19. Кривая охлаждения для раствора № 6 в системе Mg—Pb

Опыт 7

Масса магния 12 г
Масса свинца 8 г

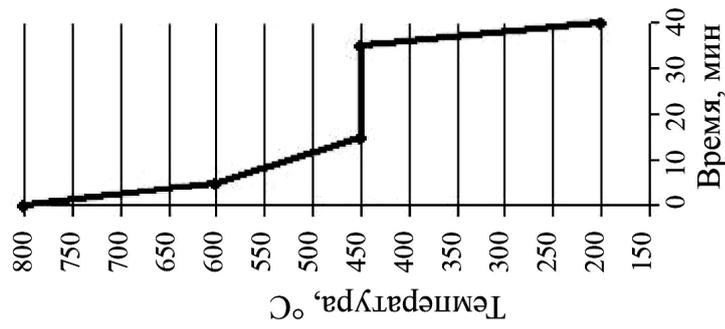


Рис. 20. Кривая охлаждения для раствора № 7 в системе Mg—Pb

Опыт 8

Масса магния 10 г
Масса свинца 10 г

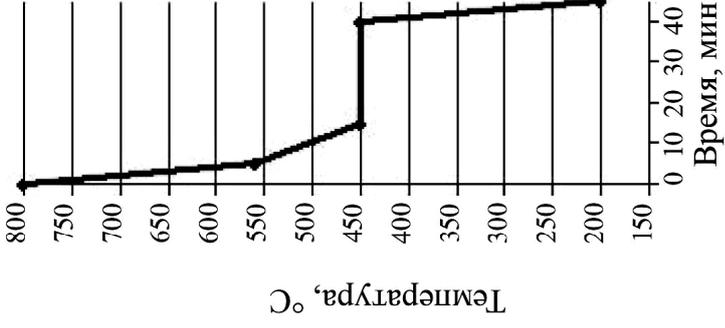
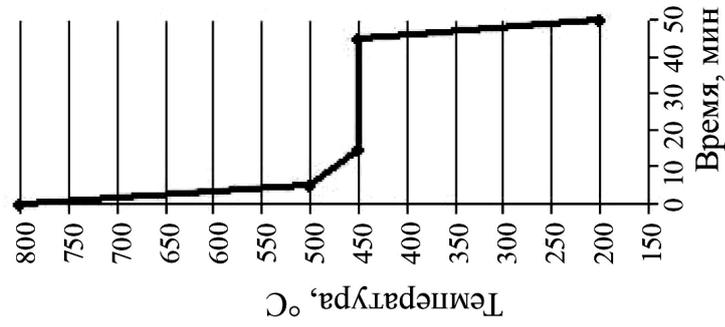


Рис. 21. Кривая охлаждения для раствора № 8 в системе Mg—Pb

Опыт 9

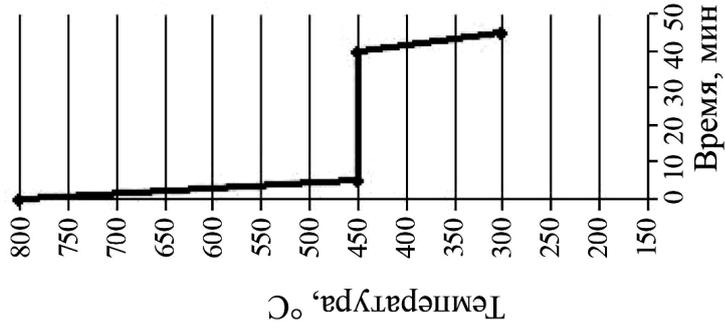
Масса магния 8 г
Масса свинца 12 г



*Рис. 22. Кривая
охлаждения
для раствора № 9
в системе Mg—Pb*

Опыт 10

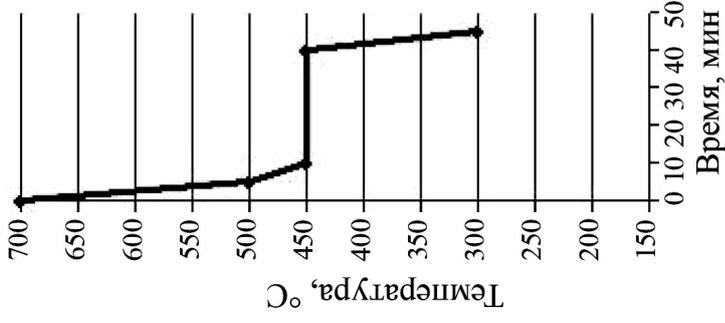
Масса магния 7 г
Масса свинца 13 г



*Рис. 23. Кривая
охлаждения
для раствора № 10
в системе Mg—Pb*

Опыт 11

Масса магния 6 г
Масса свинца 14 г



*Рис. 24. Кривая
охлаждения
для раствора № 11
в системе Mg—Pb*

Опыт 12

Масса магния 5 г
Масса свинца 15 г

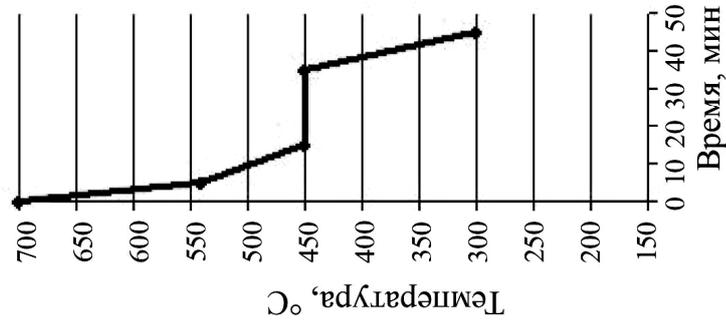


Рис. 25. Кривая охлаждения для раствора № 12 в системе Mg—Pb

Опыт 13

Масса магния 4 г
Масса свинца 16 г

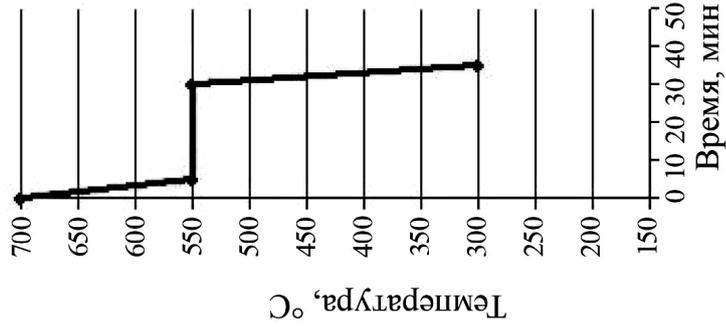


Рис. 26. Кривая охлаждения для раствора № 13 в системе Mg—Pb

Опыт 14

Масса магния 3 г
Масса свинца 17 г

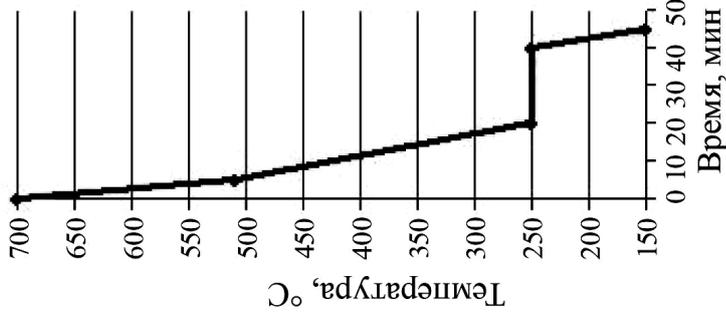


Рис. 27. Кривая охлаждения для раствора № 14 в системе Mg—Pb

Опыт 15

Масса магния 2 г
Масса свинца 18 г

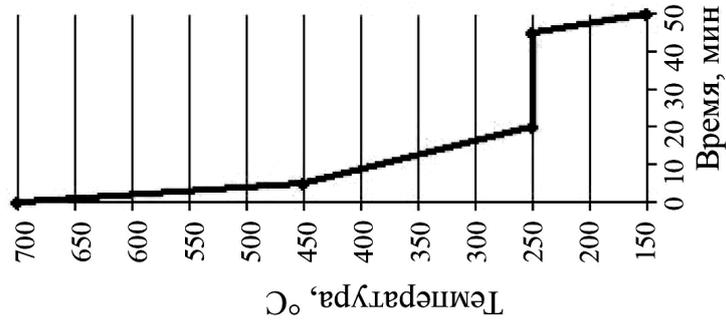


Рис. 28. Кривая охлаждения для раствора № 15 в системе Mg—Pb

Опыт 16

Масса магния 1 г
Масса свинца 19 г

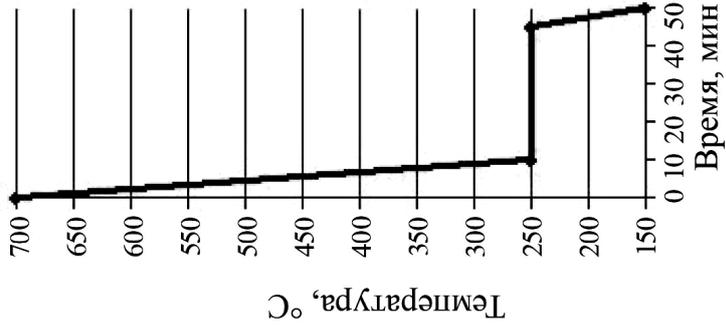


Рис. 29. Кривая охлаждения для раствора № 16 в системе Mg—Pb

Опыт 17

Масса магния 0 г
Масса свинца 20 г

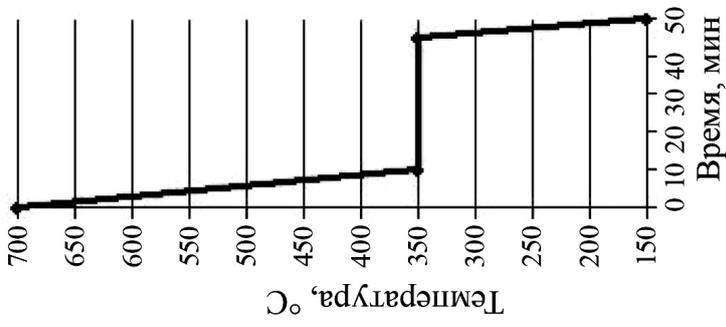


Рис. 30. Кривая охлаждения для раствора № 17 в системе Mg—Pb



Рис. 31. Кривая охлаждения для раствора № 1 в системе La — Tl

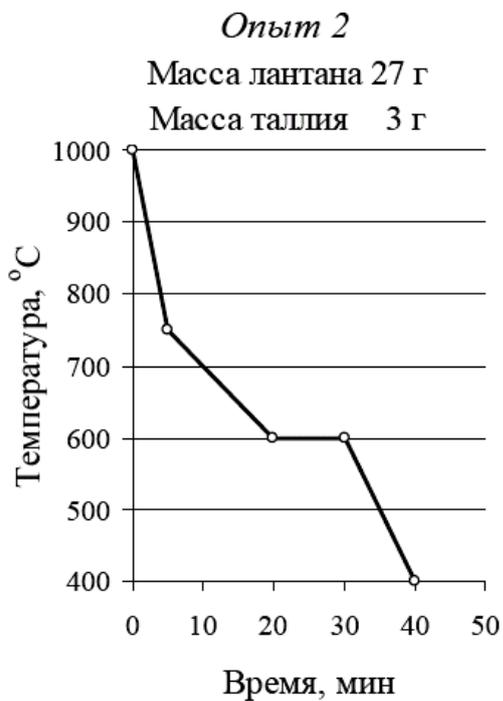


Рис. 32. Кривая охлаждения для раствора № 2 в системе La — Tl

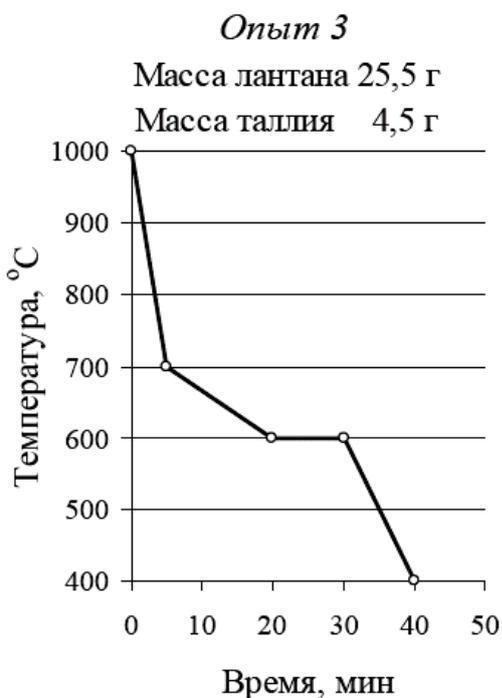


Рис. 33. Кривая охлаждения для раствора № 3 в системе La — Tl

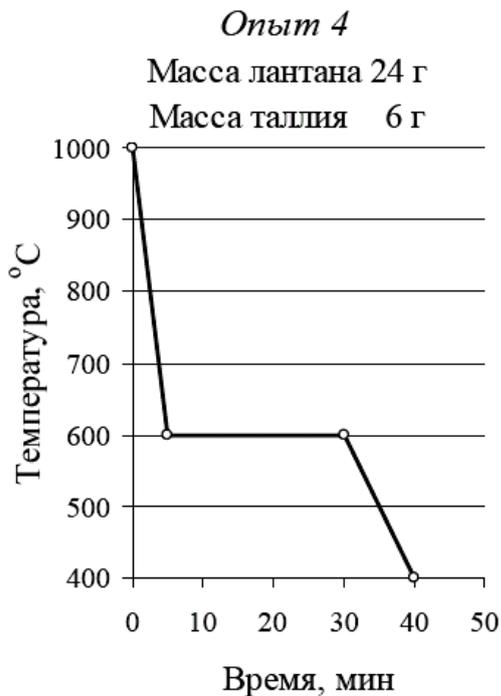


Рис. 34. Кривая охлаждения для раствора № 4 в системе La — Tl

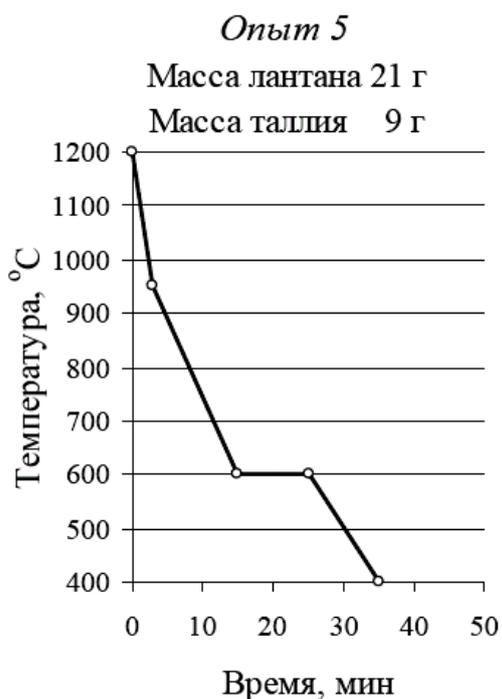


Рис. 35. Кривая охлаждения для раствора № 5 в системе La — Tl



Рис. 36. Кривая охлаждения для раствора № 6 в системе La — Tl

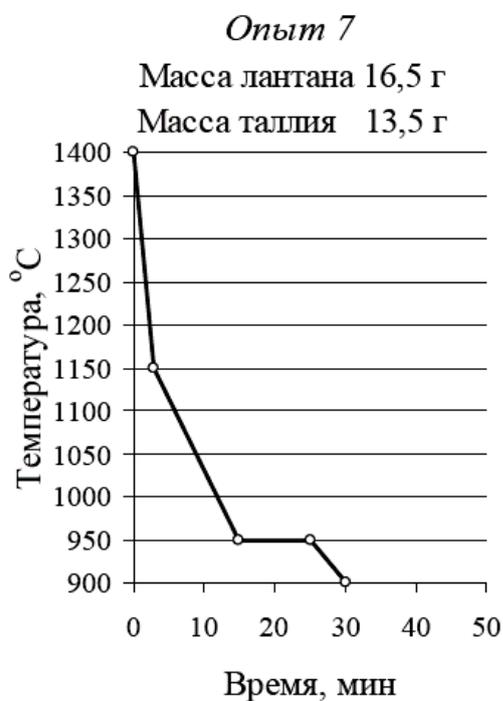


Рис. 37. Кривая охлаждения для раствора № 7 в системе La — Tl



Рис. 38. Кривая охлаждения для раствора № 8 в системе La — Tl

Опыт 9

Масса лантана 13,5 г
Масса таллия 16,5 г

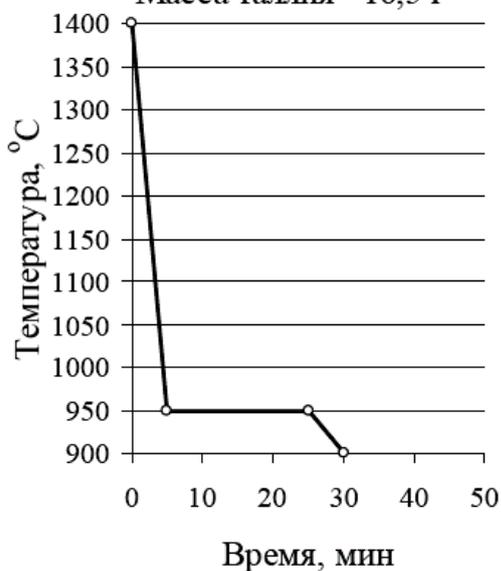


Рис. 39. Кривая охлаждения для раствора № 9 в системе La — Tl

Опыт 10

Масса лантана 12 г
Масса таллия 18 г

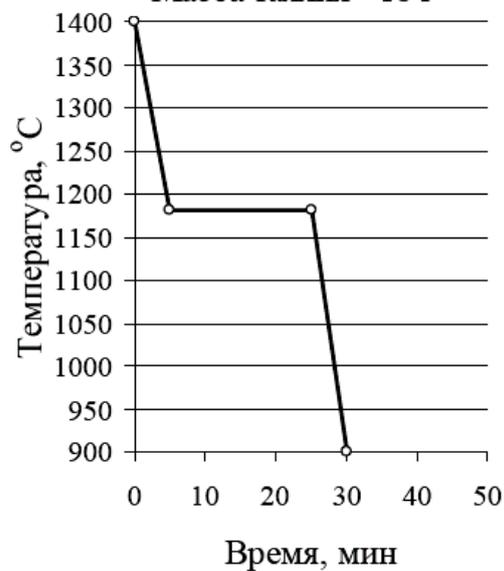


Рис. 40. Кривая охлаждения для раствора № 10 в системе La — Tl

Опыт 11

Масса лантана 10,5 г
Масса таллия 19,5 г

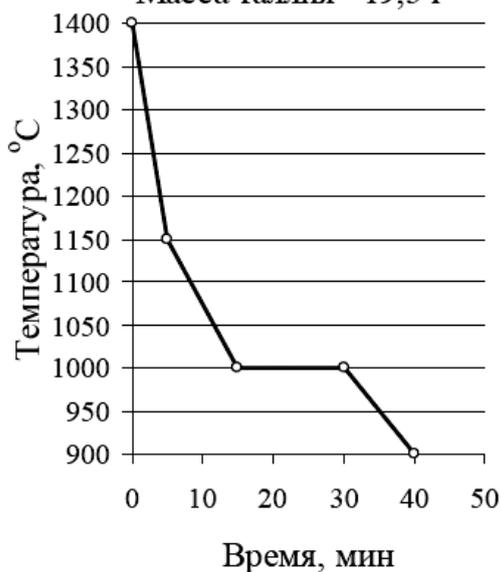


Рис. 41. Кривая охлаждения для раствора № 11 в системе La — Tl

Опыт 12

Масса лантана 9 г
Масса таллия 21 г

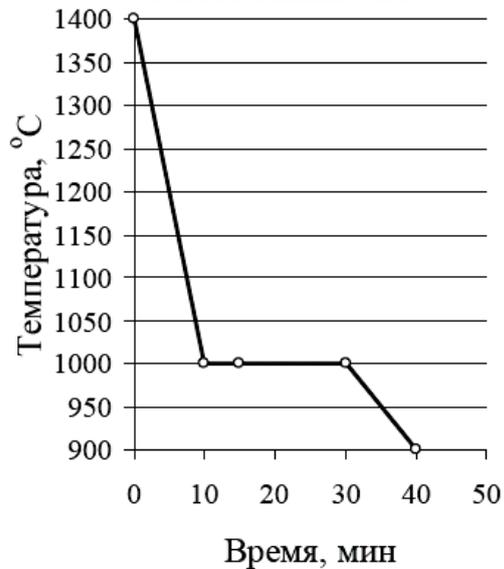


Рис. 42. Кривая охлаждения для раствора № 12 в системе La — Tl

Опыт 13

Масса лантана 7,5 г
Масса таллия 22,5 г

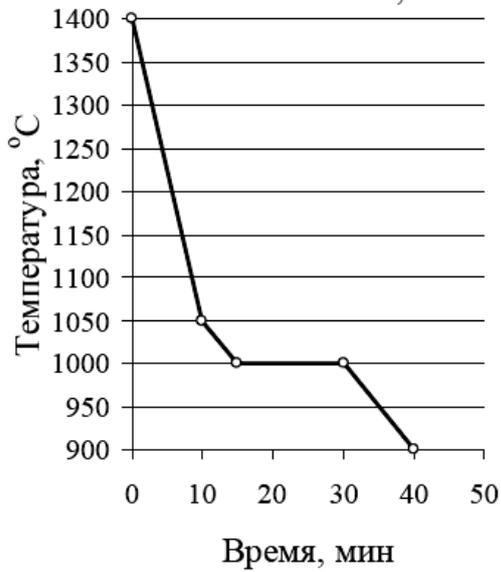


Рис. 43. Кривая охлаждения для раствора № 13 в системе La — Tl

Опыт 14

Масса лантана 6 г
Масса таллия 24 г

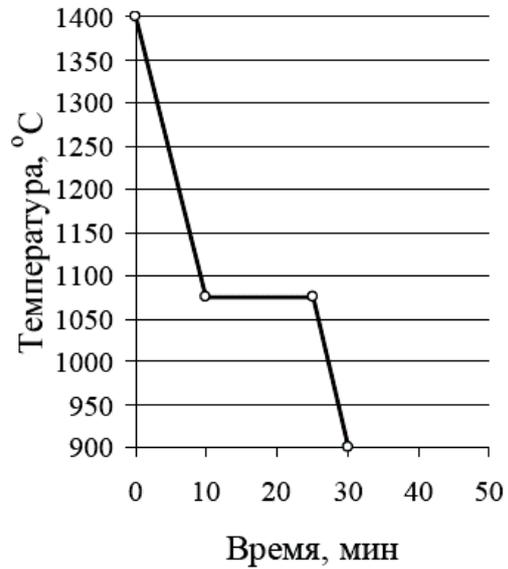


Рис. 44. Кривая охлаждения для раствора № 14 в системе La — Tl

Опыт 15

Масса лантана 4,5 г
Масса таллия 25,5 г

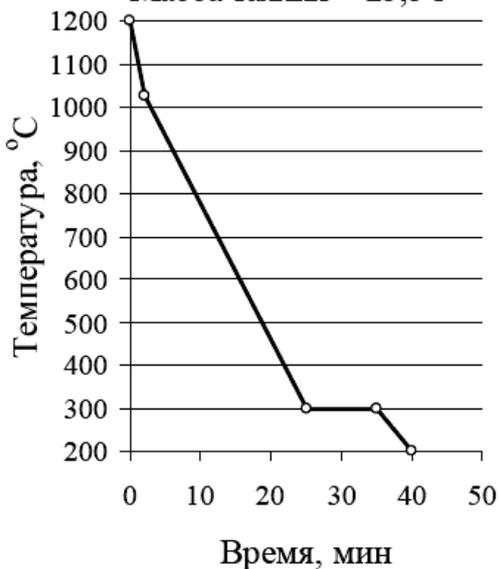


Рис. 45. Кривая охлаждения для раствора № 15 в системе La — Tl

Опыт 16

Масса лантана 3 г
Масса таллия 27 г

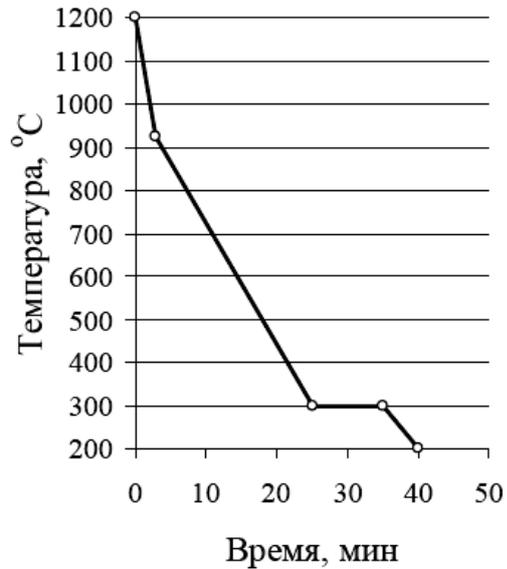


Рис. 46. Кривая охлаждения для раствора № 16 в системе La — Tl

Опыт 17

Масса лантана 1,5 г
Масса галлия 28,5 г

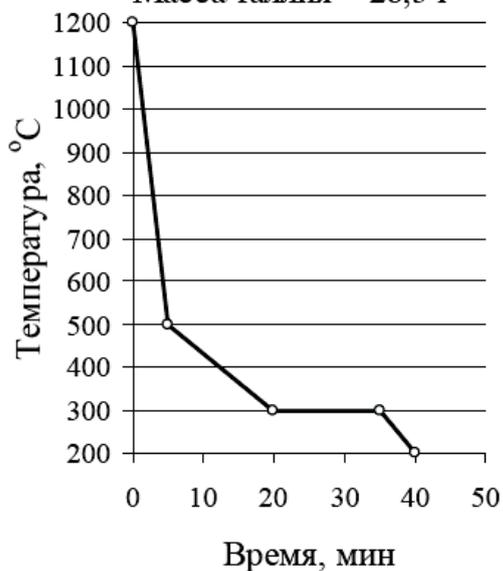


Рис. 47. Кривая охлаждения для раствора № 17 в системе La — Tl

Опыт 18

Масса лантана 0,6 г
Масса галлия 29,4 г

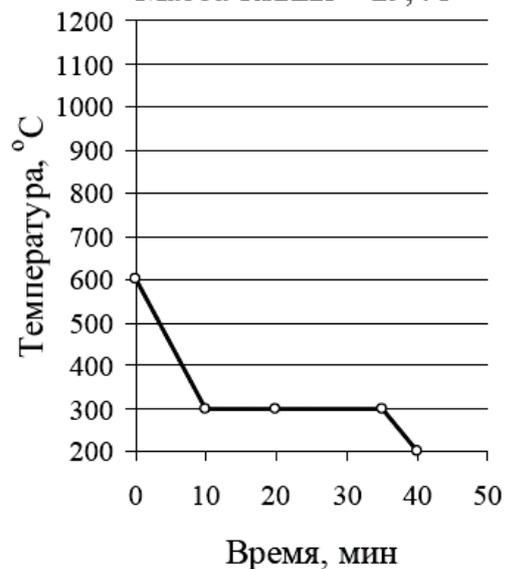


Рис. 48. Кривая охлаждения для раствора № 18 в системе La — Tl

Опыт 19

Масса лантана 0 г
Масса галлия 30 г

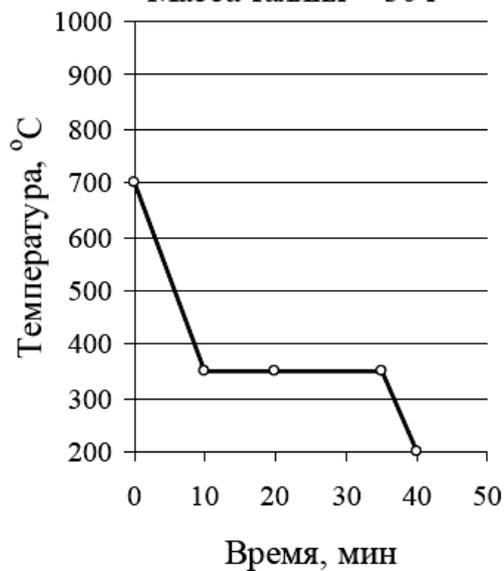


Рис. 49. Кривая охлаждения для раствора № 19 в системе La — Tl

Номера вопросов для самоподготовки: 85–95.

Рекомендуемая литература: [1], с. 75–81; [2], с. 162–175; [3], с. 105–109, 123–132; [5], с. 52–58, 211–221; [6], с. 185–199, 211–229; [7], с. 400–421, 457–482; [10], с. 46–50; [12], с. 310–341; [13], с. 310–330; [14], с. 125–142; [15], с. 171–180; [16], с. 227–237; [17], с. 353–398.

Лабораторная работа № 20

Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе: построение диаграммы растворимости в системе «соль — вода»

Цель работы: ознакомление с диаграммами растворимости систем «соль — вода», построение диаграммы растворимости методом термического анализа.

Теоретическое обоснование работы. Смотрите теорию по теме «Основные типы диаграмм плавкости. Термический анализ», изложенную в прил. 9.

Для водно-солевых систем построить полную диаграмму плавкости невозможно, поскольку равновесие «жидкая соль — вода» физически не реализуемо. В этом случае рассматривается лишь часть диаграммы плавкости, относящаяся к области малых концентраций соли. Такая фазовая диаграмма называется *диаграммой растворимости*.

В самом простейшем случае диаграммы растворимости имеют вид диаграмм плавкости для систем с простой эвтектикой. В этом случае эвтектическая точка также носит название *криогидратной точки*.

Если исследуемая соль может образовывать с водой один или несколько кристаллогидратов, то диаграмма растворимости такой соли будет иметь вид диаграммы плавкости для систем с устойчивым химическим соединением.

Если солевой раствор считать идеальным, то диаграмму растворимости солевой системы с простой эвтектикой можно рассчитать теоретически, пользуясь уравнением Шредера (176).

Интегрируя это уравнение, можно записать выражение для расчёта линии ликвидуса

$$T_i = \frac{T_{i, \text{пл.}}}{1 - \frac{RT_{i, \text{пл.}}}{\Delta H_{i, \text{пл.}}} \cdot \ln x_i}. \quad (98)$$

Уравнение (98) позволяет построить две линии зависимости температуры кристаллизации компонента от его мольной доли в растворе ($i = 1$ для растворителя и $i = 2$ для растворённого вещества). Линии, отвечающие растворению растворителя и растворённого вещества, пересекутся в эвтектической (криогидратной) точке.

Оборудование и реактивы

1. Криоскопическая установка для определения температур замерзания жидкостей.
2. Вода дистиллированная.
3. Соли (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3 и др.), сухие.
4. Весы электронные.
5. Колбы конические, 100 мл.
6. Лёд или снег.
7. NaCl , сухой.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить охлаждающую смесь, состоящую из снега или измельчённого льда и сухого хлорида натрия. На каждые 10 г снега или льда необходимо взять 3 г сухой соли. Смесь тщательно перемешать. Температура охлаждающей смеси не должна превышать $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Заполнить охлаждающей смесью сосуд криоскопа (схема криоскопа приведена в прил. 6 «Коллигативные свойства растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия»).

2. Взвесить на электронных весах с точностью $\pm 0,01\text{ г}$ 5 г дистиллированной воды. Масса воды не обязательно должна быть равна 5,00 г, но должна быть измерена с требуемой точностью. Поместить воду в криоскопическую пробирку, закрыть пробирку пробкой со вставленным в неё термометром и колечком для перемешивания раствора и поместить в криоскоп.

3. Зафиксировать момент начала опыта и проводить измерения температуры системы через определённые, указанные преподавателем отрезки времени. Для того чтобы избежать переохлаждения жидкости, её нужно постоянно аккуратно помешивать с помощью плавных вертикальных движений колечка. После полного замерзания жидкости измерения температуры продолжать ещё в течение 5 мин.

4. Рассчитать такую навеску указанной преподавателем соли, чтобы при её растворении в 5 г воды получился приблизительно 1 %-й раствор соли. Взять рассчитанную навеску соли на электронных весах с точностью $\pm 0,01\text{ г}$.

5. Разморозить жидкость в пробирке и растворить в ней взятую навеску соли. После полного растворения соли в воде вновь поместить пробирку в криоскоп и повторить опыт по снятию кривой охлаждения (аналогично п. 3).

6. Рассчитать такую навеску соли, чтобы при её растворении в полученном ранее растворе получился приблизительно 2 %-й раст-

вор соли. Повторить опыт аналогично пункту 5 по снятию кривой охлаждения полученного раствора.

7. Точно таким же образом снять кривые охлаждения растворов, имеющих приблизительную концентрацию 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 %.

Обработка результатов эксперимента

1. Для каждого опыта результаты измерений занести в табл. 38.

Таблица 38

Зависимость температуры охлаждающейся системы от времени

| Номер измерения | τ , с | T , °С |
|-----------------|------------|----------|
| | | |
| | | |

2. Для каждого опыта построить график зависимости $T = f(\tau)$ (кривую охлаждения).

3. Провести анализ кривых охлаждения и по точкам температурных остановок и температурных изгибов определить температуры фазовых переходов для исследуемых смесей.

4. На основании полученных данных построить диаграмму растворимости системы «вода — исследуемая соль».

5. Провести полный анализ диаграммы растворимости, определить смысл всех полей, линий и точек на ней, указать природу сосуществующих фаз и условную вариантность системы в каждой области, а также характеристики равновесия, при котором система находится в инвариантном состоянии.

6. Рассчитать теоретическую кривую растворимости данной соли, построить её на одном графике с экспериментальной кривой и провести сравнение полученных диаграмм растворимости.

7. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 56, 85–90.

Рекомендуемая литература: [1], с. 75–81; [2], с. 162–175; [3], с. 105–109, 123–132; [5], с. 52–58, 211–221; [6], с. 185–199, 211–229; [7], с. 400–421, 457–482; [10], с. 46–50; [12], с. 310–341; [13], с. 310–330; [14], с. 125–142; [15], с. 171–180; [16], с. 227–237; [17], с. 353–398.

Лабораторная работа № 21

Фазовые равновесия в трёхкомпонентной системе

Цель работы: ознакомление с полной и частичной растворимостью жидкостей друг в друге, определение порога нерастворимости.

Теоретическое обоснование работы

Существуют два основных метода графического изображения состава трёхкомпонентной системы — *метод Гиббса* и *метод Розебома*. Оба они основаны на использовании равностороннего треугольника, который часто называют треугольником Гиббса — Розебома (рис. 50).

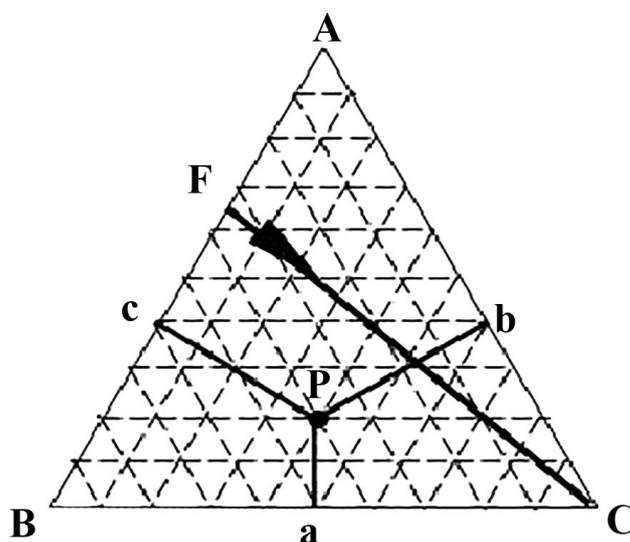


Рис. 50. Треугольник для изображения состава трёхкомпонентной системы

Вершины равностороннего треугольника отвечают содержанию в системе ста процентов (100 %) каждого из компонентов **A**, **B** и **C**, то есть соответствуют *чистым веществам*.

Состав *двухкомпонентной* системы выражается точкой на *стороне* треугольника (состав системы **A + B** — на стороне **AB**, системы **A + C** — на стороне **AC**, системы **B + C** — на стороне **BC**). При этом соотношение компонентов в системе в точке некоторого состава определяется *соотношением отрезков*, на которые данная точка делит сторону треугольника. Например, соотношение мольных (массовых либо объёмных) долей компонентов **A** и **B** в системе, соответствующей точке **F** на рис. 50, следующее:

$$x_A : x_B = BF : AF. \quad (99)$$

Состав *трёхкомпонентной* системы выражается точкой *внутри* *треугольника*, однако способы выражения состава в методах Гиббса и Розебома различаются. Рассмотрим метод Гиббса. Он основан на следующем свойстве равностороннего треугольника.

*** Сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте этого треугольника.**

Если принять, что длина всей высоты треугольника отвечает 100 мольным (массовым, объёмным) процентам, то состав тройной системы можно выразить с помощью длин вышеупомянутых перпендикуляров. При этом содержанию данного компонента будет отвечать *длина перпендикуляра*, опущенного из данной точки на сторону, противоположную вершине треугольника, соответствующей данному чистому компоненту. Например, соотношение компонентов в системе, соответствующей точке **P** на рис. 50, следующее:

$$x_A : x_B : x_C = aP : bP : cP. \quad (100)$$

Для удобства на треугольник наносится сетка из трёх групп прямых линий. Прямые каждой группы проведены перпендикулярно соответствующей высоте и делят эту высоту на определённое (в соответствии с требуемой точностью) число равных частей.

При изучении трёхкомпонентных систем используется следующее свойство равностороннего треугольника.

**** Отрезок, соединяющий вершину треугольника с точкой, лежащей на его противоположной стороне, отвечает составам системы, в которых соотношение двух компонентов остаётся неизменным.**

Например, если к системе, соответствующей точке **F**, постепенно прибавлять компонент **C**, то состав образующейся смеси будет перемещаться вдоль отрезка **FC** в направлении к точке **C** (на рис. 50 показано стрелкой). При этом соотношение компонентов **A** и **B** в данной системе изменяться не будет.

В результате выполнения данной работы необходимо построить диаграмму растворимости трёхкомпонентной системы, то есть определить область состава, в котором системе присуща полная взаимная растворимость, и определить порог нерастворимости.

Оборудование и реактивы

1. Пробирки с притёртыми пробками.
2. Градуированные пипетки.

3. Исследуемые жидкости: ацетон (А), этанол (А), бензол (В), четырёххлористый углерод (В), дистиллированная вода (С).

Порядок выполнения работы

1. Конкретная трёхкомпонентная система определяется преподавателем.

2. Для первой серии опытов в сухих пробирках приготовить в соответствии с табл. 39 ряд двухкомпонентных растворов веществ А и В (состав выражен в объёмных долях).

Таблица 39

Состав исходных смесей для первой серии опытов

| № п/п Вещество | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| А | 30 | 45 | 60 | 70 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| В | 70 | 55 | 40 | 30 | 20 | 15 | 10 | 5 | 0 |

При этом необходимо учесть, что общий объём раствора должен быть равен 5 мл. Рассчитанные объёмы веществ А и В поместить в соответствующие пробирки с помощью пипеток. Порядок приливания не важен.

3. В первую пробирку пипеткой по каплям добавлять вещество С. После каждой добавленной капли пробирку закрывать пробкой и тщательно встряхивать. Вещество С добавляют до тех пор, пока система не перестанет быть гомогенной, то есть пока при встряхивании в пробирке не начнёт появляться муть. Для того чтобы чётко увидеть даже едва заметную муть, следует смотреть на пробирку на тёмном фоне при боковом освещении.

4. Записать объём добавленного в систему вещества С (V_C).

5. Аналогично, следуя пунктам 3–4, провести опыт со всеми остальными пробирками.

6. Для второй серии опытов в сухих пробирках приготовить в соответствии с табл. 40 ряд двухкомпонентных растворов веществ А и С (состав выражен в объёмных долях).

Таблица 40

Состав исходных смесей для второй серии опытов

| № п/п Вещество | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| А | 30 | 45 | 60 | 70 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| С | 70 | 55 | 40 | 30 | 20 | 15 | 10 | 5 | 0 |

7. Провести опыт аналогично пунктам 3–5, добавляя в пробирки из пипетки по каплям вещество **В** до появления мути. Записать объёмы добавленного в пробирки вещества **В** (V_B).

Обработка результатов эксперимента

1. Для каждой системы в каждой из зафиксированных точек появления порога нерастворимости вычислить объёмную долю добавленного вещества (вещества **С** в первой серии опытов и вещества **В** во второй). При этом нет необходимости пересчитывать объёмные доли исходных веществ.

2. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 41 и 42.

Таблица 41

Обработка результатов первой серии опытов

| Номер опыта | Исходный двухкомпонентный раствор | | | | V_C , мл | φ_C , % |
|-------------|-----------------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|
| | V_A , мл | φ_A , % | V_B , мл | φ_B , % | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

Таблица 42

Обработка результатов второй серии опытов

| Номер опыта | Исходный двухкомпонентный раствор | | | | V_B , мл | φ_B , % |
|-------------|-----------------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|
| | V_A , мл | φ_A , % | V_C , мл | φ_C , % | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

3. Построить равносторонний треугольник **ABC**.

4. На сторону **AB** нанести точки, соответствующие составам исходных двухкомпонентных растворов первой серии опытов, эти точки соединить отрезками с вершиной **С**.

5. На этих отрезках отметить точки, соответствующие объёмным долям компонента **С** из данных первой таблицы (табл. 41).

6. На сторону **AC** нанести точки, соответствующие составам исходных двухкомпонентных растворов второй серии опытов, эти точки соединить отрезками с вершиной **В**.

7. На этих отрезках отметить точки, соответствующие объёмным долям компонента **В** из данных второй таблицы (табл. 42).

8. Соединить полученные точки линией и получить диаграмму растворимости.

9. Определить поведение системы в той или иной области диаграммы.

10. Сформулировать выводы.

Теоретическое задание. Докажите утверждения (*) и (**).

Номера вопросов для самоподготовки: 65–72, 85, 86, 96.

Рекомендуемая литература: [2], с. 94–108, 175–181; [3], с. 105–109, 123–132; [4], с. 126–134, 171–178, 218–222; [5], с. 52–58, 221–223; [6], с. 185–199, 229–236, 274–297; [7], с. 400–421, 482–491; [8], с. 128–139, 217–230, 284–296; [9], с. 84–116, 130–139; [12], с. 310–341; [13], с. 310–319, 325–330; [14], с. 108–131; [15], с. 168–171; [16], с. 209–211, 217–219; [17], с. 329–337, 398–412.

Лабораторная работа № 22

Изучение адсорбции на твёрдой поверхности

Цель работы: определение адсорбируемости органических кислот из раствора активированным углём, количественное определение параметров изотерм адсорбции.

Теоретическое обоснование работы. Адсорбцией называется изменение концентрации *газообразного* или *растворённого* вещества на *поверхности раздела фаз* по сравнению с концентрацией этого вещества в *объёме фазы*. Газ или растворённое вещество принято называть в этом случае *адсорбатом* (*адсорбтивом*), а жидкое или твёрдое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, — *адсорбентом*.

Количественно адсорбируемость может быть выражена с помощью нескольких величин:

а) введённой Гиббсом величины Γ , представляющей собой избыток количества вещества адсорбата в объёме поверхностного слоя адсорбента площадью 1 м^2 по сравнению с его количеством вещества в том же объёме, в случае если у межфазной границы не происходило бы изменения его концентрации; эту величину измеряют в $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$;

б) величины a , представляющей собой количество адсорбата, находящегося в объёме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента; измеряют в $\frac{\text{моль}}{\text{г}}$.

Первую величину удобно использовать при определении адсорбируемости на жидкой поверхности, а вторую — при определении адсорбируемости на твёрдой поверхности. Между этими двумя величинами существует следующее уравнение связи:

$$a = \Gamma \cdot \omega_{\text{уд}}, \quad (101)$$

где $\omega_{\text{уд}}$ — истинная удельная поверхность адсорбента, $\frac{\text{м}^2}{\text{г}}$. Её величину обычно оценивают на основе модельных представлений из опытных данных по мономолекулярной адсорбции.

Адсорбцию можно охарактеризовать:

а) зависимостью адсорбируемости (количества адсорбированного вещества) a от температуры T при постоянных равновесных давлении p или концентрации C ; графики $a = f(T)$ при $p = \text{const}$ называются *изобарами* адсорбции, а при $C = \text{const}$ — *изотикнами* адсорбции;

б) зависимость адсорбируемости a от равновесного давления p или концентрации C при постоянной температуре T ; графики $a = f(p)$ или $a = f(C)$ при $T = \text{const}$ называются *изотермами* адсорбции.

Схематично обычные изотермы адсорбции изображены на рис. 51.

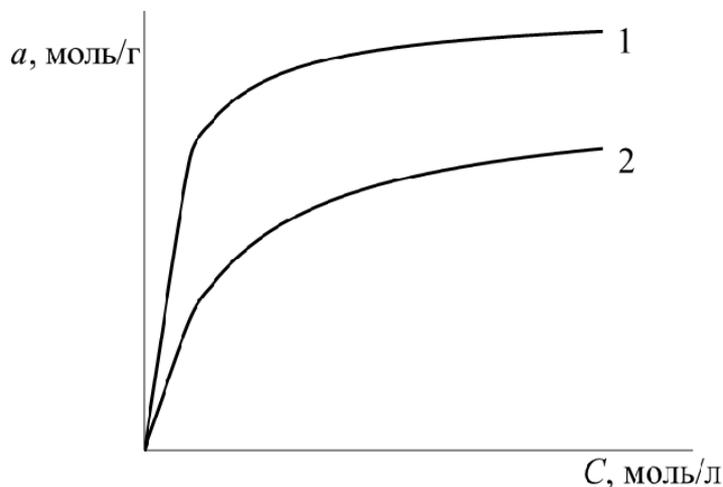


Рис. 51. Вид изотермы адсорбции: 1 — при температуре T_1 ,
2 — при температуре $T_2 < T_1$

Как можно видеть из рисунка, изотермы имеют три участка. Начальный, круто возрастающий, почти прямолинейный участок кривой показывает, что при малых концентрациях (давлениях) адсорбция практически пропорциональна этим величинам. Этот участок изотермы отвечает ещё в значительной степени свободной поверхности адсорбента и описывается аналитически уравнением изотермы адсорбции Генри

$$a = k' \cdot C_{\text{равн.}} \quad (102)$$

Почти горизонтальный участок изотермы, соответствующий большим концентрациям или давлениям, отвечает полностью насыщенной адсорбатов поверхности адсорбента. В этих условиях, если на поверхности адсорбента может образовываться лишь *мономолекулярный* слой адсорбата, количество адсорбированного вещества перестаёт зависеть от концентрации или давления. Явление насыщения поверхности адсорбата аналитически описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра

$$a = a_{\text{макс.}} \cdot \frac{k \cdot C_{\text{равн.}}}{1 + k \cdot C_{\text{равн.}}}, \quad (103)$$

где k и $a_{\text{макс.}}$ — постоянные, характерные для данных адсорбента и адсорбата. По физическому смыслу $a_{\text{макс.}}$ — количество вещества

адсорбата, адсорбированного единицей массы адсорбента при полном заполнении всех активных центров поверхности последнего. При очень низких концентрациях, когда $k \cdot C_{\text{равн.}} \ll 1$, уравнение Ленгмюра преобразуется к виду уравнения Генри.

Для нахождения констант в уравнении Ленгмюра его преобразуют в уравнение прямой линии в координатах $\frac{C_{\text{равн.}}}{a} = f(C_{\text{равн.}})$:

$$\frac{C_{\text{равн.}}}{a} = \frac{1}{a_{\text{макс.}}} \cdot C_{\text{равн.}} + \frac{1}{a_{\text{макс.}} \cdot k}, \quad (104)$$

Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности, и лучше всего описывается эмпирическим уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха:

$$a = \beta \cdot C_{\text{равн.}}^{\frac{1}{n}}. \quad (105)$$

Константа β представляет собой величину адсорбции при единичной равновесной концентрации адсорбата. Показатель $\frac{1}{n}$ является правильной дробью и характеризует степень приближения изотермы к прямой линии. Эта величина для данных адсорбата и адсорбента является константой. Она принимает значения в диапазоне 0,2–1 для адсорбции из газовой фазы и в диапазоне 0,1–0,5 для адсорбции из растворов. По существу величина $\frac{1}{n}$ не является константой и сама должна зависеть от концентрации (давления), принимая значение $\frac{1}{n} = 1$ при малых степенях заполнения поверхности (прямолинейный участок) и стремясь к значению $\frac{1}{n} \rightarrow 0$ в области насыщения. Поэтому уравнение Фрейндлиха пригодно только для средних значений концентраций (давлений).

Для нахождения значений констант в уравнении Фрейндлиха его необходимо прологарифмировать:

$$\lg a = \lg \beta + \frac{1}{n} \cdot \lg C_{\text{равн.}}. \quad (106)$$

Это уравнения прямой линии в координатах $\lg a = f(\lg C_{\text{равн.}})$.

Оборудование и реактивы

1. Органическая кислота (уксусная, щавелевая, лимонная, винная, салициловая или др.), 2 М раствор.
2. Уголь активированный.
3. Встряхиватель.
4. NaOH, 0,1 М раствор.
5. Колбы конические и круглодонные, 250 мл.
6. Бюретки, 25 мл.
7. Фенолфталеин, 0,1 %-й водно-спиртовой раствор.

Порядок выполнения работы

1. Из исходного 2 М раствора органической кислоты (по указанию преподавателя) в шести круглодонных колбах приготовить рабочие растворы по схеме согласно табл. 43.

Таблица 43

Приготовление рабочих растворов

| № п/п | V (2 М кислоты), мл | V (H ₂ O), мл | Общий объём раствора, мл | Приближённая концентрация кислоты, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ |
|-------|-----------------------|----------------------------|--------------------------|---|
| 1 | 1 | 149 | 150 | 0,012 |
| 2 | 2 | 148 | 150 | 0,025 |
| 3 | 4 | 146 | 150 | 0,05 |
| 4 | 6 | 114 | 120 | 0,1 |
| 5 | 11 | 99 | 110 | 0,2 |
| 6 | 22 | 88 | 110 | 0,4 |

2. Для того чтобы узнать точную концентрацию рабочих растворов, из каждой колбы отобрать по две аликвоты по схеме, приведённой в табл. 44. Отобранные пробы титровать 0,1 М раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина. Результаты занести в табл. 44.

Таблица 44

Установка точной концентрации рабочих растворов

| № п/п | Объём аликвот, мл | Объём титранта, мл | | | Точная концентрация кислоты C_0 , $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ |
|-------|-------------------|--------------------|-------|-----------|--|
| | | V_1 | V_2 | \bar{V} | |
| 1 | 2 · 25 | | | | |
| 2 | 2 · 25 | | | | |
| 3 | 2 · 25 | | | | |
| 4 | 2 · 10 | | | | |
| 5 | 2 · 5 | | | | |
| 6 | 2 · 5 | | | | |

3. Из двух результатов найти среднее значение и вычислить по закону эквивалентов точную концентрацию рабочих растворов кислоты. В случае если расхождение между приблизительной и точной концентрациями какого-либо рабочего раствора превышает 20 %, приготовить раствор повторно.

4. В каждой из шести колб после отбора проб останется по 100 мл рабочего раствора. В каждую из колб добавить навеску активированного угля (1–3 г, по указанию преподавателя), взвешенную на электронных весах с точностью $\pm 0,01$ г.

5. Колбы закрыть пробками, поместить их во встряхиватель и производить их встряхивание в течение 15 мин. По окончании встряхивания колбы извлечь из встряхивателя и оставить в покое на 10 мин.

6. Содержимое колб отфильтровать сначала через вату, а потом через фильтровальную бумагу.

7. Из фильтратов отобрать по *три* аликвоты в тех же количествах, что и из рабочих растворов, и аналогично пункту 2 определить в них концентрацию кислоты при адсорбционном равновесии.

Обработка результатов эксперимента

1. По данным опытов для *каждого* раствора рассчитать количество кислоты, адсорбированной 1 г угля (a , моль/г):

$$a = \frac{V \cdot (C_0 - C_{\text{равн.}})}{m}, \quad (107)$$

где C_0 и $C_{\text{равн.}}$ — исходная и равновесная концентрации уксусной кислоты соответственно, моль/л; V — объём раствора, в котором проводился процесс адсорбции, л; m — масса навески угля, г.

2. Результаты расчётов занести в табл. 45.

Таблица 45

Результаты расчётов адсорбционного равновесия

| № п/п | m , г | C_0 , моль/л | $C_{\text{равн.}}$, моль/л | a , моль/г | $\frac{C_{\text{равн.}}}{a}$, г/л | $\lg a$ | $\lg C_{\text{равн.}}$ |
|-------|---------|----------------|-----------------------------|--------------|------------------------------------|---------|------------------------|
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |

3. Построить графики линейных зависимостей $a = f(C_{\text{равн.}})$ (для начального линейного участка), $\frac{C_{\text{равн.}}}{a} = f(C_{\text{равн.}})$ и $\lg a = f(\lg C_{\text{равн.}})$.

Полученные зависимости обработать с помощью метода наименьших квадратов и по коэффициентам уравнений регрессии найти значения констант в уравнениях изотерм адсорбции Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха.

4. Используя полученные эмпирические уравнения на одном координатном пространстве в координатах $a = f(C_{\text{равн.}})$ построить графики изотерм адсорбции Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха. На этот же график нанести экспериментальные точки.

5. Сформулировать выводы.

Номера вопросов для самоподготовки: 97–106.

Рекомендуемая литература: [3], с. 158–165; [4], с. 281–289; [5], с. 235–250; [14], с. 291–309; [17], с. 412–434, 496–510.

Приложения

1. Аналитические и графические методы обработки экспериментальных данных

Цель большинства экспериментальных исследований физико-химических систем и процессов состоит в измерении их количественных характеристик. Любое количественное измерение может быть произведено с определённой точностью, то есть содержит некоторую погрешность.

Разность между истинным значением величины μ и результатом её измерения x_i называется *абсолютной погрешностью измерения величины* Δx_i :

$$\Delta x_i = \mu - x_i. \quad (108)$$

Величина

$$\delta x_i = \frac{|\Delta x_i|}{\mu} = \frac{|\mu - x_i|}{\mu} \quad (109)$$

называется *относительной погрешностью* и может быть выражена в долях единицы или процентах.

По своей природе погрешности делятся на систематические и случайные. *Систематическая погрешность* ($\Delta x_{\text{сист.}}$) обусловлена несовершенством как прибора, так и экспериментатора, а её величина остаётся постоянной в серии повторных измерений. *Случайная погрешность* ($\Delta x_{\text{случ.}}$) вызывается тем, что строгого постоянства всех условий опыта при проведении повторных измерений обеспечить не удаётся, а изменение внешних условий влияет на объект исследования, прибор и самого исследователя. При повторных измерениях величина случайной погрешности колеблется. Величина, характеризующая степень отклонения результатов отдельных измерений от их среднего значения, называется *доверительным интервалом*.

Корректное представление результатов прямых измерений подразумевает указание не только собственно значения измеренной величины, но и её доверительного интервала.

На современном этапе развития физической химии всё большую роль играют исследования, выполненные с высокой точностью на прецизионной аппаратуре. Использование чувствительных приборов уменьшает величину систематической погрешности, однако случайная погрешность при этом заметно возрастает. Именно по-

этому, чтобы рассчитать значение случайной погрешности, возникает необходимость проведения многократных измерений.

Результаты параллельных измерений следует обрабатывать, пользуясь методами математической статистики, разработанными для малого числа определений. В стандартных ситуациях делать это нужно по следующей схеме.

1. Определить и исключить грубые погрешности (промахи).

2. Найти среднее арифметическое значение измеренной величины

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i, \quad (110)$$

где x_i — результат единичного измерения; n — число измерений.

Следует обратить внимание на то, чтобы точность записи среднего значения была не ниже точности каждого из параллельных измерений. Если результаты параллельных измерений очень близки, рекомендуется записать дополнительную значащую цифру.

3. Определить *дисперсию* (степень разбросанности) данных выборки

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2. \quad (111)$$

4. Определить *стандартное (среднеквадратичное) отклонение* среднего значения от истинного

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{S_x^2}{n}}. \quad (112)$$

Значения дисперсии и стандартного отклонения также лучше записывать с дополнительной значащей цифрой.

5. Рассчитать доверительный интервал

$$\Delta x_{\text{случ.}} = t_{P,f} \cdot S_{\bar{x}}, \quad (113)$$

где $t_{P,f}$ — соответствующий *коэффициент Стьюдента*. Его значение зависит от числа *степеней свободы* системы f и *доверительной вероятности* P . Число степеней свободы определяет число независимых переменных в системе и связано с объёмом выборки

$$f = n - 1, \quad (114)$$

а доверительная вероятность показывает вероятность того, что результат любого единичного измерения окажется внутри доверительного интервала, и задаётся заранее. Обычно принимается, что $P = 0,95$.

Значения коэффициентов Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и различных чисел степеней свободы приведены в табл. 46.

Таблица 46

Значения коэффициентов Стьюдента $t_{0,95,f}$

| f | $t_{0,95,f}$ | f | $t_{0,95,f}$ | f | $t_{0,95,f}$ |
|-----|--------------|-----|--------------|----------|--------------|
| 1 | 12,7 | 6 | 2,45 | 11 | 2,20 |
| 2 | 4,30 | 7 | 2,36 | 12 | 2,18 |
| 3 | 3,18 | 8 | 2,31 | 13 | 2,16 |
| 4 | 2,78 | 9 | 2,26 | 14 | 2,14 |
| 5 | 2,57 | 10 | 2,23 | ∞ | 1,96 |

6. Записать результат измерения в виде

$$x = (\bar{x} \pm \Delta x_{\text{случ.}}). \quad (115)$$

При этом нужно обратить внимание на число значащих цифр в записи. Точность доверительного интервала определяется только его *первой* значащей цифрой, поэтому и среднее значение округляется в соответствии с этой точностью. Например, если среднее значение измеренной величины 23,464, а рассчитанное значение доверительного интервала 0,831 (первая значащая цифра — *десятые доли*), то для корректной записи результатов измерения нужно округлить полученные значения до десятых долей (23,464 → 23,5; 0,831 → 0,8) и записать конечный результат в виде $x = (23,5 \pm 0,8)$. Если среднее значение и доверительный интервал записаны в стандартном виде (то есть имеют мантиссу и порядок числа), то при записи результата этот порядок выносится за скобки как множитель, например $x = (18 \pm 3) \cdot 10^{-7}$. Кроме того, при записи значения измеряемой величины необходимо указать *размерность* этой величины.

При обработке результатов экспериментов в таблицы заносятся не только прямые (непосредственно измеренные) экспериментальные данные, но и косвенные (рассчитанные). Число значащих цифр прямых данных определяется *классом точности* прибора, а число значащих цифр косвенных данных *не может превышать* числа значащих цифр прямых данных.

Чтобы рассчитать доверительный интервал *косвенно* определённой величины, необходимо знать значения и доверительные интервалы всех величин, исходя из которых эта косвенная величина была рассчитана. Например, если известны величины $\bar{x} \pm \Delta x$ и $\bar{y} \pm \Delta y$, и нужно найти доверительный интервал величины $z = f(x, y)$, то формула для его расчёта будет следующей:

$$\Delta z = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2} \quad (116)$$

или

$$\Delta z = \pm \bar{z} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial \ln z}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln z}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2}, \quad (117)$$

где $\bar{z} = f(\bar{x}, \bar{y})$ — среднее значение функции.

Вид выражения для Δz определяется видом функции $z = f(x, y)$ из соображений удобства. Формула (116) используется, если функция имеет вид суммы или разности аргументов, а формула (117) — если она имеет вид произведения аргументов или содержит возведение в степень.

Если какие-то величины представлены в стандартном виде и имеют приблизительно одинаковый порядок (10^x), то в таблицу вносятся только их мантиссы, а в «шапке» таблицы указывается множитель, равный 10^{-x} . Пример неправильного и правильного внесения таких величин в таблицу приведён ниже.

**Внесение в таблицу величин,
представленных в стандартном виде**

| Неправильно | | Правильно | |
|-------------|-------------------|-----------|----------------|
| Опыт | x | Опыт | $x \cdot 10^4$ |
| 1 | $4,61 \cdot 10^4$ | 1 | 4,61 |
| 2 | $9,02 \cdot 10^4$ | 2 | 9,02 |
| 3 | $2,73 \cdot 10^5$ | 3 | 27,3 |

Кроме того, в «шапке» таблицы должны быть обязательно указаны *размерности* всех приведённых величин.

При исследовании каких-либо зависимостей результаты таких исследований удобно представлять графически. Графическое изображение экспериментальных и расчётных данных облегчает сравнение величин, позволяет легко обнаружить наличие характерных точек (экстремумов, точек перегиба), определить наибольшую и наименьшую скорость изменения величин и другие важные свойства, характеризующие изучаемое явление. С помощью графиков можно производить численное дифференцирование и интегрирование зависимостей, аналитический вид которых неизвестен.

При построении графиков необходимо соблюдать ряд основных требований и правил.

1. Графики бывают *количественные* и *демонстрационные*. Демонстрационные графики служат для описания каких-либо зависимостей на качественном уровне и для их наглядного отображения. При построении таких графиков можно воспользоваться компьютерными графическими программами. Количественные графики несут аналитическую информацию и используются для расчёта тех или иных параметров. Количественный график, который будет использоваться для дальнейших вычислений, должен быть построен *на миллиметровой бумаге* при помощи простого карандаша.

2. Аргумент и функция выбираются в соответствии с особенностями и задачами эксперимента.

3. Необходимо стремиться к полному использованию площади координатного пространства при построении графика. В связи с этим точка пересечения осей может иметь *любые* координаты, а не обязательно находиться в начале координат. Шкала для каждой переменной должна охватывать лишь тот интервал, в который укладывается *вся* совокупность значений, которые принимает данная переменная. Кроме того, сам график должен находиться преимущественно в *первой координатной четверти* координатного пространства.

4. График должен быть построен таким образом, чтобы координаты любой его точки могли быть определены легко и быстро. Важно при этом правильно выбрать величину *единичного отрезка* на осях координат. Неправильно выбранный масштаб графика значительно затрудняет определение координат характерных точек зависимости при интерполяции, а также выполнение других процедур, таких как экстраполяция или дифференцирование. Кроме того, сам график необходимо чертить как можно более тонкими линиями.

5. На каждой из координатных осей необходимо указать название и *обозначение* откладываемой на ней величины, а также её *единицы измерения*. Кроме того, координатную ось необходимо отградуировать (нанести на неё значения величины с промежутком, равным единичному отрезку). Если значение единичного отрезка представлено в стандартном виде, то на координатной оси указываются только мантиссы значений, а в обозначение откладываемой величины вносится множитель, равный 10^{-x} (так же, как и при оформлении таблиц). Технической ошибкой является нанесение единиц измерения на координатную ось рядом со значениями величин. Размерность величин должна быть указана рядом с названием и обозначением откладываемой по оси величины. Все подписи на осях должны легко читаться и не затруднять восприятие самого графика.

6. При построении графиков необходимо учитывать точности экспериментальных и расчётных данных. Это достигается рациональным выбором размеров и масштаба графика, а также способом нанесения на него числовых значений исследуемых величин.

7. Кривая линия, проводимая через экспериментальные точки, должна быть плавной. Она не обязательно должна проходить через каждую точку, но должна быть максимально близкой к ним. Кривая не должна иметь необъяснимых разрывов, самопересечений и других особенностей. Если проводимая кривая не проходит непосредственно через экспериментальные точки, а проводится близко к ним, то на графике нужно отобразить как экспериментальные точки (не соединяя их между собой линией), так и конечную кривую.

При обработке экспериментальных данных широко используются графические методы расчётов. Наиболее часто встречается задача по нахождению значения аргумента или функции в точке, в которой они непосредственно опытным путём не измерялись. Если значение аргумента или функции этой точки лежит внутри изучаемого интервала, то такая операция называется *графической интерполяцией*. Если же нужное значение находится вне изучаемого интервала, то необходимо провести операцию *графической экстраполяции* — гипотетического продолжения зависимости за пределы этого интервала.

Важное место среди графических методов расчёта занимает проверка применимости теоретических уравнений и вычисление входящих в них констант. Наиболее простой и распространённый способ решения этой задачи состоит в линеаризации теоретических уравнений и последующей проверке того, следуют ли полученные результаты линейной зависимости. Для того чтобы выполнить такую проверку и определить значения констант в уравнении прямой линии ($y = a \cdot x + b$ или $y = k \cdot x$), следует воспользоваться методом наименьших квадратов (МНК). Этот метод позволяет провести прямую линию так, чтобы сумма квадратов отклонений ординат экспериментальных точек от значений, вычисленных по уравнению этой прямой, была минимальной. Порядок вычислений по МНК должен быть следующим.

1. Для каждой из экспериментальных точек записать пару значений $(x_i; y_i)$.

2. Вычислить значения постоянных a и b в уравнении $y = a \cdot x + b$:

$$a = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n (x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}; \quad (118)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (119)$$

где n — число экспериментальных точек.

3. Рассчитать среднее арифметическое значение аргументов экспериментальных точек (\bar{x}) по формуле (110).

4. Для каждой из экспериментальных точек рассчитать отклонение значения ординаты точки, расположенной на прямой от ординаты экспериментальной точки ($a \cdot x_i + b - y_i$).

5. Рассчитать стандартное отклонение средних значений y_i

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a \cdot x_i + b - y_i)^2}{f}}, \quad (120)$$

где f — число степеней свободы системы, которое в данном случае определяется как

$$f = n - 2. \quad (121)$$

6. Рассчитать стандартные отклонения констант a и b

$$S_a = \frac{S_y}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}; \quad (122)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{(S_y)^2}{n} + (\bar{x} \cdot S_a)^2}. \quad (123)$$

7. Вычислить доверительные интервалы для констант a и b . Значения коэффициентов Стьюдента взять в табл. 46.

$$\Delta a = S_a \cdot t_{P,f}, \quad (124)$$

$$\Delta b = S_b \cdot t_{P,f}. \quad (125)$$

8. Проверить значимость коэффициента b . Если $\Delta b < |b|$, то перейти сразу к пункту 13. Если же $\Delta b \geq |b|$, то коэффициент b считается статистически незначимым, и уравнение прямой линии преобразуется к виду $y = k \cdot x$.

9. Вычислить значение постоянной k в уравнении $y = k \cdot x$:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i)}{\sum_{i=1}^n (x_i^2)}. \quad (126)$$

10. Рассчитать стандартное отклонение средних значений y_i :

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (k \cdot x_i - y_i)^2}{f}}, \quad (127)$$

где f — число степеней свободы системы, которое в данном случае определяется как

$$f = n - 1. \quad (128)$$

11. Рассчитать стандартное отклонение константы k :

$$S_k = \frac{S_y}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i^2)}}. \quad (129)$$

12. Вычислить доверительные интервалы для константы k . Значения коэффициентов Стьюдента взять в табл. 46.

$$\Delta k = S_k \cdot t_{P,f}. \quad (130)$$

13. Вычислить коэффициент достоверности аппроксимации (R^2) — число, показывающее то, насколько исходная функциональная зависимость корректно аппроксимируется полученной прямой линией.

Для прямой линии, характеризуемой уравнением $y = a \cdot x + b$,

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (a \cdot x_i + b - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)}. \quad (131)$$

Для прямой линии, характеризуемой уравнением $y = k \cdot x$,

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (k \cdot x_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n y_i^2}. \quad (132)$$

Этот коэффициент может принимать значения $0 < R^2 \leq 1$, причём значение $R^2 = 1$ говорит о полном совпадении полученной прямой и исходной функции.

14. Записать конечный результат аппроксимации в виде

$$y = (a \pm \Delta a) \cdot x + (b \pm \Delta b), \quad R^2 = \dots$$

$$\text{или } y = (k \pm \Delta k) \cdot x, \quad R^2 = \dots$$

При этом записывать величины констант a и b или константы k с погрешностями нужно по правилам, изложенным выше.

15. Построить график, на который нанести экспериментальные точки, использовавшиеся для расчётов по МНК (не соединяя их между собой), и полученную прямую.

Для расчётов по МНК можно использовать различные компьютерные программы, например *Microsoft Excel*. Порядок расчётов с использованием этой программы должен быть следующим:

1. Внести в ячейки электронной таблицы *Microsoft Excel* значения абсцисс и ординат экспериментальных точек. Значения абсцисс поместить в столбец **A**, значения ординат — в столбец **B** листа. Значения должны быть введены в виде единого массива данных, без разрывов.

2. Далее для различных версий программы алгоритм действий различается.

A. Для версии *Microsoft Excel 2003* или более ранней. В меню «Сервис» выбрать пункт «Анализ данных». Если в меню «Сервис» не отображается такой пункт, то необходимо предварительно установить соответствующую надстройку. Для этого нужно в меню «Сервис» выбрать пункт «Надстройки». В открывшемся окне в списке «Доступные надстройки» необходимо установить флажок около надстройки «Пакет анализа» и нажать на кнопку «ОК». После этого надстройка, содержащая пакет анализа, будет установлена и запущена, и в меню «Сервис» появится пункт «Анализ данных».

Б. Для версии *Microsoft Excel 2007* или более поздней. В меню «Данные» в закладке «Анализ» выбрать пункт «Анализ данных». Если в меню «Данные» не отображается такой пункт, то необходимо предварительно установить соответствующую надстройку. Для этого нужно в меню «Файл» выбрать пункт «Параметры». В левой части открывшегося окна выбрать пункт меню «Надстройки», затем в правой нижней части окна в строке «Управление» выбрать пункт «Надстройки Excel» и нажать на кнопку «Перейти...». В открывшемся окне в списке «Доступные надстройки» необходимо уста-

новить флажок около надстройки «*Пакет анализа*» и нажать на кнопку «*ОК*». После этого надстройка, содержащая пакет анализа, будет установлена и запущена, и в меню «*Данные*» появится пункт «*Анализ данных*».

3. В открывшемся окне в списке «*Инструменты анализа*» выбрать пункт «*Регрессия*» и нажать на кнопку «*ОК*».

4. В открывшемся окне необходимо ввести исходные данные. В графу «*Входной интервал X*» заносится массив данных, содержащий абсциссы точек (столбец **A**), в графу «*Входной интервал Y*» — массив данных, содержащий ординаты (столбец **B**). Для того чтобы ввести данные в графу, необходимо установить в эту графу курсор мыши, а затем выделить на листе нужный массив данных. Кроме того, нужно поставить флажок около пункта «*Уровень надёжности*», и в графе справа поставить значение доверительной вероятности в процентах (по умолчанию там указано значение $P = 95\%$). Если заведомо известно, что прямая линия описывается уравнением $y = k \cdot x$, а не $y = a \cdot x + b$, то нужно поставить флажок около пункта «*Константа — ноль*». В списке «*Параметры вывода*» нужно выбрать пункт «*Новый рабочий лист*». После этого нужно нажать на кнопку «*ОК*».

5. Программа автоматически создаст новый лист и вынесет на него результаты расчётов. Информация о коэффициенте a (или k) будет выведена в ряду **18** (рядом с подсказкой «*Переменная X1*»). Нужно получить значение a (или k) в ячейке **B18**, а значение S_a (или S_k) — в ячейке **C18**. Информация о коэффициенте b (если не был поставлен флажок около пункта «*Константа — ноль*») будет выведена в ряду **17** (рядом с подсказкой «*Y-пересечение*»). Значение b находится в ячейке **B17**, S_b — в ячейке **C17**. Значение коэффициента R^2 нужно получить в ячейке **B5**, рядом с подсказкой «*R-квадрат*».

6. Чтобы построить график, нужно вернуться на лист с исходными данными, выделить весь массив данных (как абсциссы, так и ординаты) и действовать далее.

А. Для версии Microsoft Excel 2003 или более ранней. В меню «*Вставка*» выбрать пункт «*Диаграмма*». В открывшемся окне слева в списке «*Тип*» выбрать пункт «*Точечная*», затем справа в списке «*Вид*» выбрать самый верхний рисунок (маркеры значений без соединения их между собой линиями). Нажать кнопку «*Готово*».

Б. Для версии Microsoft Excel 2003 или более поздней. В меню «*Вставка*» во вкладке «*Диаграммы*» выбрать пункт «*Точечная*»

и в открывшемся списке нажать на верхний левый рисунок (маркеры значений без соединения их между собой линиями).

7. Оформить график в соответствии с требованиями и правилами (убрать легенду, серый фон и линии сетки, при необходимости изменить размеры графика, единичные отрезки и диапазоны значений по осям координат, добавить на оси обозначения откладываемых по ним величин и их размерность, при необходимости изменить форму и размер маркеров).

8. Наведя указатель мыши *точно* на одну из экспериментальных точек, открыть контекстное меню (нажав правую кнопку мыши). В появившемся меню выбрать пункт «Добавить линию тренда». Если в контекстном меню такой пункт отсутствует, повторить указанное действие.

9. В появившемся окне выбрать пункт «Линейная», нажать кнопку «ОК». Прямая линия будет добавлена на график автоматически.

Иногда необходимо произвести дифференцирование функции, аналитический вид которой неизвестен. В этом случае приходится использовать методы численного дифференцирования. Они основаны на аппроксимации исследуемой функции некоторым полиномом и на последующем дифференцировании этого полинома. Значение производной функции в некоторой точке вычисляется исходя из значений нескольких точек функции, расположенных в окрестности этой точки.

Если имеется некоторая точка x_i , значение функции в которой равно y_i , а также известны значения функции в соседних точках $(x_{i+1}; y_{i+1})$, $(x_{i+2}; y_{i+2})$ и т. п., то значение производной функции в точке x_i вычисляется по формуле

$$y'_i = \frac{(y_{i+3} - 9 \cdot y_{i+2} + 45 \cdot y_{i+1} - 45 \cdot y_{i-1} + 9 \cdot y_{i-2} - y_{i-3})}{60 \cdot (x_{i+1} - x_i)}, \quad (133)$$

причём величина $x_{i+1} - x_i$ (шаг, с которым вычислена функция) должна быть постоянной.

Теоретическое задание

1. Имеется некоторая выборка. Обнаружить и исключить грубые промахи, если они есть, провести статистическую обработку результатов, определить среднее значение и доверительный интервал:

| Вариант | Значения определяемой величины |
|---------|--|
| 1 | 0,50; 0,48; 0,50; 0,53; 0,55; 0,52; 0,49; 0,47; 0,50; 0,48; 0,51 |
| 2 | 25; 30; 27; 33; 29; 34; 31; 26; 28; 30; 32; 27; 29 |
| 3 | 2,33; 2,33; 2,32; 2,34; 2,35; 2,36; 2,33; 2,30; 2,31; 2,33 |
| 4 | 95,1; 94,7; 95,2; 95,1; 94,8; 95,0; 94,9; 95,4; 95,2; 95,0 |
| 5 | 1,1; 1,2; 1,1; 1,6; 1,7; 1,4; 1,8; 1,3; 1,5; 1,5; 1,6 |
| 6 | 2,0; 2,0; 2,1; 2,2; 1,8; 2,0; 2,4 |
| 7 | 0,007; 0,007; 0,008; 0,010; 0,011; 0,005; 0,008; 0,009; 0,006 |
| 8 | 83,16; 83,58; 83,74; 84,31; 82,95; 83,44; 83,63; 83,07; 83,38 |
| 9 | 1123; 1135; 1128; 1130; 1119; 1127; 1132; 1134; 1126; 1121 |
| 10 | 3; 5; 7; 2; 4; 5; 4; 3; 2; 6; 5; 3; 4; 3; 5 |
| 11 | 16,8; 16,6; 17,4; 16,8; 17,2; 16,9; 18,0; 17,3; 17,2; 16,9; 17,5; 17,1 |
| 12 | 565; 570; 571; 568; 565; 566; 569; 572; 574 |
| 13 | 43,10; 43,15; 43,10; 43,25; 43,15; 43,15; 43,20; 43,10; 43,15 |
| 14 | 8,6; 8,8; 8,4; 8,7; 8,2; 8,5; 8,6; 8,3; 8,8; 8,9; 9,1 |
| 15 | 12; 13; 12; 11; 12; 13; 12; 13; 12; 14; 11; 13; 13; 12 |
| 16 | 3,355; 3,427; 3,381; 3,399; 3,410; 3,358; 3,371; 3,392; 3,418 |
| 17 | 99,95; 99,89; 99,88; 99,96; 99,99; 99,93; 99,90; 100,00; 99,91 |
| 18 | 51; 68; 74; 43; 56; 61; 50; 48; 70; 59; 62; 41; 72; 56; 58 |
| 19 | 0,34; 0,35; 0,37; 0,35; 0,33; 0,34; 0,35; 0,37; 0,36 |
| 20 | 2,0; 1,9; 2,2; 2,5; 1,6; 1,4; 2,4; 2,0; 1,8; 2,3; 2,0; 1,9; 1,6; 2,4 |

2. Имеется две величины x и y , измеренные напрямую, и третья величина z , являющаяся функцией двух первых. Определить значение этой величины и её доверительный интервал:

| Вариант | Измеренные величины | | Функция $z = f(x, y)$ |
|---------|------------------------|------------------------|--|
| | $\bar{x} \pm \Delta x$ | $\bar{y} \pm \Delta y$ | |
| 1 | $2,0 \pm 0,1$ | $8,0 \pm 0,3$ | $x^3 \cdot \sqrt{y} + \frac{y}{\sqrt{x}}$ |
| 2 | $3,5 \pm 0,6$ | 19 ± 2 | $x \cdot y - e^{2x \cdot y}$ |
| 3 | $0,05 \pm 0,01$ | 300 ± 30 | $\frac{x+2}{\ln y} + \frac{2y-3}{\log_5 x}$ |
| 4 | 8 ± 2 | 57 ± 2 | $\lg(x \cdot y) - 3^{x+y}$ |
| 5 | $1,5 \pm 0,7$ | $3,88 \pm 0,09$ | $3 \sin x - 8 \cos y$ |
| 6 | $3,52 \pm 0,03$ | 148 ± 1 | $8x + \frac{\sqrt[3]{x}}{2} - \frac{17}{y^4}$ |
| 7 | $0,4 \pm 0,1$ | 5 ± 2 | $\frac{\operatorname{tg}(\pi \cdot x)}{\operatorname{arctg}(10y)}$ |
| 8 | 3000 ± 100 | 2 ± 1 | $\frac{5x}{6x^2 + 4y} + \frac{\sqrt[6]{y^7}}{9}$ |

| Вариант | Измеренные величины | | Функция $z = f(x, y)$ |
|---------|------------------------|------------------------|---|
| | $\bar{x} \pm \Delta x$ | $\bar{y} \pm \Delta y$ | |
| 9 | $2,5 \pm 0,3$ | 956 ± 7 | $\frac{x}{2 \sin x} + \frac{y}{3 \cos y}$ |
| 10 | $6,7 \pm 0,2$ | $2,13 \pm 0,06$ | $\log_3 \left(\frac{x}{3y} \right) + \log_5 \left(\frac{11y}{5x} \right)$ |
| 11 | 13 ± 4 | $4,44 \pm 0,01$ | $x^{3,4} \cdot y^{-2,5} + x^{-4,1} \cdot y^{1,72}$ |
| 12 | $0,97 \pm 0,01$ | 5565 ± 9 | $e^{5\sqrt{x}} \cdot 6^{\ln y}$ |
| 13 | 25 ± 2 | $32,7 \pm 0,2$ | $\sin^2 \left(\frac{x}{5} \right) + \cos^3(4y)$ |
| 14 | $320,1 \pm 0,9$ | $2,8 \pm 0,3$ | $2\sqrt{\frac{y}{x}} - 4^{\frac{x}{y}}$ |
| 15 | $4,4 \pm 0,8$ | $9,6 \pm 0,4$ | $\sin(x^y) \cdot \lg(y^x)$ |
| 16 | $43,56 \pm 0,01$ | 1000 ± 20 | $\operatorname{tg}(\ln x - \lg y)$ |
| 17 | 782 ± 8 | 2463 ± 6 | $\frac{4 \operatorname{arctg}(x+y)}{5 \operatorname{arctg}(y-x)}$ |
| 18 | $0,65 \pm 0,03$ | 30 ± 5 | $8^{x^2-y} + \frac{6}{x+y^{0,4}}$ |
| 19 | $9,1 \pm 0,4$ | $0,82 \pm 0,05$ | $2x^{3y} - 4 \log_{15y} 6x$ |
| 20 | $3,00 \pm 0,01$ | 999 ± 2 | $\sqrt[x]{\frac{y}{2\sqrt{y}}}$ |

3. Имеется функциональная зависимость $y = f(x)$. Известны значения аргумента и соответствующие им значения функции. Провести аппроксимацию этой зависимости методом наименьших квадратов:

| Вариант 1 | | Вариант 2 | | Вариант 3 | | Вариант 4 | | Вариант 5 | |
|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|-----------|------|
| x | y |
| 1 | 10 | 0 | -9 | 1 | 1 | -2 | 15 | 150 | 5196 |
| 2 | 14 | 3 | -1 | 3 | 4 | -1 | 14 | 155 | 5372 |
| 3 | 16 | 6 | 5 | 5 | 7 | 0 | 18 | 160 | 5564 |
| 4 | 20 | 9 | 10 | 7 | 9 | 1 | 24 | 165 | 5739 |
| 5 | 27 | 12 | 17 | 9 | 5 | 2 | 30 | 170 | 5902 |
| 6 | 32 | 15 | 25 | 11 | 8 | 3 | 33 | 175 | 6075 |
| 7 | 34 | 18 | 27 | 13 | 15 | 4 | 38 | 180 | 6256 |
| 8 | 36 | 21 | 34 | 15 | 17 | 5 | 38 | 185 | 6410 |
| 9 | 42 | 24 | 40 | 17 | 19 | 6 | 41 | 190 | 6613 |
| 10 | 45 | 27 | 47 | 19 | 16 | 7 | 45 | 195 | 6777 |

| Вариант 6 | | Вариант 7 | | Вариант 8 | | Вариант 9 | | Вариант 10 | |
|------------|-------|------------|------|------------|-------|------------|-------|------------|-----|
| x | y | x | y | x | y | x | y | x | y |
| 7 | 39 | 0 | 5 | 4 | 19 | -11 | 23 | 3 | 1 |
| 14 | 92 | 2 | 25 | 7 | 51 | -10 | 26 | 8 | -12 |
| 21 | 146 | 4 | 45 | 10 | 75 | -9 | 23 | 13 | -22 |
| 28 | 185 | 6 | 64 | 13 | 102 | -8 | 14 | 18 | -33 |
| 35 | 237 | 8 | 86 | 16 | 128 | -7 | 17 | 23 | -40 |
| 42 | 289 | 10 | 105 | 19 | 159 | -6 | 11 | 28 | -50 |
| 49 | 329 | 12 | 124 | 22 | 182 | -5 | 9 | 33 | -61 |
| 56 | 378 | 14 | 146 | 25 | 209 | -4 | 13 | 38 | -73 |
| 63 | 436 | 16 | 166 | 28 | 236 | -3 | 6 | 43 | -83 |
| 70 | 483 | 18 | 184 | 31 | 265 | -2 | 14 | 48 | -89 |
| Вариант 11 | | Вариант 12 | | Вариант 13 | | Вариант 14 | | Вариант 15 | |
| x | y | x | y | x | y | x | y | x | y |
| 1 | 0 | 100 | -724 | 2 | -5 | 3 | 14 | 0 | 5 |
| 2 | -3 | 99 | -706 | 4 | 38 | 2 | 2 | 1 | 8 |
| 3 | -2 | 98 | -680 | 6 | 88 | 1 | 11 | 2 | 7 |
| 4 | -4 | 97 | -709 | 8 | 116 | 0 | -1 | 3 | 12 |
| 5 | -5 | 96 | -703 | 10 | 164 | -1 | -1 | 4 | 14 |
| 6 | -5 | 95 | -675 | 12 | 196 | -2 | 3 | 5 | 18 |
| 7 | -7 | 94 | -679 | 14 | 247 | -3 | -5 | 6 | 21 |
| 8 | -9 | 93 | -666 | 16 | 278 | -4 | -8 | 7 | 21 |
| 9 | -9 | 92 | -633 | 18 | 329 | -5 | 1 | 8 | 26 |
| 10 | -11 | 91 | -628 | 20 | 360 | -6 | 0 | 9 | 31 |
| Вариант 16 | | Вариант 17 | | Вариант 18 | | Вариант 19 | | Вариант 20 | |
| x | y | x | y | x | y | x | y | x | y |
| 30 | -1665 | 3 | 78 | -100 | -1026 | -56 | -1290 | 2 | 7 |
| 40 | -2132 | 15 | 377 | -90 | -911 | 67 | 1600 | 3 | 11 |
| 50 | -2588 | 27 | 654 | -80 | -847 | 190 | 4440 | 4 | 16 |
| 60 | -2960 | 39 | 952 | -70 | -684 | 313 | 7195 | 5 | 19 |
| 70 | -3410 | 51 | 1233 | -60 | -554 | 436 | 10099 | 6 | 23 |
| 80 | -3731 | 63 | 1530 | -50 | -487 | 559 | 12853 | 7 | 29 |
| 90 | -4221 | 75 | 1811 | -40 | -417 | 682 | 15749 | 8 | 32 |
| 100 | -4633 | 87 | 2105 | -30 | -282 | 805 | 18578 | 9 | 37 |
| 110 | -5000 | 99 | 2391 | -20 | -177 | 928 | 21380 | 10 | 41 |
| 120 | -5265 | 111 | 2673 | -10 | -141 | 1051 | 24184 | 11 | 43 |

4. Имеется функция $y = f(x)$, определённая на отрезке $[x_1; x_2]$ с шагом Δx . Произвести её аналитическое и численное дифференцирование. Сравнить между собой полученные результаты, изобразив на одном координатном пространстве графики производной $y'(x)$, вычисленной аналитическим и численным путём:

| Вариант | Функция $y = f(x)$ | x_1 | x_2 | Δx |
|---------|---|-----------------|-------------------|-------------------|
| 1 | $\sqrt[5]{(x^4 - 8x^2 + 6) / (x^3 - 3)}$ | 10 | 40 | 1 |
| 2 | $12^{-14x^2 + \frac{9}{x^3}}$ | 4 | 7 | 0,1 |
| 3 | $\log_{x+1}(18 - \sqrt{x})$ | 1,5 | 3 | 0,05 |
| 4 | $\sin\left(\frac{3x^2 + 19x - 64}{x + 7}\right) - \cos\left(\frac{5x^3 - 28x + 148}{x^2 + 36}\right)$ | 0 | 2π | $\frac{\pi}{20}$ |
| 5 | $\lg(\sqrt[4]{4x} + \sqrt[3]{3x} + \sqrt{2x} + x)$ | 10 | 28 | 0,75 |
| 6 | $x^{\sqrt{2}} \cdot 2^{\sqrt{x}} - \frac{x^2}{2^x}$ | 1,4 | 5 | 0,15 |
| 7 | $\log_4(\operatorname{arctg}^2 x + \operatorname{arctg}^2(-x))$ | 7 | 175 | 7 |
| 8 | $\frac{\sin^4 x}{\sqrt{x}} + \cos^3(2x) \cdot \sqrt{\frac{x}{3}}$ | $\frac{\pi}{2}$ | $\frac{3\pi}{2}$ | $\frac{\pi}{50}$ |
| 9 | $\frac{\sqrt{x+\sqrt{4x}}}{5\sqrt{3x+\sqrt{2x}}}$ | 1 | 1,35 | 0,01 |
| 10 | $8^{x+\sqrt{x}} + \frac{x^3}{\ln(x+1)}$ | 2 | 11 | 0,3 |
| 11 | $\sin\left(\ln \frac{2^x}{\sqrt{x}}\right)$ | 0,12 | 0,19 | 0,002 |
| 12 | $\frac{2x^{3,4} + 3x^{2,8} - 4x^{2,2}}{\log_5(x+4)}$ | 2 | 5 | 0,1 |
| 13 | $\frac{3x}{\sin^3 x + 6} + \frac{\cos^2 3x}{4x}$ | π | 3π | $\frac{\pi}{20}$ |
| 14 | $\log_8(5x^{12} + 6x^{-9})$ | 1 | 1,1 | 0,001 |
| 15 | $\sqrt{x^3 - 6x^2 + 4 \cdot \sqrt[4]{x-1}}$ | 32 | 39 | 0,25 |
| 16 | $\sqrt{(2x^2 - 3x + 11) / (4x^3 + 18x^2 - 7x)}$ | 4 | 31 | 0,45 |
| 17 | $\operatorname{arctg}(x^2 - x - \sqrt{x})$ | 2 | 31 | 1 |
| 18 | $20^{-x} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot x^2}{1000}\right)$ | 0 | 50 | 2 |
| 19 | $(\log_2 x \cdot x - 2)^{0,78}$ | 26,4 | 167 | 3,8 |
| 20 | $\frac{2^{1,5x} + \lg x}{\operatorname{tg} x - \sqrt[4]{x^7}}$ | 0 | $\frac{2\pi}{30}$ | $\frac{\pi}{600}$ |

Рекомендуемая литература: [15], с. 11–33; [16], с. 441–448, 451–460.

2. Схема проведения калориметрического опыта, порядок работы с калориметром и обработки результатов эксперимента

Экспериментальное определение тепловых эффектов проводят в специальных приборах — *калориметрах*. Различают два основных типа калориметров: *изотермические* и *адиабатические*. В калориметрах первого типа вся выделяющаяся теплота расходуется на изменение агрегатного состояния вещества, содержащегося в нём (плавление твёрдого вещества или испарение жидкости), при этом температура в калориметре сохраняется постоянной, поскольку фазовый переход первого рода в однокомпонентной системе при постоянном давлении протекает изотермически. Калориметры второго типа характеризуются изменением температуры во время опыта, причём часть тепла, подлежащего измерению, может расходоваться на теплообмен с окружающей средой, что необходимо учитывать. Конструкции калориметров разнообразны и зависят от особенностей изучаемого процесса. В настоящем практикуме используется простейший адиабатический калориметр открытого типа, принципиальная схема которого приведена на рис. 52.

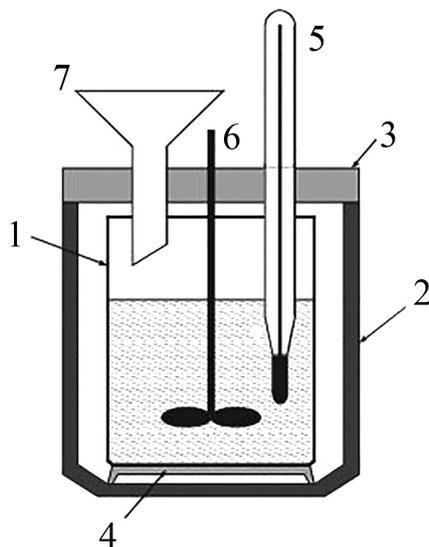


Рис. 52. Схема простейшего адиабатического калориметра

Калориметр состоит из калориметрического сосуда 1 и изолирующей системы. В качестве калориметрического сосуда используется стеклянный или пластиковый стакан. Изолирующей системой служит воздушная оболочка, которая образуется другим сосудом 2 и пластмассовой крышкой 3. Калориметрический сосуд 1 устанавли-

вается на подставку 4. В крышке 3 имеются отверстия для термометра 5, мешалки 6 и воронки 7 для введения исследуемого вещества.

В калориметре, входящем в модуль «Термостат + Электрохимия» учебно-лабораторного комплекса «Химия», имеются следующие конструкционные особенности: для обеспечения перемешивания вместо механической мешалки 6 используется магнитная мешалка, встроенная в корпус 2; для измерения изменений температуры в ходе опыта вместо термометра 5 используется термодатчик, соединённый с центральным контроллером комплекса.

При работе калориметра на изменение температуры калориметрической системы кроме непосредственно проводимого в нём процесса также влияет множество побочных факторов, в частности теплообмен с окружающей средой. В результате этого разность температур калориметрической системы в начале и конце процесса *не является истинной*.

Для того чтобы в ходе калориметрического опыта измерить значение изменения температуры, не искажённое теплообменом, весь опыт делят на три периода. Первый период — **предварительный**. Во внутренний стакан калориметра наливают калориметрическую жидкость, температура которой близка к температуре окружающей среды, устанавливают термометр, запускают мешалку и начинают проводить измерения температуры через определённые равные промежутки времени.

Длительность предварительного периода составляет *приблизительно 5–10 мин*. В это время температура калориметрической жидкости будет непрерывно изменяться: либо незначительно повышаться за счёт разогрева жидкости вследствие трения о мешалку и стенки стакана, либо понижаться за счёт потери теплоты в окружающую среду. В случае если наблюдаются резкие скачки температуры, длительность предварительного периода должна быть увеличена. Предварительный период заканчивается, когда будет достигнуто *равномерное* изменение температуры.

Затем начинается **главный** период калориметрического опыта. В калориметр вводят исследуемое вещество, не прекращая измерения температуры. В результате протекания физико-химического процесса происходит *резкое* изменение температуры. Длительность главного периода зависит от характера опыта. Главный период заканчивается, когда температура перестанет существенно изменяться.

После этого начинается третий — **заключительный** период калориметрического опыта. Температуру продолжают измерять в течение

ещё 5–10 мин. Температура жидкости в ходе этого периода вновь будет незначительно изменяться.

На основании экспериментальных данных количественно строят график зависимости температуры калориметрической жидкости от времени в ходе опыта. Примерный вид этой зависимости изображён на рис. 53.

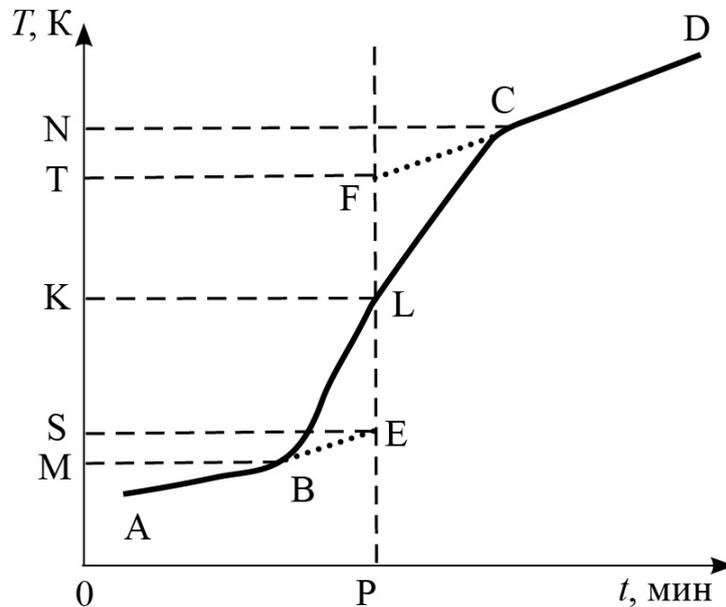


Рис. 53. Обработка результатов калориметрического опыта

Для того чтобы по графику найти неискажённое теплообменом изменение температуры в ходе калориметрического опыта, необходимо:

1. Спроецировать на ось ординат (ось температур) точки, отвечающие началу и окончанию главного периода опыта. На рисунке проекцией точки В на оси ординат является точка М, а проекцией точки С — точка N.

2. Найти середину отрезка MN — точку К.

3. Через точку К провести прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения с кривой в точке L.

4. Спроецировать точку L на ось абсцисс (ось времени). Проекцией точки L на оси абсцисс является точка Р.

5. Экстраполировать участки кривой, соответствующие предварительному (участок АВ) и заключительному (участок CD) периодам, до пересечения с прямой LP. Пересечением прямых АВ и LP является точка Е, прямых CD и LP — точка F.

6. Спроецировать отрезок EF на ось ординат. Проекцией является отрезок ST.

7. Длина отрезка ST на оси температур будет соответствовать истинному (неискажённому теплообменом) изменению температуры ΔT при протекании исследуемого процесса.

Кроме того, поправку на теплообмен в ходе главного периода калориметрического опыта можно вычислить с использованием формулы Реньо — Пфаундлера. Для этого нужно сделать следующее.

1. Выписать значение следующих переменных: T_0^* — температура системы в момент начала измерений (первое значение температуры в предварительном периоде); T_0 — последнее значение температуры в предварительном периоде; T_n — первое значение температуры в заключительном периоде; T_n^* — температура системы в момент окончания измерений (последнее значение температуры в заключительном периоде); $\sum_i T_i$ — сумма показаний термометра для всех измерений главного периода; n_0 — число измерений в предварительном периоде; n — число измерений в главном периоде; n_n — число измерений в заключительном периоде.

2. Вычислить среднее изменение температуры за одно измерение в предварительном периоде

$$V_0 = \frac{T_0 - T_0^*}{n_0}. \quad (134)$$

3. Вычислить среднее изменение температуры за одно измерение в заключительном периоде

$$V_n = \frac{T_n^* - T_n}{n_n}. \quad (135)$$

4. Вычислить среднюю температуру системы в предварительном периоде

$$\Theta_0 = \frac{T_0 + T_0^*}{2}. \quad (136)$$

5. Вычислить среднюю температуру системы в заключительном периоде

$$\Theta_n = \frac{T_n + T_n^*}{2}. \quad (137)$$

6. Вычислить поправку на теплообмен в главном периоде по формуле Реньо — Пфаундлера

$$\delta = n \cdot V_0 + \frac{V_n - V_0}{\Theta_n - \Theta_0} \cdot \left(\frac{T_n - T_0}{2} + \sum_i T_i - n \cdot \Theta_0 \right). \quad (138)$$

7. Вычислить истинное изменение температуры в ходе главного периода (не искажённое теплообменом)

$$\Delta T = T_n - T_0 - \delta. \quad (139)$$

Связь теплового эффекта физико-химического процесса ΔH с изменением температуры системы в ходе протекания данного процесса ΔT устанавливается уравнением теплового баланса

$$\Delta H = -\left(\sum_i m_i \cdot c_i \right) \cdot \Delta T, \quad (140)$$

где m_i и c_i — массы и средние удельные теплоёмкости всех частей системы. Массы и теплоёмкости составных частей калориметра постоянны, поэтому это уравнение преобразуется к виду

$$\Delta H = -(m_s \cdot c_s + K) \cdot \Delta T. \quad (141)$$

Здесь m_s и c_s — масса и удельная теплоёмкость раствора в калориметре; K — сумма произведений масс составных частей калориметра на их удельные теплоёмкости (*константа калориметра*).

Масса раствора равна сумме масс растворителя и растворённого вещества. Удельные теплоёмкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и мало отличаются от теплоёмкости воды. Поэтому теплоёмкость раствора принимается равной теплоёмкости воды.

Для определения константы калориметра необходимо измерить изменение температуры в ходе протекания процесса с *заранее известным* тепловым эффектом. В качестве такого процесса используется процесс растворения некоторой соли, например KCl в воде. Константа калориметра вычисляется по формуле

$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - m_s \cdot c_s. \quad (142)$$

Следует помнить, что при расчётах по формулам (140)–(142) используется величина теплового эффекта ΔH , выраженная в *джоулях*. Если справочные значения имеют другую размерность ($\text{Дж}/\text{кг}$, $\text{Дж}/\text{моль}$), то перед вычислениями необходимо сначала пересчитать тепловой эффект в расчёте на джоули.

Порядок работы с калориметром

1. В калориметрический сосуд налить калориметрическую жидкость, опустить сосуд в калориметр.

2. В отверстия в крышке сосуда аккуратно вставить ртутный термометр и механическую мешалку, так, чтобы при вращении мешалки она не ударялась о термометр. Закрывать сосуд крышкой и подсоединить мешалку к электроприводу. Установить скорость вращения мешалки, необходимую для равномерного перемешивания жидкости.

3. Включить секундомер и снимать показания термометра через равные промежутки времени. По окончании предварительного периода исследуемое вещество внести в калориметр через сухую воронку. Провести главный, а затем и заключительный периоды калориметрического опыта.

4. По окончании работы отключить электропривод мешалки, аккуратно снять крышку сосуда и извлечь ртутный термометр.

Учебно-лабораторный комплекс «Химия»

Модуль «Термостат + Электрохимия» представляет собой корпус прямоугольно-цилиндрической формы с одним глухим цилиндрическим гнездом для химических стаканов (колбой термостата), закрываемым крышкой. Разъёмы № 1 и 2, предназначенные для подключения термодатчиков, расположены на верхней панели. Привод электромагнитной мешалки расположен под колбой термостата.

Порядок работы:

1. Провести подготовку модуля «Термостат + Электрохимия» к работе. Для этого подсоединить модуль к центральному контроллеру, затем включить в электрическую сеть модуль и центральный контроллер. При этом на корпусе модуля должна засветиться лампочка-индикатор «Вкл», а на дисплее центрального контроллера должно появиться основное меню.

2. Переход между пунктами различных меню центрального контроллера осуществляется клавишами «↑» и «↓», изменение позиции курсора — клавишами «→» и «←», редактирование значения числового параметра или символического переключателя, на который установлен курсор, — клавишами «↑» и «↓», подтверждение выбора пункта меню или подтверждение указанного действия — клавишей «Ввод», возврат в главное меню — клавишей «М».

3. Если преподавателем не указано иначе, провести настройку параметров установки, выполняя указания пунктов 4–7.

4. Произвести сброс предыдущих настроек контроллера. Для этого выбрать пункт главного меню «1. Выбор установки», затем

в открывшемся подменю — пункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти».

5. Произвести выбор установки. Для этого выбрать пункт главного меню «1. Выбор установки», затем в открывшемся подменю — пункт «2. Термостат + Электрохимия».

6. Установить настройки измерительных каналов. Для этого перейти в пункт главного меню «2. Каналы измерения», в верхней строке открывшегося подменю выбрать пункт «1-й канал», затем во второй строке — пункт «1. Термодатчик».

7. В химический стакан налить калориметрическую жидкость, опустить стакан в калориметр и поместить в него якорь магнитной мешалки. Калориметр закрыть крышкой, в которой закреплён термодатчик, и заткнуть свободные отверстия в крышке пробками. Термодатчик подключить к соответствующему разъёму № 1 на корпусе центрального контроллера.

8. Перейти в пункт главного меню «4. Мониторинг текущей работы». При этом показания термодатчика будут отображаться в левой верхней части дисплея. Нажатием кнопки «Ввод» перейти к панели управления режимами измерения и записи результатов. Установить автоматический режим записи результатов («Авто»), установить номер банка равным 0, установить интервал измерений по указанию преподавателя. Номер ячейки устанавливать не нужно, он обнуляется автоматически при запуске цикла измерений. Параметр «Усреднение» выставить в положение «Выкл».

9. Нажатием кнопки «Ввод» перейти к панели управления исполнительными устройствами. Выбрать пункт меню «1. Магнитная мешалка» и установить такую скорость вращения мешалки, которая обеспечивает равномерное перемешивание раствора.

10. Ещё раз, нажав кнопку «Ввод», перейти обратно к панели контроля текущего состояния результатов измерения. Произвести запуск измерений, нажимая кнопку «Пуск». При этом в правой нижней части дисплея появится информация о номере ячейки, в которую будет произведена очередная запись, и о времени, оставшемся до очередного измерения.

11. После окончания предварительного периода калориметрического опыта с помощью воронки ввести в калориметр исследуемое вещество. Провести главный, а потом заключительный периоды калориметрического опыта.

12. Остановку измерений произвести, нажав кнопку «*Стоп*». После окончания измерений номер банка будет автоматически увеличен на единицу.

13. Ополоснуть внутренний стакан калориметра дистиллированной водой.

14. После окончания эксперимента перейти в пункт главного меню «*3. Исполнительные устройства*» и выключить магнитную мешалку (для этого нужно установить её скорость равной нулю).

15. Результаты измерений хранятся в энергонезависимой памяти центрального контроллера и доступны в любое время вплоть до сброса памяти контроллера или перезаписи банка данных в ходе нового эксперимента. Для просмотра экспериментальных данных следует перейти в пункт главного меню «*5. Просмотр данных*». Редактируя номер банка и номера ячейки с помощью клавиш «↑», «↓», «→», «←», можно просмотреть значения температуры, записанные в любом банке данных в любой ячейке, то есть температуры в калориметрической системе от начального момента времени до конечного для каждого калориметрического опыта.

16. По окончании работы отключить от электросети центральный контроллер и модуль «*Термостат + Электрохимия*».

3. Тепловые эффекты процессов растворения

Калориметрические измерения составляют экспериментальную основу термохимии — раздела физической химии, посвящённого изучению тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов. В основе термохимии лежит открытый и экспериментально подтверждённый Г. Г. Гессом закон. Согласно ему, тепловой эффект реакции или процесса не зависит от промежуточных стадий и определяется лишь начальным и конечным состояниями системы (температура системы в этих состояниях *одинакова*) при условии, что реакция (процесс) протекает при *постоянном объёме* или *постоянном давлении*.

Изменение энтальпии при переходе твёрдого, жидкого или газообразного вещества в раствор называется *теплотой* или *энтальпией растворения*. Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные теплоты растворения.

Интегральной теплотой (энтальпией) растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя. Теплота растворения зависит от концентрации и температуры, поэтому указание этих характеристик процесса является обязательным. Концентрацию раствора в термохимии обычно выражают *величиной разбавления*, то есть количеством вещества растворителя, приходящимся на 1 моль растворённого вещества, а количественные соотношения компонентов при растворении представляют термохимическим уравнением. Так, например, растворение a моль $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в b моль H_2O можно представить следующим термохимическим уравнением:



Поскольку для каких-либо растворителя и растворённого вещества можно приготовить сколько угодно различных растворов, то и число интегральных теплот растворения в данной системе также бесконечно велико. Более строго следует говорить о *функции* зависимости теплоты растворения от состава раствора. Среди всех возможных интегральных теплот растворения особый интерес представляют две — *первая* и *полная* интегральные теплоты растворения.

Первой интегральной теплотой (энтальпией) растворения $\Delta H_{m,0}$ называется изменение энтальпии при растворении 1 моль ве-

щества в бесконечно большом количестве чистого растворителя. В результате образуется бесконечно разбавленный раствор. Например, для растворения CdSO_4 этот процесс выражается схемой



Полной интегральной теплотой (энтальпией) растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, которое необходимо для образования насыщенного раствора.

Первая и полная интегральные теплоты растворения различаются по величине (а нередко и по знаку). Чем выше растворимость исследуемого вещества, тем больше разница между этими двумя величинами.

Промежуточной теплотой (энтальпией) растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в растворе, уже содержащем некоторое количество этого вещества.

Дифференциальной теплотой (энтальпией) растворения называется изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в бесконечно большом количестве некоторого раствора, уже содержащего данное вещество. Для конкретной системы также следует говорить о функциях зависимости промежуточных и дифференциальных теплот растворения от состава раствора.

Очевидно, что дифференциальная теплота растворения в чистом растворителе, по сути, является первой интегральной теплотой растворения. Дифференциальная теплота растворения в насыщенном растворе называется *последней интегральной теплотой растворения*.

Как следует из приведённых выше определений, прямому экспериментальному измерению калориметрическим методом поддаются лишь интегральные (за исключением первой и последней) и промежуточные теплоты растворения. Первую и последнюю интегральные и все дифференциальные теплоты растворения находят при соответствующей обработке экспериментальных данных.

4. Равновесие «твёрдое вещество — насыщенный раствор»

Если в двойную систему «растворитель — растворённое вещество» при постоянной температуре и постоянном давлении добавить растворённого вещества больше, чем позволяет его предельная растворимость при этой температуре, то в системе установится равновесие «твёрдое вещество — насыщенный раствор». Это равновесие при температуре T и концентрации насыщенного раствора x (выраженной в виде мольной доли растворённого вещества) описывается условием равенства химических потенциалов (μ) растворённого вещества в твёрдой фазе и растворе:

$$\mu^l = \mu^s. \quad (145)$$

Верхние индексы обозначают фазу: s — твёрдую, l — жидкую.

Если растворитель и растворённое вещество в твёрдой фазе взаимно нерастворимы, то химический потенциал растворённого вещества в твёрдой фазе равен мольной энергии Гиббса чистого твёрдого вещества и при фиксированном давлении зависит только от температуры:

$$\mu^s = G^{0,s} = f(T). \quad (146)$$

Химический потенциал растворённого вещества в жидкой фазе при фиксированном давлении зависит от температуры и состава раствора и определяется уравнением

$$\mu^l = G^{0,l} + RT \ln a^l = f(T, x), \quad (147)$$

где a^l — термодинамическая активность растворённого вещества в растворе (стандартное состояние — чистый жидкий компонент), также зависящая от температуры и состава раствора.

В соответствии с правилом фаз Гиббса, система в состоянии равновесия насыщенного раствора с чистым твёрдым растворённым веществом при постоянном давлении имеет только одну термодинамическую степень свободы. Это значит, что только одна из двух переменных T или x является независимой.

Обычно независимой переменной выбирается температура. Если изменить температуру на бесконечно малое значение dT , то концентрация насыщенного раствора изменится на бесконечно малую величину dx , а химические потенциалы растворённого вещества в твёрдой фазе и в растворе изменятся, соответственно, на $d\mu^s$

и $d\mu^l$. В системе вновь установится равновесие, характеризуемое равенством химических потенциалов растворённого вещества:

$$\mu^l + d\mu^l = \mu^s + d\mu^s. \quad (148)$$

С учётом равенства (145) уравнение (148) преобразуется к виду

$$d\mu^l = d\mu^s. \quad (149)$$

Активность растворённого вещества является функцией температуры и мольной доли растворённого вещества (которая, в свою очередь, тоже зависит от температуры): $a^l = f(T, x(T))$. Поэтому производная логарифма активности по температуре при постоянном давлении может быть найдена по правилу дифференцирования сложной функции:

$$\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial x}\right)_{p,T} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial T}\right)_{p,x}. \quad (150)$$

Частную производную от логарифма активности по температуре можно найти из выражения для химического потенциала компонента раствора. В соответствии с уравнением (147), логарифм активности равен

$$\ln a^l = \frac{\mu^l - G^{0,l}}{RT}. \quad (151)$$

Частная производная от логарифма активности по температуре выражается в виде

$$\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial T}\right)_x = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu^l - G^{0,l}}{T}\right)_x. \quad (152)$$

В общем случае, согласно следствию из уравнения Гиббса — Гельмгольца,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}, \quad (153)$$

поэтому при постоянном давлении

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu^l}{T}\right)_{p,x} = -\frac{\overline{(H^l)}_x}{T^2}. \quad (154)$$

Поскольку $G^{0,l}$ не зависит от x , то

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G^{0,l}}{T}\right)_p = -\frac{H^{0,l}}{T^2}. \quad (155)$$

Теперь уравнение (152) можно преобразовать с учётом выражений (154) и (155):

$$\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial T}\right)_{p,x} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{(\overline{H^l})_x - H^{0,l}}{T^2}. \quad (156)$$

Частную производную от логарифма активности по мольной доле растворённого вещества можно найти из условий равновесия (145) и (149). В соответствии с определением (146), химический потенциал растворённого вещества в твёрдой фазе зависит только от температуры, поэтому соответствующая производная не зависит от состава:

$$\left(\frac{\partial \mu^s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G^{0,s}}{\partial T}\right)_p. \quad (157)$$

В соответствии с определением (147), химический потенциал растворённого вещества в растворе зависит от температуры и мольной доли растворённого вещества, поэтому его производная по температуре при постоянном давлении находится по правилу дифференцирования сложной функции

$$\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial T}\right)_{p,x}. \quad (158)$$

В соответствии с уравнением (149), левые части уравнений (157) и (158) равны между собой. Это позволяет приравнять друг к другу и правые части этих уравнений:

$$\left(\frac{\partial G^{0,s}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial T}\right)_{p,x}, \quad (159)$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T} = \frac{\left(\frac{\partial G^{0,s}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial T}\right)_{p,x}}{\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \left(\left(\frac{\partial G^{0,s}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial T}\right)_{p,x}\right). \quad (160)$$

В общем случае, согласно одному из фундаментальных уравнений Гиббса, $dG = Vdp - SdT$. При постоянном давлении $dp = 0$ и $(dG)_p = -SdT$, откуда следует, что $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$. Если выразить энтропию из соотношения $G = H - TS$, то можно получить следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}. \quad (161)$$

Теперь производные в правой части уравнения (160) можно преобразовать с учётом выражения (161)

$$\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \left(\left(\frac{G^{0,s}}{T} - \frac{H^{0,s}}{T}\right)_p - \left(\frac{\mu^l}{T} - \frac{\overline{H^l}}{T}\right)_{p,x} \right), \quad (162)$$

$$\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \left(\frac{G^{0,s}}{T} - \frac{H^{0,s}}{T} - \frac{\mu^l}{T} + \frac{\overline{H^l}}{T}\right)_{p,x}. \quad (163)$$

В соответствии с условием (145), $\mu^l = G^{0,s}$, откуда следует, что $\frac{\mu^l}{T} = \frac{G^{0,s}}{T}$. Поэтому соответствующие члены в уравнении (163) взаимно исключают друг друга:

$$\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \left(\frac{\overline{H^l}}{T} - \frac{H^{0,s}}{T}\right)_{p,x}. \quad (164)$$

Уравнение связи между $\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T}$ и $\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial x}\right)_{p,T}$ можно получить, продифференцировав левую и правую части выражения (147) по мольной доле растворённого компонента при условии постоянства температуры:

$$\left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial G^{0,l}}{\partial x}\right)_{p,T} + RT \left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial x}\right)_{p,T}. \quad (165)$$

Но поскольку мольная энергия Гиббса чистого жидкого компонента не зависит от состава раствора, $\left(\frac{\partial G^{0,l}}{\partial x}\right)_{p,T} = 0$

$$\text{и } \left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial x}\right)_{p,T} = \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \mu^l}{\partial x}\right)_{p,T}. \quad (166)$$

Подставляя уравнение (164) в выражение (166), можно окончательно получить

$$\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial x}\right)_{p,T} = \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \left(\frac{\overline{H^l}}{T} - \frac{H^{0,s}}{T}\right)_x = \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \frac{(\overline{H^l})_x - H^{0,s}}{RT^2}. \quad (167)$$

Теперь можно подставить найденные частные производные из уравнений (156) и (167) в уравнение (150):

$$\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial T}\right)_p = \frac{(\overline{H^l})_x - H^{0,s}}{RT^2} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p - \frac{(\overline{H^l})_x - H^{0,l}}{RT^2}. \quad (168)$$

Поскольку $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = 1$, в выражении (168) можно привести подобные члены:

$$\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial T}\right)_p = \frac{(\overline{H^l})_x - H^{0,s} - (\overline{H^l})_x + H^{0,l}}{RT^2}, \quad (169)$$

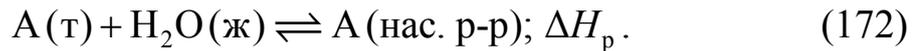
$$\left(\frac{\partial \ln a^l}{\partial T}\right)_p = \frac{H^{0,l} - H^{0,s}}{RT^2}. \quad (170)$$

Выражение (170) описывает влияние температуры на активность растворённого компонента в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с чистым твёрдым компонентом. Величина $H^{0,l} - H^{0,s}$ в правой части уравнения представляет собой разность мольных энтальпий чистого растворённого компонента в жидком и твёрдом состоянии *при температуре T*. В общем случае эта разность *отличается* от значения энтальпии плавления растворённого компонента, поскольку энтальпия плавления есть разность между $H^{0,l}$ и $H^{0,s}$ *при температуре плавления*. Однако часто принимается допущение о том, что рассматриваемая разность энтальпий очень слабо зависит от температуры, и её можно считать постоянной. В этом случае уравнение (170) записывается в виде

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{RT^2}. \quad (171)$$

Уравнение (171) называется *уравнением Шредера*. Оно характеризует равновесие «насыщенный раствор — твёрдая фаза» и используется для определения теплот плавления и растворения твёрдых веществ, а также для расчёта фазовых диаграмм. Кривая, являющаяся решением уравнения Шредера, представляет собой линию ликвидуса на фазовой диаграмме.

Для малорастворимых веществ уравнение Шредера позволяет приближённо оценивать теплоты растворения. Предположим, что чистый малорастворимый компонент **A** находится в равновесии со своим насыщенным водным раствором и в растворе вещества **A** не подвергается диссоциации, гидратации или полимеризации:

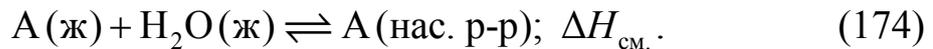


Тепловой эффект этой реакции $\Delta H_{\text{р}}$ является полной интегральной энтальпией растворения вещества **A** (теорию по теме «Тепловые эффекты процессов растворения» см. в прил. 3).

Процесс растворения вещества **A** может быть представлен как два последовательных процесса: плавление твёрдого вещества **A** при температуре растворения



и смешение жидкого вещества **A** с водой с образованием насыщенного раствора



Тепловой эффект процесса (173) имеет смысл мольной теплоты плавления вещества **A**, а тепловой эффект процесса (174) — это мольная теплота смешения жидкости **A** с водой. В соответствии с законом Гесса, тепловые эффекты реакций (172), (173) и (174) связаны между собой соотношением

$$\Delta H_{\text{р}} = \Delta H_{\text{пл.}} + \Delta H_{\text{см.}}. \quad (175)$$

Но поскольку вещество **A** является плохо растворимым, то концентрация насыщенного раствора вещества ничтожно мала. В этом случае теплотой смешения растворителя и растворённого вещества можно пренебречь ($\Delta H_{\text{см.}} \approx 0$) и считать, что $\Delta H_{\text{р}} = \Delta H_{\text{пл.}}$. Кроме того, активность вещества **A** в растворе можно считать равной его мольной доле. С учётом сказанного, уравнение (171) преобразуется к виду

$$\frac{d \ln x}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{р}}}{RT^2}. \quad (176)$$

5. Порядок работы с аналоговым кондуктометром Elwro N5721

Назначение управляющих элементов на передней панели прибора

Кнопка «*WL*» — включение / выключение прибора.

Кнопка «*BAT*» — проверка состояния батареи. При нажатии этой кнопки стрелка прибора должна отклоняться вправо, в область, обозначенную на шкале словом «*BATERIA*».

Кнопка «*S / m*» — перевод прибора в режим измерения электропроводности раствора.

Кнопка «*°C*» — перевод прибора в режим измерения температуры раствора (при подключённом компенсаторе температуры).

Кнопка «*K*» — калибровка прибора по значению константы кондуктометрической ячейки.

Кнопка «*T*» — калибровка прибора по значению температуры исследуемого раствора.

Кнопка « $\frac{3500}{70} \text{ Hz}$ » — переключение частоты напряжения, подаваемого на кондуктометрический датчик. В *отжатом* состоянии соответствует частоте 3500 Гц, в *нажатом* — частоте 70 Гц.

Ручка «*Кор. K*» — регулировка константы кондуктометрической ячейки.

Ручка «*Кор. T*» — регулировка температуры раствора.

Переключатель диапазонов — изменение диапазона измеряемой электропроводности (от $0,3 \text{ мСм/м}$ до 10 См/м).

Для измерения электропроводности раствора нужно следующее.

1. Включить прибор в сеть нажатием кнопки «*WL*» и прогреть в течение 15–20 мин до начала работы.

2. Убедиться в том, что при нажатии кнопки «*BAT*» стрелка прибора отклоняется в область, обозначенную на шкале словом «*BATERIA*». При невыполнении этого условия заменить батарею прибора.

3. Нажать кнопку «*K*» и записать в лабораторный журнал значение константы кондуктометрической ячейки ($k_0, \text{ см}^{-1}$), показываемое на шкале 0,25–1,25 (красной).

4. Заполнить кондуктометрическую ячейку 0,01 М раствором KCl, промыть кондуктометрический датчик (и, при необходимости, термокомпенсатор) небольшими порциями раствора и поместить их в ячейку таким образом, чтобы расстояние от концов датчика

и термокомпенсатора до дна ячейки превышало 2 см, а расстояние между датчиком и термокомпенсатором было не меньше 1 см. Желательно, чтобы датчик и термокомпенсатор не касались стенок кондуктометрической ячейки. Убедиться в том, что внутри датчика не осталось пузырьков воздуха.

5. Если термокомпенсатор подключён, то нажать кнопку «°C» и измерить по шкале $T, ^\circ\text{C}$ (по шкале 0–100) значение температуры исследуемого раствора. После этого нажать кнопку « T » и, вращая ручку «Кор. T », установить на шкале $T, ^\circ\text{C}$ это измеренное значение температуры.

Если термокомпенсатор не подключён, то данный пункт игнорировать.

6. Нажать кнопку « S/m » и изменить положение переключателя диапазонов таким образом, чтобы стрелка находилась внутри шкалы (желательно в середине). При этом следует учесть, что при измерении электропроводности в пределах 0,3–30 $\text{мСм}/\text{м}$ кнопка « $\frac{3500}{70} \text{ Hz}$ » должна быть нажатой, а при измерении в диапазоне 0,1–10 $\text{См}/\text{м}$ — отжатой.

7. Считать показания прибора по шкале d . Для диапазонов, кратных трём, показания считываются по шкале 0–30, а для диапазонов, кратных десяти, — по шкале 0–100.

8. Вычислить удельную электропроводность по формуле

$$\kappa = P \cdot \frac{d}{t}, \quad (177)$$

где P — выбранный диапазон измерения электропроводности; d — показания прибора; t — максимальное деление шкалы ($t = 30$, если используется шкала 0–30, и $t = 100$, если используется шкала 0–100). Если термокомпенсатор подключён, то вычисленное значение будет соответствовать электропроводности исследуемого раствора при 25 °C вне зависимости от фактической температуры раствора.

9. Сравнить найденное значение электропроводности раствора 0,01 М раствора KCl со справочной величиной (см. [18], [19]).

10. В случае если различие между измеренной величиной и справочным значением превышает 1 %, вычислить новое значение константы кондуктометрической ячейки:

$$k = \frac{k_0}{\kappa_{\text{изм.}}} \cdot \kappa_{\text{ст.}}, \quad (178)$$

где $\kappa_{\text{изм.}}$ — измеренное значение электропроводности раствора; $\kappa_{\text{ст.}}$ — справочное значение электропроводности; k_0 — прежнее значение константы кондуктометрической ячейки, установленное на приборе.

11. Нажать кнопку «*K*» и, вращая ручку «*Кор. K*», установить на шкале k , $см^{-1}$ (на шкале 0,25–1,25) вычисленное новое значение константы кондуктометрической ячейки.

12. Выполнять калибровку прибора (п. 4–11) до тех пор, пока измеренное значение электропроводности 0,01 М раствора КСl не будет отличаться от справочного менее чем на 1 %.

13. После завершения калибровки прибора ополоснуть дистиллированной водой ячейку, датчик и термокомпенсатор, заполнить ячейку исследуемым раствором (так же, как в п. 4) и измерить его электропроводность (см. п. 4–8).

14. По окончании работы с прибором тщательно промыть ячейку, датчик и термокомпенсатор дистиллированной водой. Поставить переключатель диапазонов в крайнее правое положение, отжать кнопку «*WL*» и отсоединить прибор от сети.

6. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия и эбуллиоскопия

Коллигативными свойствами растворов называют такие свойства, которые при данных условиях не зависят от химической природы веществ, образующих раствор, а зависят лишь от отношения количеств частиц растворителя и растворённого вещества в растворе.

К таким свойствам относят:

- 1) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- 2) понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя;
- 3) повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;
- 4) осмотическое давление раствора.

Второе свойство является следствием первого, его можно сформулировать следующим образом: *температура кипения раствора твёрдого нелетучего вещества всегда выше температуры кипения чистого растворителя при одном и том же внешнем давлении.*

Это свойство объясняется тем, что жидкость закипает при такой температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению. Поскольку давление насыщенного пара растворителя над раствором ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем, раствор надо нагреть до более высокой температуры, чтобы давление насыщенного пара сравнялось с внешним давлением. Поэтому температура кипения раствора T_k всегда превышает температуру кипения чистого растворителя $T_{k,0}$.

Третье свойство можно сформулировать следующим образом: *температура замерзания раствора твёрдого нелетучего вещества всегда будет ниже температуры замерзания чистого растворителя при условии, что замерзание сопровождается выделением из раствора чистого твёрдого растворителя.*

Это свойство можно обосновать с помощью уравнения Шредера (171). Рассмотрим равновесие насыщенного раствора с чистым твёрдым растворителем, считая при этом насыщенный раствор идеальным и бесконечно разбавленным. Пусть x_1 — мольная доля растворителя в растворе; $T_{3,0}$ — температура замерзания чистого рас-

творителя, К; T_3 — температура замерзания раствора, К; $\Delta H_{\text{пл.1}}$ — мольная теплота плавления чистого растворителя, Дж/моль. При кристаллизации бесконечно разбавленного раствора $x_1 \rightarrow 1$ и $T_3 \rightarrow T_{3,0}$. Тогда уравнение (171) запишется следующим образом:

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл.1}}}{RT_{3,0}^2}. \quad (179)$$

Если теперь изменить состав раствора на бесконечно малую величину dx_1 , то температура изменится на бесконечно малую величину dT . Эти изменения связаны между собой соотношением

$$dT = \frac{dT}{dx_1} \cdot dx_1. \quad (180)$$

По свойствам производных $\frac{dT}{dx_1} = \left(\frac{dx_1}{dT}\right)^{-1}$ и $\frac{dx_1}{dT} = x_1 \cdot \frac{d \ln x_1}{dT}$, откуда следует, что

$$dT = \frac{1}{x_1 \cdot \frac{d \ln x_1}{dT}} \cdot dx_1. \quad (181)$$

После подстановки уравнения (180) в уравнение (181) получается

$$dT = \frac{RT_{3,0}^2}{x_1 \cdot \Delta H_{\text{пл.1}}} \cdot dx_1. \quad (182)$$

Поскольку $x_1 \rightarrow 1$, то множителем x_1 в знаменателе можно пренебречь:

$$dT = \frac{RT_{3,0}^2}{\Delta H_{\text{пл.1}}} \cdot dx_1. \quad (183)$$

Интегрирование уравнения (183) при условии $x_1 \rightarrow 1$ и $T_3 \rightarrow T_{3,0}$ приводит к следующему виду:

$$\int_{T_3}^{T_{3,0}} dT = \frac{RT_{3,0}^2}{\Delta H_{\text{пл.1}}} \cdot \int_{x_1}^1 dx_1, \quad (184)$$

$$T_{3,0} - T_3 = \frac{RT_{3,0}^2}{\Delta H_{\text{пл.1}}} \cdot (1 - x_1). \quad (185)$$

Обозначив через $\Delta T_3 = T_{3,0} - T_3$ разность температур замерзания растворителя и раствора и приняв во внимание равенство $x_2 = 1 - x_1$, можно записать

$$\Delta T_3 = \frac{RT_{3,0}^2}{\Delta H_{\text{пл.1}}} \cdot x_2. \quad (186)$$

Поскольку $x_1 \approx 1$, в соответствии с формулами (42) и (43) $n_1 + n_2 \approx n_1$

$$\text{и } x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{m_1} \cdot M_1 = \frac{M_1}{1000} \cdot m_2, \quad (187)$$

где m_1 — масса растворителя, г; M_1 — молярная масса растворителя, г/моль; m_2 — моляльность растворённого вещества, моль/кг. Множитель 1 000 в знаменателе обусловлен тем, что моляльность выражается в расчёте на 1 000 г растворителя, а не на 1 г.

С учётом равенства (187) формула (186) может быть переписана в виде

$$\Delta T_3 = \frac{R \cdot T_{3,0}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл.1}}} \cdot m_2. \quad (188)$$

Если обозначить

$$K = \frac{R \cdot T_{3,0}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл.1}}}, \quad (189)$$

то формула (188) окончательно запишется в виде

$$\Delta T_3 = K \cdot m_2. \quad (190)$$

Величина K зависит только от природы растворителя и называется *криоскопической постоянной*.

Уравнения, аналогичные уравнениям (189) и (190), можно записать и для повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя:

$$\Delta T_{\text{к}} = T_{\text{к}} - T_{\text{к},0} = E \cdot m_2, \quad (191)$$

$$E = \frac{R \cdot T_{\text{к},0}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп.1}}}, \quad (192)$$

где $\Delta H_{\text{исп.1}}$ — мольная теплота испарения чистого растворителя.

Величина E также зависит только от природы растворителя и называется *эбуллиоскопической постоянной*. Значения констант K и E для различных растворителей приведены в справочниках (см. [18], [19]). Уравнения (190) и (191) достаточно строго выполняются для разбавленных растворов.

По температурному режиму процессы кипения и замерзания раствора отличаются от процессов кипения и замерзания чистого растворителя. В случае с чистым растворителем при фазовом переходе

число термодинамических степеней свободы для этой системы при постоянном давлении равно нулю. Поэтому сам фазовый переход протекает при *постоянной* температуре. Для раствора (даже для простейшего двойного) при постоянном давлении число степеней свободы не равно нулю, поэтому фазовый переход протекает в некотором температурном интервале и сопровождается непрерывным изменением состава раствора. При каждой из температур этого интервала чистый растворитель (газовая фаза, если речь идёт о процессе кипения, или твёрдая фаза, если речь идёт о процессе замерзания) находится в равновесии с раствором *определённого* состава.

Если растворённое вещество является электролитом $K_{v_K} A_{v_A}$, то из-за его электролитической диссоциации



число частиц в растворе окажется больше числа молекул электролита в i раз. Если α — степень диссоциации электролита, $v = v_K + v_A$ — число частиц, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита, то

$$i = \alpha \cdot (v - 1) + 1. \quad (194)$$

Поскольку коллигативные свойства растворов зависят именно от числа частиц в них, то формулы (190) и (191) применительно к электролитам переписутся в виде

$$\Delta T_K = T_K - T_{K,0} = i \cdot E \cdot m_2, \quad (195)$$

$$\Delta T_3 = T_{3,0} - T_3 = i \cdot K \cdot m_2. \quad (196)$$

Величина i называется коэффициентом Вант-Гоффа или *изотоническим коэффициентом*.

По формулам (190) и (191) можно экспериментально определять молярную массу растворённого неэлектролита, а по формулам (195) и (196) — степень диссоциации растворённого электролита. Определение молярной массы или степени диссоциации вещества по повышению температуры кипения раствора носит название *эбуллиоскопии*, а по понижению температуры замерзания раствора — *криоскопии*.

Экспериментальное определение температур замерзания жидкостей проводится в специальных установках, называемых криоскопами. Схема простейшего криоскопа изображена на рис. 54.

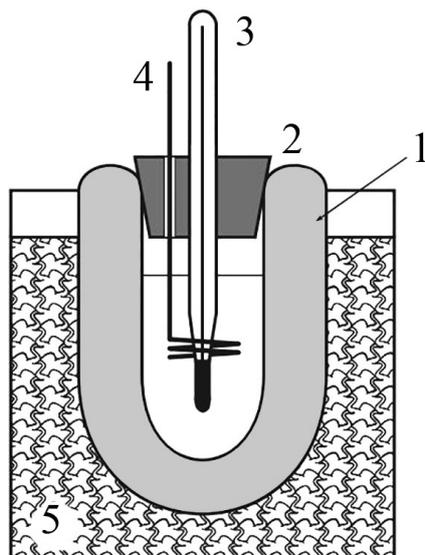


Рис. 54. Схема криоскопической установки

Криоскоп состоит из пробирки 1, в которую помещается исследуемая жидкость. Пробирка закрывается пробкой 2. Через отверстия в пробке в пробирку помещается термометр 3 и выполненная из проволоки мешалка 4. Нижняя часть мешалки выполнена в виде кольца таким образом, чтобы не касаться термометра или стенок пробирки при перемешивании. Пробирка 1 помещается в сосуд с охлаждающей смесью 5.

7. Химическое равновесие в гомогенной системе

Химическое равновесие — такое состояние системы при фиксированных естественных переменных, при котором её характеристическая функция минимальна. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при равновесии скорости прямой и обратной реакций *равны*, и с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси.

Энергией Гиббса реакции $\Delta_r G$ называется производная энергии Гиббса системы по химической переменной

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}. \quad (197)$$

Поскольку энергия Гиббса *системы* в состоянии равновесия *минимальна* (как одна из её характеристических функций), то необходимым условием равновесия является равенство нулю энергии Гиббса *реакции* $\Delta_r G$. Если она не равна нулю, то в системе самопроизвольно протекает химическая реакция — прямая ($\Delta_r G < 0$) или обратная ($\Delta_r G > 0$).

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, протекающей в газовой фазе при постоянной температуре, величина $\Delta_r G$ выражается через химические потенциалы компонентов:

$$\Delta_r G = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D - a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B. \quad (198)$$

Чтобы рассчитывать химические равновесия, то есть определять равновесный состав системы, необходимо конкретизировать вид зависимостей химических потенциалов реагентов и продуктов от температуры, давления и состава системы.

Если все участники реакции — идеальные газы, то их химические потенциалы выражаются следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i, \quad (199)$$

где p_i — парциальные давления компонентов; μ_i — химические потенциалы компонентов при данных парциальных давлениях; μ_i^o — стандартные химические потенциалы компонентов, то есть химические потенциалы компонентов при парциальных давлениях компонентов, равных 1 бар.

С учётом уравнения (199) выражение (198) преобразуется к следующему:

$$\Delta_r G = c \cdot \mu_C^o + d \cdot \mu_D^o - a \cdot \mu_A^o - b \cdot \mu_B^o + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}, \quad (200)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (201)$$

Уравнение (201) называется уравнением *изотермы химической реакции*. Первое слагаемое в правой части уравнения

$$\Delta_r G^o = c \cdot \mu_C^o + d \cdot \mu_D^o - a \cdot \mu_A^o - b \cdot \mu_B^o \quad (202)$$

есть стандартная энергия Гиббса реакции, то есть энергия Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар.

При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$

и

$$\Delta_r G^o = -RT \ln \left[\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right]_{\text{равн.}}. \quad (203)$$

В выражении (203), в отличие от (201), под знаком логарифма стоит произведение *равновесных* парциальных давлений компонентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия*:

$$K_p = \left[\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \right]_{\text{равн.}} = \exp\left(-\frac{c \cdot \mu_C^o + d \cdot \mu_D^o - a \cdot \mu_A^o - b \cdot \mu_B^o}{RT}\right). \quad (204)$$

Уравнение (204) называется *законом действия масс*.

Константа равновесия выражается через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры. С учётом константы равновесия уравнения (201) и (203) можно переписать в виде

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K_p, \quad (205)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (206)$$

Эти выражения имеют исключительно большое значение в прикладной химической термодинамике.

Помимо константы равновесия K_p , выраженной через парциальные давления участников реакции, в термодинамических расчётах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например через мольные доли (K_x) или молярные концентрации (K_c). Для неидеальных газовых систем константа равновесия выражается через парциальные летучести (K_f), для неидеальных конденсированных систем — через активности компонентов (K_a). Константы равно-

весия, выраженные через другие переменные, рассчитываются аналогично уравнению (204), с той лишь разницей, что вместо парциальных давлений используются соответствующие переменные.

Зависимость константы равновесия от давления и температуры определяется зависимостью от этих переменных стандартных химических потенциалов реагентов и продуктов. Эта зависимость может быть получена, например, при дифференцировании уравнения (205) по соответствующей переменной.

После дифференцирования уравнения (205) по температуре и упрощения его с учётом уравнения Гиббса — Гельмгольца получается следующее уравнение зависимости константы равновесия от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}. \quad (207)$$

Аналогично получается уравнение и для зависимости K_c от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^o}{RT^2}. \quad (208)$$

Уравнение (207) называется уравнением *изобары* Вант-Гоффа, уравнение (208) — уравнением *изохоры* Вант-Гоффа.

При интегрировании уравнений (207) и (208) необходимо знать вид температурных зависимостей $\Delta_r H^o = f(T)$ и $\Delta_r U^o = f(T)$. Если расчёты проводятся в небольшом температурном интервале, то эти величины можно принять постоянными. В этом случае

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^o}{RT} + C, \quad (209)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U^o}{RT} + C. \quad (210)$$

При рассмотрении реакций в конденсированной фазе можно считать, что $\Delta_r H^o \approx \Delta_r U^o$ и $K_p \approx K_c$. Для нахождения константы интегрирования необходимо подставить в уравнение (209) выражение (205) и преобразовать его с учётом уравнения Гиббса — Гельмгольца. В результате можно показать, что

$$C = \frac{\Delta_r S^o}{R}, \quad (211)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}. \quad (212)$$

Таким образом, измерив константу равновесия реакции при нескольких температурах, можно по уравнению (212) определить *средние* стандартные энтальпию и энтропию реакции в рассматриваемом интервале температур.

8. Химическое равновесие в гетерогенной системе

Если какое-либо вещество способно растворяться в двух несмешивающихся растворителях, то оно распределяется между ними таким образом, что отношение его равновесных концентраций в этих растворителях *при постоянной температуре* остаётся неизменным, независимо от общего количества этого вещества. Это соотношение называется *законом распределения Нернста*:

$$K_{(I)}^{(II)}(i) = \frac{C_{(i)}^{(II)}}{C_{(i)}^{(I)}}, \quad (213)$$

где $C_{(i)}^{(I)}$ и $C_{(i)}^{(II)}$ — равновесные концентрации вещества i в фазах I и II соответственно; $K_{(I)}^{(II)}(i)$ — коэффициент распределения вещества i между фазами I и II, постоянный при фиксированной температуре.

Закон распределения Нернста выполняется строго только в разбавленных растворах и при условии, что растворённое вещество находится в обоих растворителях в одной и той же форме. Однако во многих случаях при растворении вещества наблюдается его диссоциация, ассоциация, сольватация, полимеризация или протекает химическая реакция. В этом случае вещество в растворе может находиться в виде различных форм. Тогда уравнение Нернста можно записать для каждой формы отдельно:

$$D_{(I)}^{(II)}(i) = \frac{[C_{(i)}^{(II)}]}{[C_{(i)}^{(I)}]}. \quad (214)$$

Здесь концентрации в квадратных скобках соответствуют конкретной форме нахождения растворённого вещества в обеих фазах, а величина $D_{(I)}^{(II)}(i)$ для каждой формы носит название *константы распределения*.

Если же в одном растворителе вещество находится в одной форме, а в другом — в другой форме, то справедливо соотношение, которое называется *законом распределения Нернста — Шилова*:

$$K_{(I)}^{(II)}(i) = \frac{C_{(i)}^{(II)}}{(C_{(i)}^{(I)})^p}, \quad (215)$$

где

$$p = \frac{M_{(i)}^{(I)}}{M_{(i)}^{(II)}}, \quad (216)$$

а $M_{(i)}^{(I)}$ и $M_{(i)}^{(II)}$ — молярные массы форм вещества i в сопряжённых растворителях I и II. Для нахождения параметров уравнения (215) его можно линеаризовать в виде

$$\lg C_{(i)}^{(II)} = \lg K_{(I)}^{(II)}(i) + p \cdot \lg C_{(i)}^{(I)}, \quad (217)$$

после чего, построив график зависимости $\lg C_{(i)}^{(II)} = f(\lg C_{(i)}^{(I)})$, можно по методу наименьших квадратов определить $K_{(I)}^{(II)}(i)$ и p .

Свойство растворённого вещества распределяться между двумя различными растворителями используется в процессе *экстракции* — извлечения компонента какой-либо фазы с помощью добавления второго растворителя (экстрагента), в котором другие компоненты исходной фазы либо совсем не растворяются, либо растворяются очень плохо.

Важной характеристикой экстракционного процесса является *степень извлечения* вещества i из фазы I в фазу II:

$$R_{(i)}^{(II)} = \frac{n_{(i)}^{(II)}}{n_{(i)}^o} = \frac{C_{(i)}^{(II)} \cdot V^{(II)}}{C_{(i)}^o \cdot V^o}, \quad (218)$$

где $n_{(i)}^o$ — исходное количество вещества i ; $n_{(i)}^{(II)}$ — количество вещества i в фазе-экстрагенте после достижения экстракционного равновесия.

Возможна ситуация, когда параллельно с распределением вещества между двумя несмешивающимися жидкостями протекает гетерогенная химическая реакция, например



В этом случае можно записать константу равновесия данной реакции, которая будет называться *константой экстракции*:

$$K_e = \frac{C_{AC}^{(I)} \cdot C_B^{(II)}}{C_{BC}^{(II)} \cdot C_A^{(I)}}. \quad (220)$$

9. Основные типы диаграмм плавкости. Термический анализ

Равновесия в двухкомпонентной системе, как правило, описывают графически. Такое графическое отображение условий существования равновесной термодинамической системы называется *фазовой диаграммой* (или *диаграммой состояния*). Фазовая диаграмма описывает все возможные вариации системы (взаимные соотношения компонентов) в заданном диапазоне изменения внешнего термодинамического параметра (чаще всего — *температуры*). Если фазовую диаграмму строить при каком-то *постоянном* (например, атмосферном) *давлении*, то для однозначного описания равновесий в системе достаточно всего двух координат. Обычно такие диаграммы строят в координатах «*температура — состав*», то есть откладывают по оси абсцисс концентрацию одного компонента, выраженную в мольных или массовых долях (концентрация второго компонента в двухкомпонентной системе однозначно связана с концентрацией первого), а по оси ординат — температуру системы.

Фазовые диаграммы можно классифицировать на *диаграммы кипения*, описывающие равновесия между жидкими и газообразной фазами (пример построения диаграмм кипения приведён в лабораторной работе № 18), и *диаграммы плавкости*, описывающие равновесия между твёрдыми и жидкими фазами. Диаграммы плавкости, в свою очередь, подразделяются на *несколько типов*, в зависимости от того, какие фазы выделяются из раствора при его кристаллизации. Эти типы диаграмм плавкости будут рассмотрены ниже.

Для построения фазовых диаграмм можно использовать различные экспериментальные методы. Одним из первых методов, применяющихся для проведения фазового анализа, является *препаративный* метод. Однако его применение весьма трудоёмко в связи с необходимостью разделения фаз и проведения их количественного анализа. В основе метода *физико-химического анализа* лежит изучение функциональной связи между значениями каких-либо физических свойств системы и факторами, определяющими её равновесие. Физико-химический анализ не прибегает к изоляции фаз и исследует общие свойства всей системы.

Наиболее простым и широко распространённым вариантом метода физико-химического анализа является *термический анализ*.

Этот метод основан на изучении *кривых охлаждения* — зависимостей температуры охлаждаемой системы от времени. Его основная идея заключается в следующем.

Если при охлаждении системы не происходит никаких фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, то температура системы по мере охлаждения будет *непрерывно и плавно* понижаться. Если система не совершает никаких видов работы, то бесконечно малое изменение количества теплоты будет прямо пропорционально дифференциалу температуры

$$\delta Q = C_p(T) \cdot dT, \quad (221)$$

где $C_p(T)$ — изобарная теплоёмкость системы, являющаяся функцией температуры. Примем допущение о том, что система охлаждается *с постоянной скоростью*. В этом случае от системы в единицу времени отводится постоянное количество теплоты q . Очевидно, что

$$\delta Q = q \cdot d\tau, \quad (222)$$

где $d\tau$ — дифференциал времени. Отсюда следует, что

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q}{C_p(T)}. \quad (223)$$

Зависимость температуры охлаждающейся системы от времени будет определяться теплоёмкостью системы, которая в отсутствие фазовых переходов будет гладкой функцией температуры. То есть кривая охлаждения тоже будет иметь плавный характер. Кроме того, существует приближённая формула зависимости температуры охлаждающейся системы от времени

$$\frac{dT}{d\tau} = -k \cdot (T - T_0). \quad (224)$$

Здесь T — температура системы, T_0 — температура окружающей среды.

Если же в системе происходит какое-либо фазовое превращение, то может быть два типа кривых охлаждения.

1. Если отводимая теплота q *полностью* возмещается теплотой фазового превращения, то пока происходит превращение, несмотря на постоянный отвод тепла, температура системы остаётся постоянной, и на кривой охлаждения появляется *горизонтальный участок* (рис. 55). Величина этого участка тем больше, чем больше масса системы. Причём часто для начала превращения необходимо некоторое переохлаждение, поэтому реальные кривые получаются примерно такими, как изображено пунктирной линией.

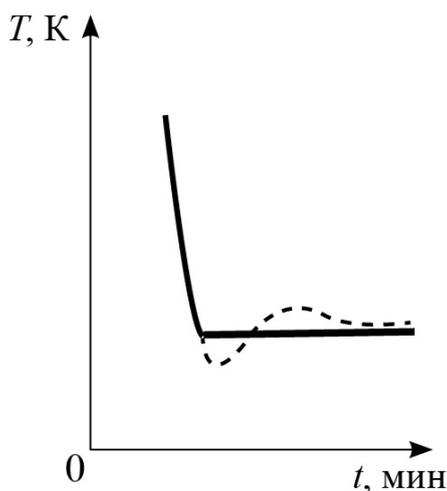


Рис. 55. Теоретическая и практическая кривые охлаждения с температурной остановкой

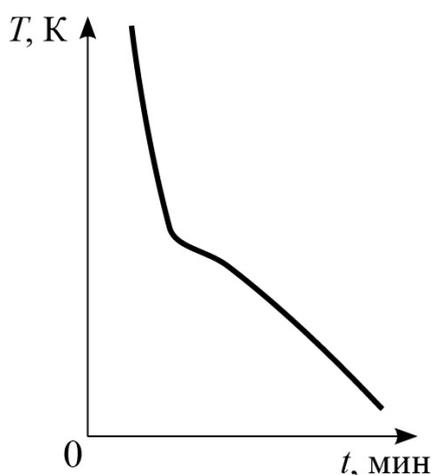


Рис. 56. Кривая охлаждения с температурным изломом

Температурная остановка на кривых охлаждения характерна для фазовых переходов, сопровождающихся *исчезновением одной фазы системы и появлением другой*. В ходе таких процессов система находится в инвариантном состоянии ($f = 0$).

2. Если отводимая от системы теплота возмещается теплотой фазового перехода лишь *частично*, то температурной остановки на кривой не будет, произойдёт лишь *замедление* процесса охлаждения, и на кривой появится *излом* (рис. 56). Температурный излом характерен для фазовых переходов, в ходе которых происходит *исчезновение одной фазы или появление другой*, система находится в моновариантном состоянии ($f = 1$).

Именно анализ температур, при которых на кривых охлаждения появляются температурные остановки или изломы, лежит в основе метода термического анализа и позволяет построить диаграмму плавкости. Однако

для того чтобы сделать это корректно, необходимо обладать знаниями о типах диаграмм плавкости и видах кривых охлаждения, соответствующих этим диаграммам.

Диаграмма плавкости системы, образующей твёрдые растворы

Если двухкомпонентная система образована геометрически и химически подобными веществами, то эти вещества, кристаллизуясь, образуют твёрдые растворы. Если атомы или молекулы растворяемого вещества при кристаллизации размещаются в пустых ме-

стах решётки растворителя между её узлами, то такой твёрдый раствор называется *твёрдым раствором внедрения*. Твёрдые растворы, у которых атомы или молекулы растворяемого вещества располагаются в узлах кристаллической решётки растворителя, называются *твёрдыми растворами замещения*.

Диаграмма плавкости системы, образующей твёрдые растворы, изображена на рис. 57.

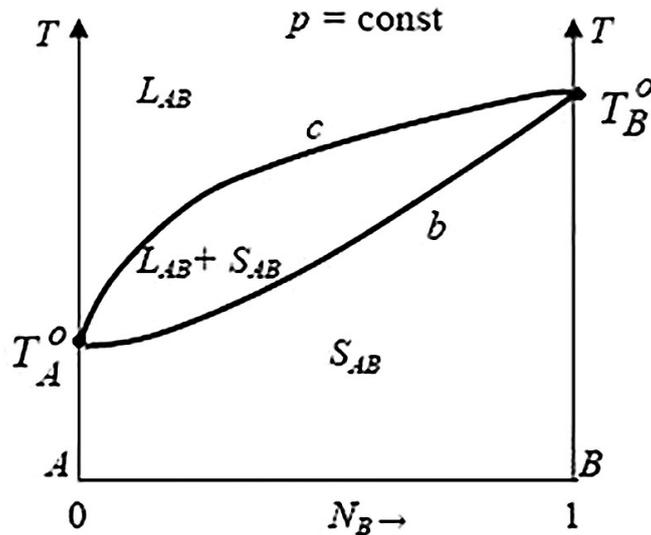


Рис. 57. Диаграмма плавкости системы, образующей твёрдые растворы

Использованные на рис. 57 обозначения:

N_B — концентрация вещества В в системе;

T_A^o, T_B^o — температуры кристаллизации чистых веществ А и В;

L_{AB} — область жидкого раствора веществ А и В;

S_{AB} — область твёрдого раствора веществ А и В;

$L_{AB} + S_{AB}$ — двухфазная область, включающая жидкий и твёрдый растворы обоих веществ;

линия ликвидуса $T_A^o c T_B^o$ — линия зависимости состава жидкой фазы от температуры;

линия солидуса $T_A^o b T_B^o$ — линия зависимости состава твёрдой фазы от температуры.

Для того чтобы определить состав фаз, находящихся в равновесии в какой-либо двухфазной области при данной температуре, всегда используется один и тот же подход. Через точку, соответствующую нужной температуре, проводится горизонтальная линия (коннода) до пересечения с линиями границ раздела двухфазной и однофазных областей. Равновесный состав фазы находится как

проекция на ось абсцисс точки пересечения конноды с линией границы области данной фазы с двухфазной областью. На рис. 58 показан пример нахождения равновесного состава жидкой и твёрдой фаз при температуре, соответствующей точке a . Состав жидкой фазы определяется проекцией точки c (пересечение конноды с линией ликвидуса), состав твёрдой фазы — проекцией точки b (пересечение конноды с линией солидуса).

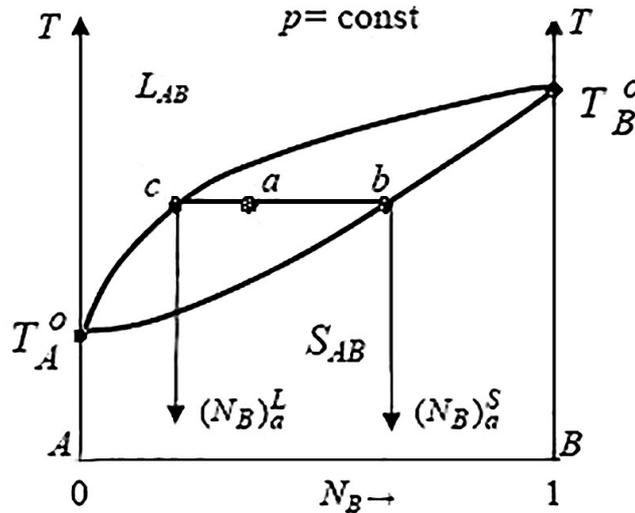


Рис. 58. Пример нахождения равновесного состава фаз

Для данного типа диаграммы плавкости будут характерны два вида кривых охлаждения. Первый вид — кривая охлаждения *чистого вещества А* или *В* (см. рис. 59).

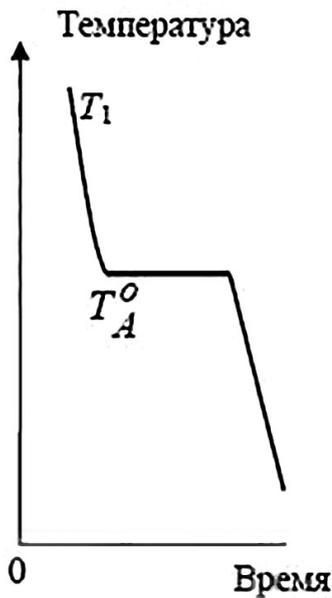


Рис. 59. Кривая охлаждения чистого вещества

Пусть имеется расплавленное чистое вещество **А** при температуре T_1 . В интервале температур от T_1 до T_A^0 происходит охлаждение расплавленного вещества **А**. На кривой охлаждения этому соответствует участок $T_1 T_A^0$. Число компонентов $k = 1$, число фаз $\phi = 1$ (жидкая фаза), условная вариантность системы $f = 1$. При достижении температуры кристаллизации в системе будет одновременно находиться две фазы ($\phi = 2$): расплав чистого вещества **А** и кристаллы чистого вещества **А**. Условная вариантность системы $f = 0$, то есть на кривой

охлаждения появится температурная остановка. Затем после полной кристаллизации вещества **A** будет происходить охлаждение твёрдой фазы ($\phi = 1$), условная вариантность системы снова будет $f = 1$.

Охлаждение расплава, содержащего оба вещества, будет характеризоваться кривой другого вида (рис. 60). Для удобства кривая охлаждения изображена в том же масштабе по температуре, что и диаграмма плавкости.

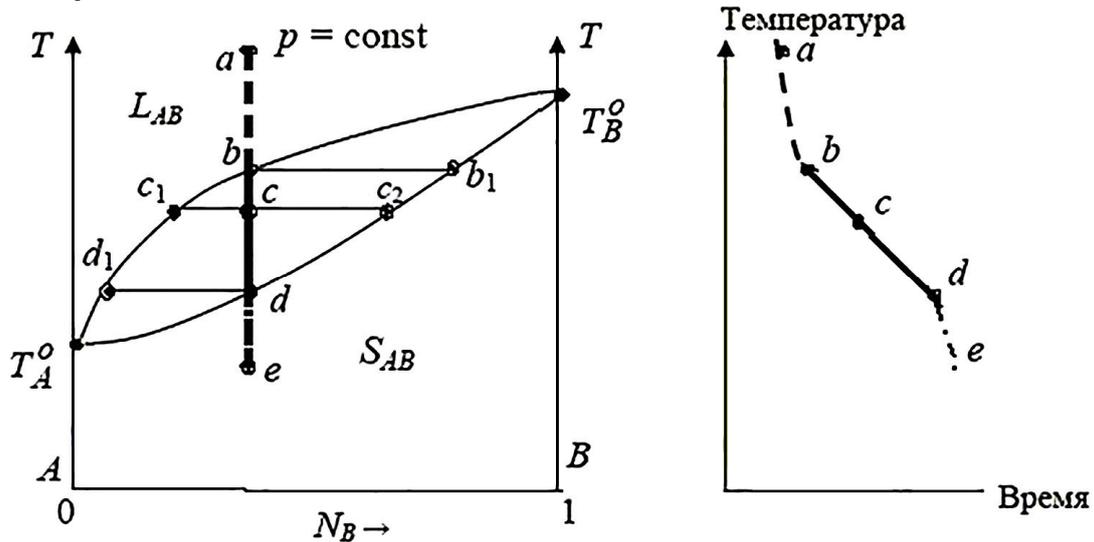


Рис. 60. Кривая охлаждения твёрдого раствора

Участок ab: происходит охлаждение жидкой фазы (расплава), $k = 2$ (**A** и **B**), $\phi = 1$, система бивариантна ($f = 2$).

Участок bcd: начинается выпадение кристаллов твёрдого раствора, при этом $k = 2$ (**A** и **B**), $\phi = 2$ (жидкая фаза + кристаллы твёрдого раствора), система моновариантна ($f = 1$), поэтому на кривой охлаждения появится излом. По диаграмме плавкости видно, что равновесный состав жидкой и твёрдой фаз при охлаждении *меняется*, так как конноды при разных температурах пересекают линии ликвидуса и солидуса в разных точках. Состав жидкой фазы изменяется от точки *b* до точки *d*₁, состав твёрдой фазы — от точки *b*₁ до точки *d*. Первые выпавшие кристаллы твёрдого раствора имеют состав точки *b*₁, последние капли жидкости имеют состав точки *d*₁.

Участок de: после полного исчезновения жидкой фазы происходит дальнейшее охлаждение твёрдого раствора, $k = 2$, $\phi = 1$, $f = 2$.

Несмотря на то, что в ходе кристаллизации при разных температурах из расплава выпадают кристаллы твёрдого раствора разного состава, полностью затвердевший расплав не представляет собой смесь кристаллов твёрдого раствора разного состава. Окончательно затвердевший расплав будет состоять только из одних однородных

кристаллов твёрдого раствора состава, совпадающего с составом исходного расплава. При достижении равновесия ранее выпавшие кристаллы твёрдого раствора другого состава будут исчезать, и в результате диффузии произойдёт перераспределение вещества между жидкостью и ранее выпавшими кристаллами.

Диаграмма плавкости системы с простой эвтектикой

Диаграммы плавкости такого вида характерны для систем, характеризующихся *полной нерастворимостью* веществ **A** и **B** друг в друге в *твёрдом* состоянии. Это означает, что никаких твёрдых растворов в системе не образуется, а вещества находятся в виде *механической смеси* компонентов **A** и **B**. Вид диаграммы плавкости системы с простой эвтектикой представлен на рис. 61.

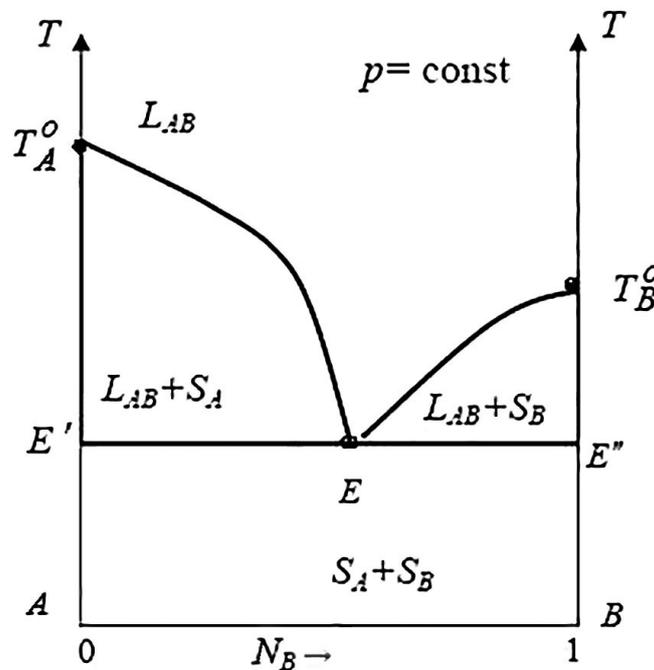


Рис. 61. Диаграмма плавкости системы с простой эвтектикой

Здесь T_A^o , T_B^o — температуры кристаллизации чистых веществ **A** и **B**;

E — точка эвтектики;

L_{AB} — область жидкого раствора веществ **A** и **B**;

S_A — кристаллы вещества **A**;

S_B — кристаллы вещества **B**;

$L_{AB} + S_A$ — двухфазная область, включающая жидкий раствор и кристаллы вещества **A**;

$L_{AB} + S_B$ — двухфазная область, включающая жидкий раствор и кристаллы вещества **B**;

$S_A + S_B$ — двухфазная область, включающая кристаллы вещества **A** и кристаллы вещества **B**;

линия ликвидуса $T_A^o E T_B^o$ — линия зависимости состава жидкой фазы от температуры.

По поводу линии солидуса есть два подхода: если рассматривать линию солидуса как линию зависимости состава твёрдой фазы от температуры, то поскольку в левой области диаграммы $L_{AB} + S_A$ выпадают кристаллы чистого вещества **A**, а в правой $L_{AB} + S_B$ — кристаллы чистого вещества **B**, то с этой точки зрения линии солидуса — это $T_A^o E'$ и $T_B^o E''$. Однако часто в учебной литературе рассматривают линию солидуса как линию, ниже которой в системе существуют *только* твёрдые фазы. Тогда линия солидуса — это $E'EE''$. Линия $E'EE''$ также называется *эвтектической горизонталью*.

На рис. 62 приведены различные виды кривых охлаждения, характерные для данного типа диаграммы.

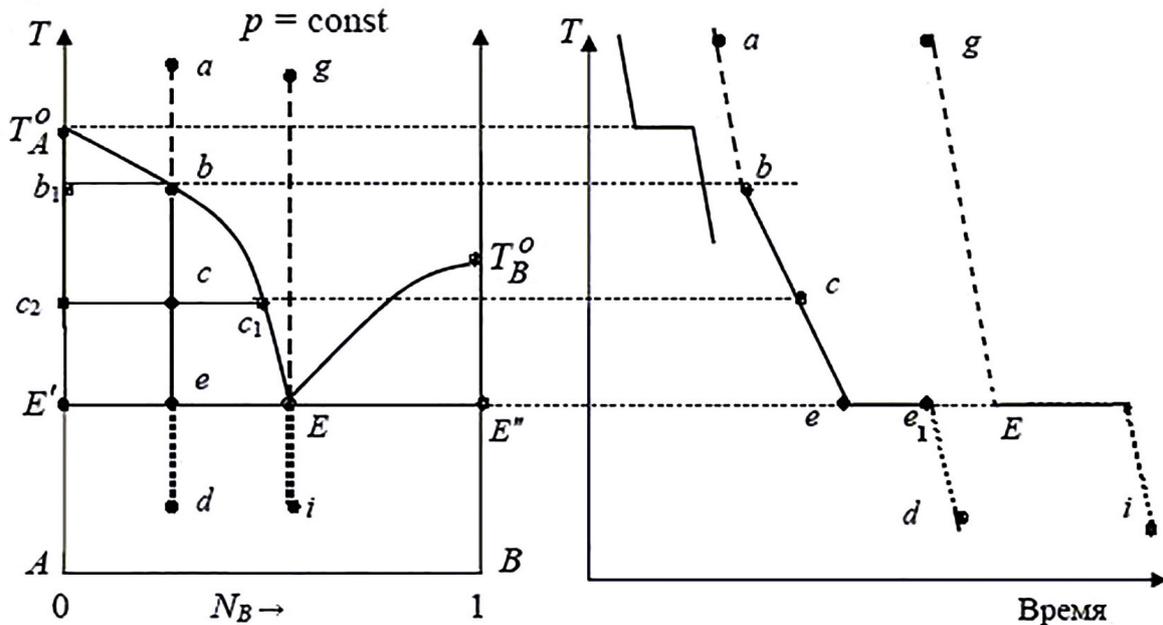


Рис. 62. Виды кривых охлаждения для системы с простой эвтектикой

Первая кривая — это кривая охлаждения чистого вещества **A**, она рассмотрена ранее. Вторая кривая соответствует охлаждению расплава состава точки *a*. На ней можно выделить следующие участки.

Участок *ab*: охлаждение расплава, $k = 2$ (**A** и **B**), $\phi = 1, f = 2$.

Участок bce: когда в процессе охлаждения будет достигнута температура, при которой раствор становится *насыщенным* относительно вещества **A**, оно будет переходить в твёрдое состояние: $k = 2$, $\phi = 2$ (жидкая фаза + кристаллы **A**), условная вариантность системы $f = 1$, на кривой охлаждения появляется излом. Поскольку компонент **A** кристаллизуется, то расплав будет обогащаться компонентом **B**, его состав изменяется от точки *b* до точки *E*, при этом твёрдая фаза будет состоять из кристаллов чистого вещества **A**. Последние капли жидкости будут иметь состав точки *E*.

Участок ee₁: при достижении некоторой температуры расплав становится насыщенным и относительно вещества **A**, и относительно вещества **B**. С этого момента оба вещества будут совместно переходить в твёрдое состояние. Этому равновесию на диаграмме плавкости соответствует эвтектическая горизонталь, $k = 2$, $\phi = 3$ (кристаллы **A**, кристаллы **B** и расплав состава точки эвтектики), система инвариантна ($f = 0$), на кривой охлаждения появится температурная остановка.

Участок e₁d: дальнейшее охлаждение кристаллов **A** и **B**, $k = 2$, $\phi = 1$, $f = 2$.

Третий вид кривой охлаждения отвечает расплаву точки *g* (так называемому эвтектическому расплаву). Поскольку при охлаждении системы состава эвтектической точки расплав становится насыщенным сразу относительно обоих компонентов, то кривая охлаждения имеет вид, похожий на кривую охлаждения чистого вещества. Но следует помнить, что кристаллизующаяся из этого расплава *эвтектика* — это не чистое вещество, а *механическая смесь* кристаллов **A** и **B**. Такая смесь обладает особыми свойствами, она имеет наиболее низкую во всей системе температуру плавления.

Диаграмма плавкости системы с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

Возможна ситуация, когда компоненты системы обладают *ограниченной* растворимостью друг в друге в твёрдом состоянии. То есть твёрдый раствор образуется только в некотором интервале концентраций компонентов, а при превышении порога предельной растворимости твёрдый раствор находится в равновесии с механической смесью компонентов. На рис. 63 изображена соответствующая диаграмма плавкости.

Здесь твёрдый раствор компонентов **A** и **B** (S_{AB}) обозначен символом α , остальные обозначения те же, что и на предыдущих диаграммах плавкости. В области **1** в равновесии находятся расплав и твёрдый

раствор $L_{AB} + \alpha$. Линия ликвидуса — это $T_A^o ET_B^o$. Линии солидуса — $T_A^o E'$ и $T_B^o E''C$, если их рассматривать как зависимость состава твёрдой фазы от температуры, и $E'EE''T_B^o$, если рассматривать как линию, ниже которой в системе существуют только твёрдые фазы.

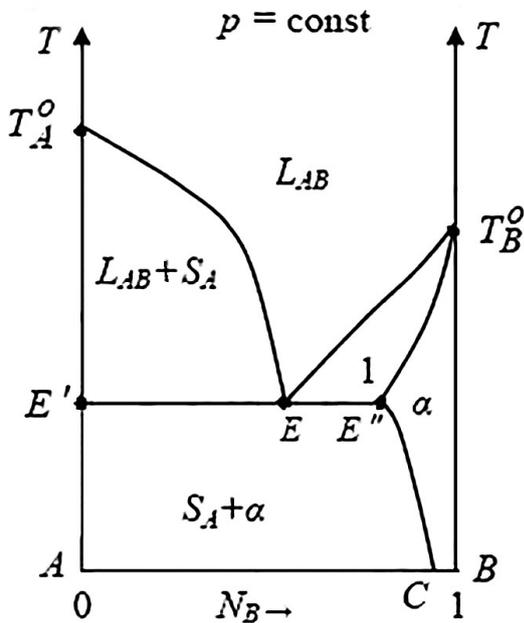


Рис. 63. Диаграмма плавкости системы с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

В области составов, где твёрдый раствор не образуется, кривые охлаждения будут аналогичны рассмотренным ранее (см. рис. 62). В области составов, где образуется твёрдый раствор, кривые охлаждения будут иными (рис. 64).

Участок ab : $k = 2$ (А и В), $\phi = 1, f = 2$.

Участок bc : $k = 2, \phi = 2$ ($L_{AB} + \alpha$), $f = 1$.

Участок cd : $k = 2, \phi = 1$ (твёрдый раствор α), $f = 2$.

Участок de : $k = 2, \phi = 2$ ($S_A + \alpha$), $f = 1$.

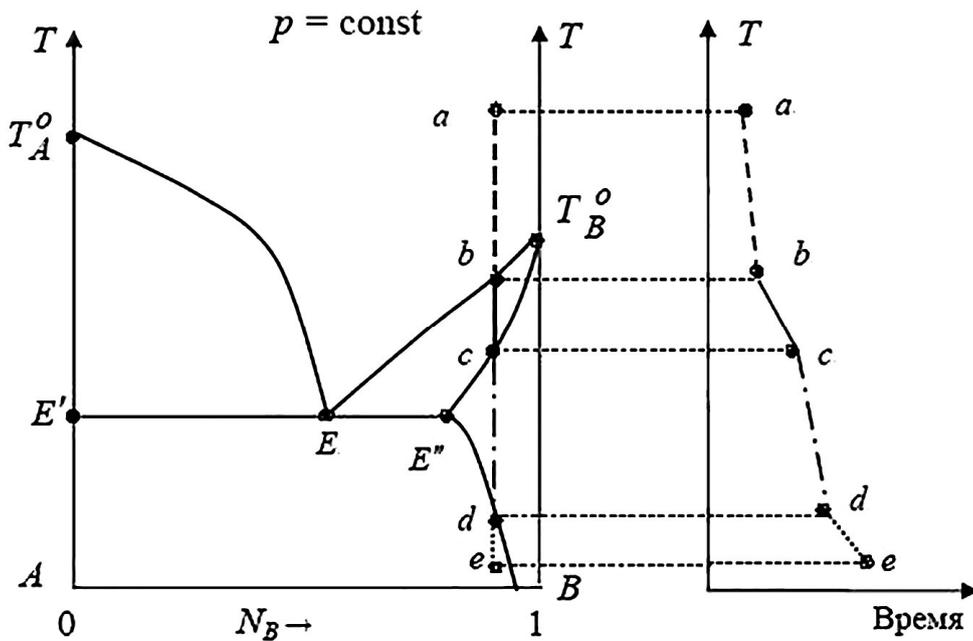


Рис. 64. Кривая охлаждения для системы с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

Диаграмма плавкости системы с образованием устойчивого химического соединения

Компоненты двойной системы в твёрдом состоянии могут не только образовывать механические смеси и твёрдые растворы, но и вступать в *химическое взаимодействие* друг с другом. Если образующееся химическое соединение *устойчиво* при всех температурах вплоть до точки плавления, то считается, что оно плавится *конгруэнтно*, то есть имеет совпадающую по составу точку плавления. Диаграмма плавкости такой системы представлена на рис. 65.

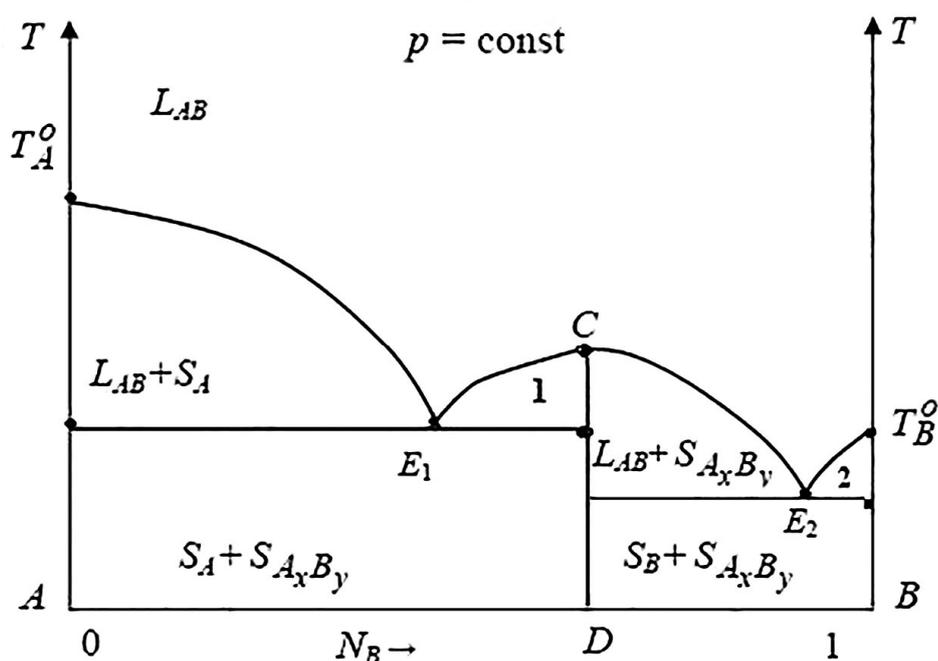


Рис. 65. Диаграмма плавкости системы с образованием устойчивого химического соединения

Эту диаграмму можно рассматривать в виде сочетания двух диаграмм плавкости с простой эвтектикой.

Первая: вещество **A** и устойчивое химическое соединение A_xB_y с эвтектикой в точке E_1 .

Вторая: устойчивое химическое соединение A_xB_y и вещество **B** с эвтектикой в точке E_2 .

Область **1** соответствует равновесию $L_{AB} + S_{A_xB_y}$, область **2** — равновесию $L_{AB} + S_B$. Линия ликвидуса — это $T_A^0 E_1 C E_2 T_B^0$. Отрезок CD — ось чистого устойчивого химического соединения A_xB_y . C — *сингулярная точка*.

Система, отвечающая составу, характеризуемому сингулярной точкой, ведёт себя как *однокомпонентная*. Поэтому соответствующую

щая ей кривая охлаждения аналогична кривым охлаждения чистых компонентов. Кривые охлаждения систем других составов будут полностью аналогичны рассмотренным ранее.

Диаграмма плавкости системы с образованием неустойчивого химического соединения

Возможна ситуация, при которой химическое соединение, образующееся из двух компонентов, *неустойчиво* при высоких температурах. В этом случае оно не может быть расплавлено без разрушения, поскольку ещё до достижения точки плавления начинает диссоциировать на отдельные фрагменты. Считается, что такое соединение плавится *инконгруэнтно*.

Диаграммы плавкости таких систем не имеют максимума, их называют диаграммами со *скрытым* максимумом (рис. 66).

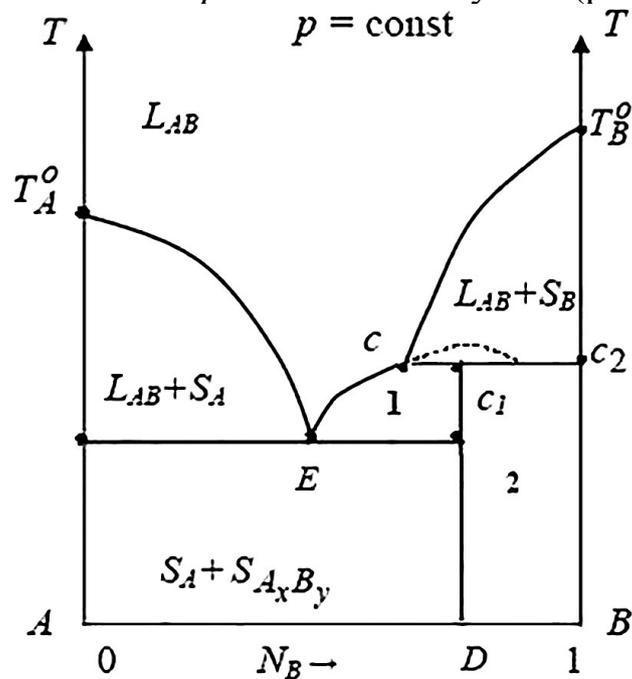


Рис. 66. Диаграмма плавкости системы с образованием неустойчивого химического соединения

Область **1** соответствует равновесию $L_{AB} + S_{A_xB_y}$, область **2** — равновесию $S_{A_xB_y} + S_B$. Линия ликвидуса — это $T_A^0 E c T_B^0$. Отрезок $c_1 D$ — ось чистого неустойчивого химического соединения $A_x B_y$; c — *перитектическая* точка; cc_2 — *перитектическая горизонталь*, или линия разрушения химического соединения.

На рис. 67 приведены некоторые виды кривых охлаждения, характерных для данной диаграммы плавкости.

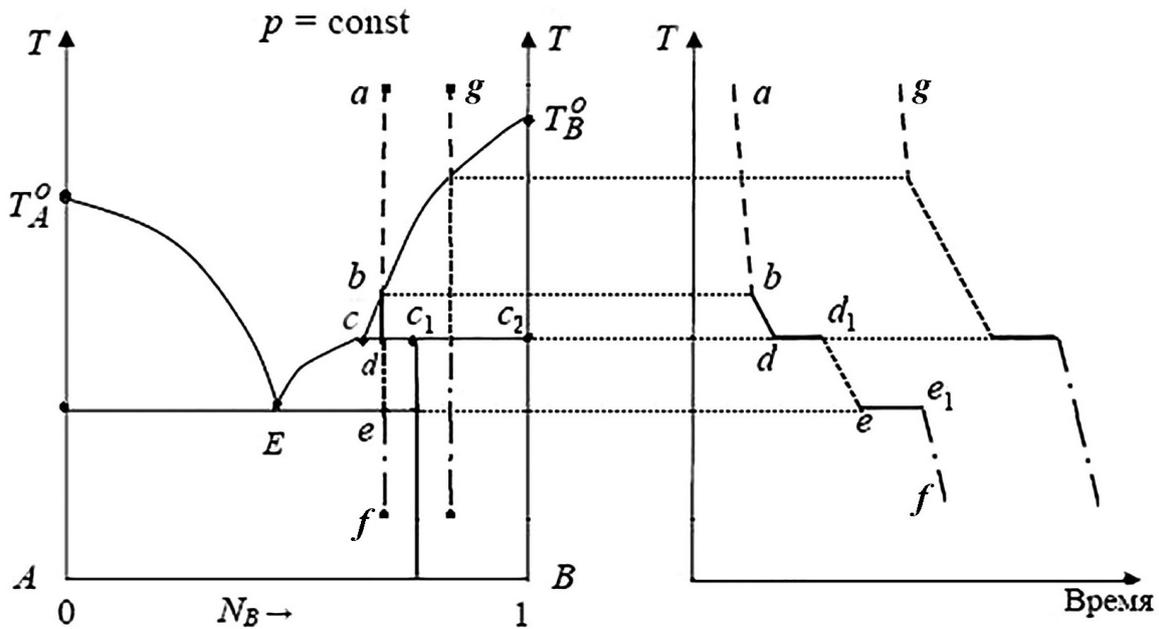


Рис. 67. Виды кривых охлаждения для системы с образованием неустойчивого химического соединения

На кривой охлаждения системы состава точки *a* можно выделить следующие участки.

Участок *ab*: охлаждение расплава, $k = 2$ (**A** и **B**), $\phi = 1, f = 2$.

Участок *bd*: выделение из расплава кристаллов вещества **B**, $k = 2, \phi = 2$ (расплав + кристаллы **B**), $f = 1$.

Участок *dd*₁: при достижении некоторой температуры в системе появляется термодинамическая возможность существования химического соединения **A_xB_y**. Происходит *взаимодействие* между расплавом и твёрдым веществом **B** с образованием соединения **A_xB_y**. В равновесии находятся *три* фазы — расплав состава точки *c*, чистый компонент **B** и чистое химическое соединение **A_xB_y** состава точки *c*₁ ($\phi = 3$). Условная вариантность системы равна нулю ($f = 0$), поэтому на кривой охлаждения появится температурная остановка. Процесс образования химического соединения будет продолжаться до полного исчезновения твёрдого вещества **B**.

Участки *d*₁*e*, *ee*₁, *ef*: охлаждение протекает как в системе с простой эвтектикой (см. рис. 24), с той лишь разницей, что роль второго компонента выполняет не чистое вещество **B**, а химическое соединение **A_xB_y**.

Диаграмма плавкости системы с перитектикой

Возможна ситуация, когда в системе образуется не один, а два или более типов твёрдых растворов. Эти твёрдые растворы могут

отличаться друг от друга, например, типом кристаллической решётки. Диаграмма плавкости системы подобного типа приведена на рис. 68.

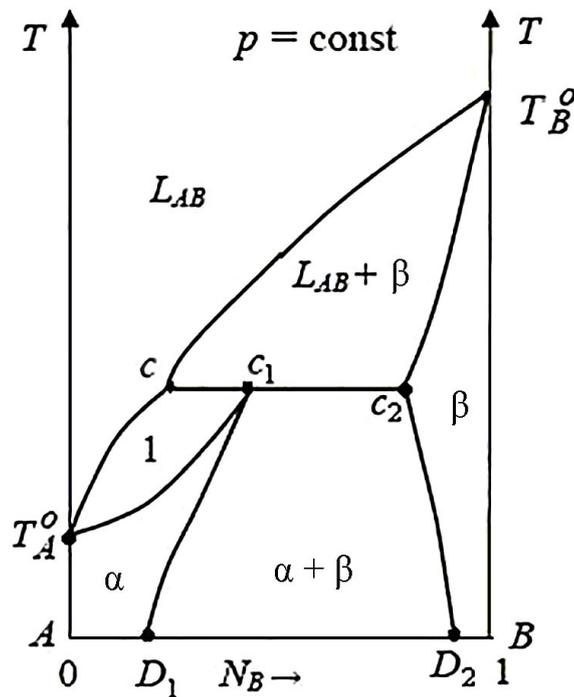


Рис. 68. Диаграмма плавкости системы с перитектикой

Обозначения всех областей указаны на диаграмме. В области 1 в равновесии находятся $L_{AB} + \alpha$. Существуют две однофазные области твёрдых растворов: раствор α (ограничен линией $T_A^o c_1 D_1$) и раствор β (ограничен линией $T_B^o c_2 D_2$). Эти же линии можно считать линиями солидуса. Линия ликвидуса — это $T_A^o c T_B^o$; c — *перитектическая* точка; cc_1c_2 — *перитектическая горизонталь*.

Перитектическая горизонталь соответствует состоянию системы, при котором в равновесии находятся три фазы ($\phi = 3$): расплав состава точки c , твёрдый раствор α состава точки c_1 и твёрдый раствор β состава точки c_2 . В этом состоянии система инвариантна ($f = 0$), поэтому на кривых охлаждения при переходе через перитектическую горизонталь будет наблюдаться температурная остановка. Кривые охлаждения для некоторых составов данной диаграммы приведены на рис. 69.

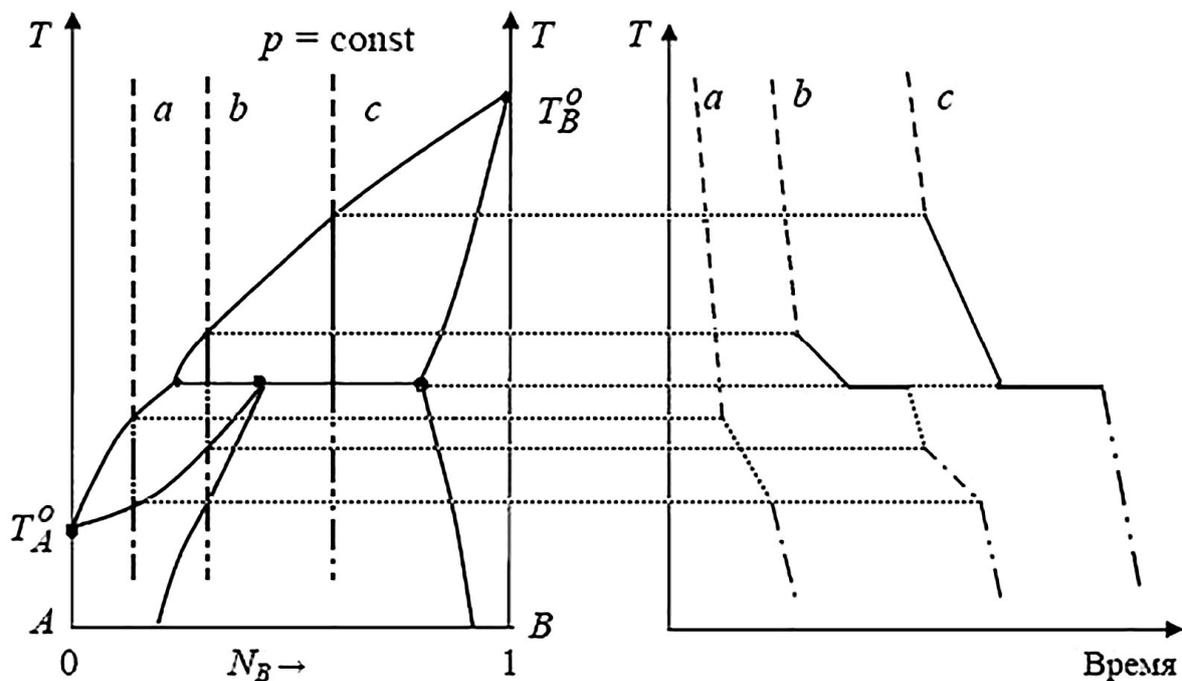


Рис. 69. Виды кривых охлаждения для системы с перитектикой

Диаграмма плавкости системы с куполом расщепления

Если в системе образуется две различные жидкости или два различных твёрдых раствора, то возможно возникновение явления *расщепления*. Например, система, состоящая из двух жидкостей, может быть гомогенной при одном соотношении компонентов, но жидкости могут не смешиваться друг с другом при другом соотношении компонентов.

Пример расщепления в системе двух твёрдых растворов показан на рис. 70.

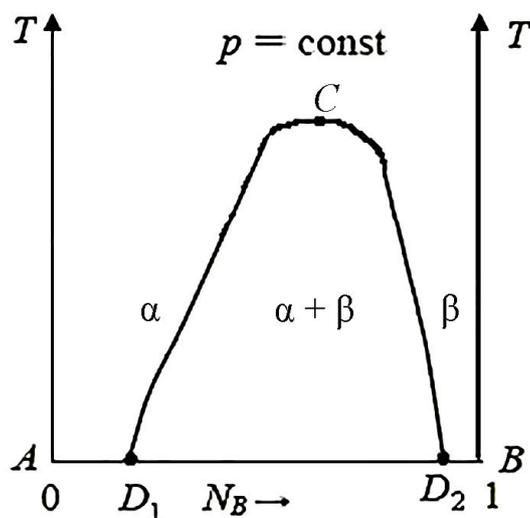


Рис. 70. Диаграмма плавкости системы с куполом расщепления

Выше температуры точки C твёрдый раствор является гомогенным (вся система находится при температурах ниже линии солидуса). Температура, соответствующая точке C , называется *критической температурой раслаивания*. Ниже этой температуры в системе существуют два твёрдых раствора — α и β . Существуют две области однофазных твёрдых растворов и двухфазная область, ограниченная линией D_1CD_2 . Внутри этой области оба твёрдых раствора находятся в равновесии. Линия D_1CD_2 называется *куполom раслаивания*.

Возможна и обратная ситуация, когда критическая температура раслаивания является минимальной, а не максимальной температурой, как на рис. 70. Существуют и системы, имеющие и минимальную, и максимальную температуры раслаивания.

При переходе через линию купола раслаивания в системе изменяется число фаз на одну, поэтому изменяется и условная вариантность системы. На кривой охлаждения появляется температурный излом.

Следует отметить, что фазовые диаграммы реально существующих двойных систем являются *более сложными* и сочетают в себе элементы фазовых диаграмм, рассмотренных выше. Поэтому и кривые охлаждения, снятые с таких систем, могут сочетать в себе элементы рассмотренных выше видов кривых охлаждения.

Применение метода термического анализа при невысоких температурах связано с некоторыми трудностями. В соответствии с формулой (224) скорость охлаждения можно считать приблизительно постоянной, только если $T \gg T_0$. При невысоких температурах трудно добиться условий равномерного охлаждения системы, поэтому по мере снижения температуры скорость охлаждения существенно снижается.

Метод термического анализа является кинетическим, и полученные данные лишь приближённо соответствуют равновесному состоянию системы. Поэтому возможен некоторый экспериментальный разброс точек и неполная воспроизводимость результатов измерений.

Кроме того, проявление явления переохлаждения в системе затрудняет обработку кривых охлаждения. Все вышеперечисленные факторы приводят к тому, что температурные изломы или остановки на кривых могут иметь маловыраженный характер. Дифференцирование кривых охлаждения позволяет увеличить их разрешение и облегчить анализ.

Список вопросов для самоподготовки*

1. Основные понятия химической термодинамики: система, фаза, компонент. Классификация термодинамических систем.

2. Термодинамические переменные. Термодинамические параметры и термодинамические функции. Классификация термодинамических переменных.

3. Термодинамическое состояние. Классификация термодинамических состояний.

4. Термодинамический процесс. Классификация термодинамических процессов.

5. Функции состояния и функции перехода. Свойства функций состояния.

6. Основные аксиомы термодинамики. Постулат о равновесии (основной постулат термодинамики). Границы и условия его применимости. Нулевое начало термодинамики. Температура. Абсолютная температурная шкала.

7. Уравнение состояния. Термическое и калорическое уравнения состояния. Общие принципы термодинамического описания системы. Вариантность.

8. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для реального газа. Термические коэффициенты. Уравнение состояния конденсированной фазы.

9*. Закон сохранения и превращения энергии. Полная энергия и внутренняя энергия системы. Первое начало термодинамики. Математическая формулировка первого начала термодинамики, её применимость. Формы передачи энергии. Эквивалентность теплоты и работы.

10. Работа. Виды работы. Механическая и немеханическая работа. Работа идеального газа в различных процессах.

11. Теплота. Калорические коэффициенты. Теплоёмкость. Истинная и средняя, изобарная и изохорная теплоёмкости.

12*. Связь различных видов теплоёмкости друг с другом в общем виде и в частных случаях (идеальный газ, конденсированная среда). Энтальпия. Зависимость теплоёмкости от давления и объёма.

13. Применение первого начала термодинамики к химическим процессам. Термохимия. Закон Гесса, условия его справедливости. Теплоты реакций Q_p и Q_v .

* Звёздочкой отмечены вопросы повышенной сложности.

14. Стандартное состояние и стандартная энтальпия химических реакций. Теплоты образования и теплоты сгорания. Возможности расчёта энтальпий химических реакций (на примере конкретных реакций).

15. Калориметрия. Устройство и принцип работы калориметра. Измерение тепловых эффектов калориметрическим методом. Методика выполнения калориметрического опыта и обработка его результатов.

16. Термохимическая и термодинамическая системы знаков. Термохимические уравнения.

17. Зависимость теплоты реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа и его вывод. Температурные ряды теплоёмкости.

18*. Второе начало термодинамики. Его значение и основной смысл. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Постулат Клаузиуса. Постулат Томсона.

19. Математическая формулировка второго начала термодинамики. Неравенство Клаузиуса. Энтропия.

20. Расчёт изменения энтропии при протекании различных процессов. Соотношения Максвелла.

21. Третье начало термодинамики. Постулат Планка. Абсолютная энтропия.

22*. Статистический характер второго закона термодинамики. Статистическая трактовка энтропии. Термодинамическая вероятность состояния системы. Уравнение Больцмана.

23*. Математический аппарат термодинамики. Основное уравнение термодинамики. Фундаментальные уравнения Гиббса.

24*. Характеристические функции. Естественные переменные. Пример полного термодинамического описания системы с использованием одной характеристической функции.

25*. Термодинамические потенциалы. Условия термодинамического равновесия. Критерии самопроизвольного протекания процесса.

26*. Уравнение Гиббса — Гельмгольца, его вывод и анализ.

27. Термодинамические потенциалы идеальных и реальных газов. Летучесть и коэффициент летучести.

28. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Фазовые переходы первого рода. Фазовые переходы второго рода.

29. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы. Тройная и критическая точки.

30*. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона, его вывод в дифференциальной и интегральной формах и анализ.

31. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

32. Понятие раствора, способы выражения состава раствора.

33*. Системы с переменным числом частиц. Химический потенциал. Способы выражения химического потенциала. Свойства химического потенциала.

34*. Связь химических потенциалов компонентов раствора друг с другом. Теорема Эйлера.

35*. Уравнение Гиббса — Дюгема, его вывод, запись в различных формах и анализ.

36. Фундаментальные уравнения термодинамики растворов.

37. Условия равновесия и самопроизвольного протекания процесса, выраженные через химический потенциал.

38. Зависимость химического потенциала от давления и температуры.

39. Химические потенциалы компонентов смеси идеальных и реальных газов.

40. Парциальные молярные величины. Свойства парциальных молярных величин. Связь парциальных молярных величин между собой.

41. Аналитические методы определения химических потенциалов и парциальных молярных величин.

42. Графические методы определения химических потенциалов и парциальных молярных величин. Метод касательных. Метод отрезков на осях.

43. Классификация конденсированных растворов. Идеальные (совершенные), предельно разбавленные, регулярные и атермальные растворы.

44. Равновесие «идеальный раствор — пар». Упругость пара компонента над раствором. Закон Рауля, его графическая интерпретация.

45. Неидеальные растворы. Классификация отклонений от закона Рауля.

46. Предельно разбавленные растворы. Закон Генри. Применение законов Рауля и Генри для термодинамического описания предельно разбавленных растворов.

47. Химические потенциалы компонентов смеси идеальных и неидеальных газов, компонентов идеального и предельно разбавленного раствора.

48. Коллигативные свойства растворов неэлектролитов и растворов электролитов. Изотонический коэффициент.

49. Понижение температуры замерзания растворов нелетучих веществ. Качественное обоснование и вывод количественного уравнения. Криоскопия.

50. Криоскопическое определение молярной массы и степени диссоциации растворённого вещества.

51. Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Качественное обоснование и вывод количественного уравнения. Эбуллиоскопия.

52. Эбуллиоскопическое определение молярной массы и степени диссоциации растворённого вещества.

53. Осмос и осмотическое давление. Измерение осмотического давления.

54. Уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления. Определение молярной массы растворённого вещества.

55. Растворимость газов в жидкостях. Влияние давления, температуры, природы газа и природы растворителя.

56*. Растворимость твёрдых тел в жидкостях. Зависимость растворимости от давления и температуры. Уравнение Шредера в дифференциальной и интегральной формах, его анализ. Уравнение Планка — Ван-Лаара.

57*. Равновесие «жидкость — пар» в двухкомпонентных системах. Фазовые диаграммы «давление — состав», «температура — состав», «состав пара — состав жидкости». Первый закон Коновалова, его вывод.

58. Правило рычага. Изменение вида диаграмм в зависимости от типа отклонений от закона Рауля.

59. Второй закон Коновалова, его вывод. Азеотропия.

60. Анализ диаграмм кипения двойных смесей с экстремумом. Азеотропные растворы и возможности их разделения на чистые компоненты.

61. Распределение растворённого вещества между двумя несмешивающимися растворителями. Законы распределения Нернста и Нернста — Шилова.

62. Экстракция. Количественные характеристики экстракции.

63*. Однократная и многократная экстракция, преимущества и недостатки. Пример расчёта степени извлечения при однократной и дробной экстракции.

64. Активность, коэффициент активности. Стандартные состояния.

65. Определение активностей и коэффициентов активности по данным равновесия «жидкость — пар».

66. Определение активностей и коэффициентов активности методом криоскопии.

67. Определение активностей и коэффициентов активности методом эбуллиоскопии.

68. Определение активностей и коэффициентов активности по данным об осмотическом давлении.

69. Определение активностей и коэффициентов активности по закону распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

70. Определение активностей и коэффициентов активности по данным об электродвижущей силе (ЭДС).

71. Определение активностей и коэффициентов активности по данным о химическом равновесии.

72*. Вычисление активностей и коэффициентов активностей по уравнению Гиббса — Дюгема.

73. Общая характеристика химического равновесия. Химическая переменная. Закон действующих масс.

74. Химическое равновесие в газах. Константы равновесия K_p , K_x и K_f . Их выражение через степень превращения и равновесное давление (летучесть) в реакционной системе.

75*. Применение закона действующих масс. Расчёт выхода продукта реакции. Расчёт степени диссоциации.

76. Гомогенное равновесие в конденсированных растворах. Константы равновесия K_c и K_a . Связь между видами констант равновесия.

77. Уравнение изотермы химической реакции, его вывод и анализ.

78. Влияние температуры на константу равновесия. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа.

79. Принцип смещения равновесия Ле-Шателье — Брауна, его обоснование.

80. Влияние внешних параметров на состав равновесной системы. Методы смещения равновесия.

81. Стандартные потенциалы химических реакций. Метод комбинирования равновесий.

82*. Расчёт констант равновесия химических реакций по термохимическим данным. Тепловой закон Нернста.

83*. Расчёт констант равновесия химических реакций методом Тёмкина — Шварцмана.

84*. Расчёт констант равновесия химических реакций с помощью приведённой энергии Гиббса.

85. Теория равновесия в гетерогенных системах и учение о фазах. Условие гетерофазного равновесия.

86. Понятие о веществах, составляющих систему, компонентах, фазах и условной вариантности системы. Правило фаз Гиббса.

87. Равновесие «жидкость — твёрдая фаза». Основные типы диаграмм плавкости. Общие принципы анализа диаграмм плавкости.

88*. Метод термического анализа. Кривые охлаждения. Основные типы кривых охлаждения.

89. Диаграммы плавкости системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состоянии.

90*. Диаграммы плавкости системы с простой эвтектикой. Уточнение состава эвтектики по треугольнику Гаммана.

91*. Диаграммы плавкости системы с ограниченной растворимостью веществ в твёрдом состоянии.

92*. Диаграммы плавкости системы, образующей конгруэнтно плавящееся химическое соединение.

93*. Диаграммы плавкости системы, образующей инконгруэнтно плавящееся химическое соединение.

94*. Диаграммы плавкости системы с перитектикой.

95. Диаграммы плавкости системы с куполом расслаивания.

96. Представление составов и свойств трёхкомпонентной системы на концентрационном треугольнике.

97. Общая характеристика поверхностных явлений.

98. Явления на поверхности «жидкость — газ». Поверхностное натяжение.

99*. Потенциал омега (Ω). Термодинамические свойства поверхности раздела фаз.

100. Адсорбция на жидкой поверхности. Изотерма адсорбции Гиббса.

101. Адсорбция на твёрдой поверхности. Количественные характеристики адсорбции.

102. Изобара, изопикна и изотерма адсорбции. Общий вид и качественное описание изотермы адсорбции.

103. Зависимость адсорбируемости от температуры.

104*. Изотермы адсорбции Генри и Фрейндлиха. Параметры изотермы адсорбции Фрейндлиха, их физический смысл, предельные значения и методы определения.

105. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Параметры уравнения, их физический смысл, предельные значения и методы определения.

106*. Полимолекулярная адсорбция. Вывод и анализ уравнения изотермы адсорбции Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ).

Список рекомендуемой литературы

Основная*

1. Практикум по физической химии: термодинамика : учеб. пособие для студентов учреждений высш. проф. образования / под ред. Е. П. Агеева, В. В. Лунина. М. : Акад., 2010. 224 с.
2. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Сенченко. М. : Высш. шк., 2009. 527 с.
3. Основы физической химии: теория и задачи / В. В. Ерёмин, С. И. Каргов, И. А. Успенская и др. М. : Экзамен, 2005. 480 с.
4. Бажин, Н. М. Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. М. : Химия, 2004. 416 с.
5. Салем, Р. Р. Физическая химия: термодинамика / Р. Р. Салем. М. : Физматлит, 2004. 350 с.
6. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики / Н. В. Карякин. М. : Акад., 2003. 462 с.
7. Краснов, К. С. Физическая химия : в 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / К. С. Краснов. М. : Высш. шк., 1995. 512 с.
8. Фролов, Ю. Г. Физическая химия / Ю. Г. Фролов, В. В. Белик. М. : Химия, 1993. 464 с.
9. Дуров, В. А. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов / В. А. Дуров, Е. П. Агеев. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. 245 с.
10. Васильев, В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов : учеб. пособие / В. П. Васильев. М. : Высш. шк., 1982. 320 с.
11. Кнорре, Д. Г. Физическая химия / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. М. : Высш. шк., 1981. 328 с.
12. Эткинс, П. В. Физическая химия : в 2 ч. : пер. с англ. Ч. 1 / П. В. Эткинс. М. : Мир, 1980. 580 с.
13. Ерёмин, Е. Н. Основы химической термодинамики / Е. Н. Ерёмин. М. : Высш. шк., 1978. 391 с.
14. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. М. : Металлургия, 1976. 543 с.
15. Практикум по физической химии / под ред. Н. К. Воробьёва. Изд. 4-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1975. 368 с.
16. Практикум по физической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. С. В. Горбачёва. Изд. 3-е, перераб. и доп. М. : Высш. шк., 1974. 496 с.
17. Герасимов, Я. И. Курс физической химии : в 2 т. Т. 1 / Я. И. Герасимов. М. : Химия, 1969. 592 с.

* Источники имеются в научной библиотеке Челябинского государственного университета.

Дополнительная

18. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой.
Изд. 10-е, испр. и доп. СПб. : Иван Фёдоров, 2003. 240 с.
Изд. 9-е. СПб. : Спец. лит., 1998. 232 с.
Изд. 8-е, перераб. Л. : Химия, 1983. 231 с.
19. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя.
Изд. 7-е. Л. : Химия, 1974. 200 с.
Изд. 6-е, перераб. и доп. Л. : Химия, 1972. 200 с.
20. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье.
Изд. 7-е. М. : Альянс, 2007. 447 с.
Изд. 6-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1989. 446 с.
Изд. 5-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1979. 480 с.
Изд. 4-е, перераб. и доп. М. : Химия, 1971. 456 с.
21. Термические константы веществ : база данных [Электронный ресурс] // Химическая наука и образование в России. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcme.html>

Учебное издание

КЛАССИЧЕСКОЕ УНИВЕРСИТЕТСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

НИКОЛАЙЧУК Павел Анатольевич

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Редактор *Е. П. Машарова*

Компьютерная вёрстка, дизайн обложки *Т. В. Ростуновой*

На обложке — установки для термометрического титрования (слева) и для измерения зависимости давления насыщенного пара от температуры (справа), используемые в лабораторных работах практикума.

Подписано в печать 18.02.16.

Формат 60 × 84 $\frac{1}{16}$.

Усл. печ. л. 11,7. Уч.-изд. л. 12,0.

Тираж 100 экз. Заказ 10.

Цена договорная.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»
454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета
454001 Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57б