

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ЮТИ ТПУ
_____ С.А. Солодский
«__» _____ 2023 г.

Физическая химия

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу
«Физическая химия» для студентов всех форм обучения, обучающихся по
направлению 22.03.02 «Металлургия»

Составитель **А.П. Родзевич**

Издательство
Юргинского технологического института (филиала)
Томского политехнического университета
2023

УДК 541.1
ББК 24.5
Ф-50

Ф-50 **Физическая химия:** методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физическая химия» для студентов всех форм обучения, обучающихся по направлению 22.03.02 «Металлургия» / сост.: А.П. Родзевич; Юргинский технологический институт. – Юрга: Изд-во Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета, 2023. – 100 с.

УДК 541.1
ББК 24.5

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию
учебно-методической комиссией ЮТИ ТПУ
«___» _____ 2023 г.

Председатель УМК _____ Н.А. Сапрыкина

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ
Юргинский технологический институт (филиал), 2023
© Родзевич А.П., составление, 2023

Оглавление

Лабораторная работа № 1 Определение теплоты растворения неизвестной соли	4
Лабораторная работа № 2 Химическое равновесие. Определение константы равновесия	18
Лабораторная работа №3 Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы	25
Лабораторная работа №4 Определение парциальных молярных теплот растворения	49
Лабораторная работа №5 Электролитическая диссоциация	64
Лабораторная работа №6 Определение удельной поверхности пористых веществ. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем	83
Лабораторная работа №7 Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом электропроводности.....	87

Лабораторная работа № 1

Определение теплоты растворения неизвестной соли

Цель лабораторной работы: Определить теплоту растворения неизвестной соли.

Задачи:

- определить изменение температуры при растворении известной соли;
- определить интегральную теплоту растворения данной соли (по справочнику);
- рассчитать постоянную калориметра;
- определить ΔQ при растворении неизвестной соли;
- рассчитать интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

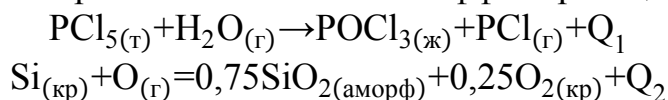
1. Теоретический материал и описание работы

Термохимия – это раздел химической термодинамики, в котором изучаются тепловые явления, сопровождающие различные физико-химические процессы (химические реакции, фазовые переходы и др.). При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии исходных веществ. Изучение этих изменений имеет большое значение для термодинамических и технологических расчетов и, кроме того, является одним из путей изучения энергии отдельных химических связей в молекуле и количественной оценки прочности этих связей. Термохимия, как и термодинамика в целом, оперирует только с веществом, т.е. с макроскопическими объектами, а не с индивидуальными частицами, их ассоциатами, ионами и т.д. Изменение внутренней энергии в различных процессах происходит путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты (кДж), которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственным видом работы является работа расширения, а температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы.

Тепловой эффект реакции определяется не только природой реагирующих веществ, но и их агрегатным состоянием. Кроме того, первостепенную роль приобретает полнота проведения реакции. Поэтому в термохимии при написании химических уравнений принято

включать тепловой эффект и указывать агрегатное состояние реагентов через символы (г), (ж), (т) или (к) означающие газообразное, жидкое и твердое или кристаллическое состояния. Такая запись называется термохимическим уравнением. Термохимические уравнения отличаются от обычных уравнений химических реакций указанием всех тех параметров, от которых зависит тепловой эффект реакции. Например,



В основе термохимии лежит следующий закон: *тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы*, открытый экспериментально проверенный Г.И. Гессом в 1840 году. Этот закон непосредственно следует из первого начала термодинамики

$$dU = \delta Q - dA_{\text{мех}} + \sum dA_{\text{немех}} \quad (1)$$

где dU – полный дифференциал внутренней энергии системы; $dA_{\text{мех}} = pdV$ – работа расширения; $dA_{\text{немех}}$ – другие виды работ (σds – работа по созданию новой поверхности, φde – работа электрических сил, $\sum \mu_i dn_i$ – работа химических сил и др.).

Для термохимических целей необходимо и достаточно, чтобы температуры исходных веществ и продуктов были одинаковы, независимо от промежуточных значений при протекании процесса. Например, при определении теплоты сгорания в калориметрической бомбе, температура системы значительно повышается в процессе сгорания, но в конце опыта становится близко к исходной.

При постоянном объеме и отсутствии всех видов немеханических работ из этого уравнения получаем

$$\Delta U = Q_V \quad (2)$$

где индекс V – обозначает постоянство объема.

Для многих процессов удобно использовать не изохорные теплоты Q_V , а изобарные Q_p . Из уравнения первого начала термодинамики и определение энтальпии – ($H = U + pV$) вытекает, что при $p = \text{const}$ и при отсутствии других видов работ кроме работы расширения

$$\Delta H = Q_p \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) следует, что для двух практически важных процессов – изобарного и изохорного – теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Для химических реакций, протекающих с участием газообразных веществ ΔH и ΔU связаны соотношением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT$$

где $\Delta v = \sum v_{\text{прод}} - \sum v_{\text{исх}}$ – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции.

Если реагенты представляют собой жидкие или твердые продукты, то различием между ΔH и ΔU можно пренебречь.

Сопоставление тепловых эффектов, которые можно определить при любой температуре и проведение термодинамических расчетов привело к необходимости введения понятия стандартного теплового эффекта. *За стандартный тепловой эффект принимают величину теплового эффекта при стандартном давлении $p^\circ = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм. рт. ст = 1 атм.).*

Непосредственно измерить и собрать в таблицы тепловые эффекты всех бесчисленных реакций, с которыми приходится иметь дело в различных областях химии, является непосильной задачей. Закон Гесса позволяет находить тепловые эффекты любых реакций из сравнительно небольшого числа исходных данных. Такими данными являются теплоты образования и теплоты сгорания, значения которых для стандартных условий приведены в справочной литературе.

Теплотой образования называется тепловой эффект образования одного моля соединения из простых веществ. При этом, теплота образования простых веществ (N_2 , H_2 , O_2 и др.) принимается равной нулю. Простые вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии и той модификации, в какой они устойчивы при стандартных условиях. При расчетах тепловых эффектов по теплотам образования пользуется правилом, которое вытекает из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.*

В математической формуле это правило записывается следующим образом:

$$\Delta_r H = \sum_{i(\text{прод})} v_i \Delta_f H_i - \sum_{i(\text{исх})} v_i \Delta_f H_i \quad (4)$$

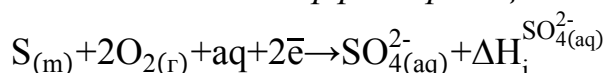
где $\Delta_r H$ – тепловой эффект реакции; $\sum_{i(\text{прод})} v_i \Delta_f H_i$ – сумма теплот образования продуктов реакции; $\sum_{i(\text{исх})} v_i \Delta_f H_i$ – сумма теплот образования исходных веществ; v_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Зная тепловой эффект образования химического соединения в одном агрегатном состоянии, можно на основе закона Гесса вычислить тепловой эффект его образования в другом агрегатном состоянии:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{i,r} &= \Delta_f H_{i,m} + \Delta_{\text{sub}} H_i = \Delta_f H_{i,ж} + \Delta_{\text{vap}} H_i \\ \Delta_f H_{i,ж} &= \Delta_f H_{i,m} + \Delta_{\text{fus}} H_i, \quad \Delta_{\text{sub}} H_i = \Delta_{\text{fus}} H_i + \Delta_{\text{vap}} H_i, \end{aligned}$$

где $\Delta_{\text{sub}}H_i$, $\Delta_{\text{fus}}H_i$, $\Delta_{\text{vap}}H_i$ – теплоты возгонки, плавления и испарения, Дж/моль.

При термохимических расчетах реакций, протекающих в растворах, нужно учитывать тепловой эффект процесса растворения химического соединения в данном растворителе. Тепловой эффект образования химического соединения в растворе, диссоциирующего в нем на ионы, определяется по теплотам образования соответствующих ионов в растворе. Например, теплота образования иона SO_4^{2-} представляет тепловой эффект реакции

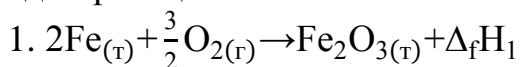


Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления кислородом одного моля химического соединения с образованием высших оксидов, входящих в это соединение элементов или соединений этих оксидов. Теплоты сгорания, найденные из опыта и пересчитанные к стандартным условиям, приведены в справочниках.

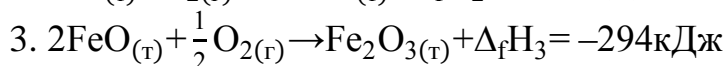
Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta_r H = \sum_{i(\text{исх})} \nu_i \Delta_c H_i - \sum_{i(\text{прод})} \nu_i \Delta_c H_i \quad (5)$$

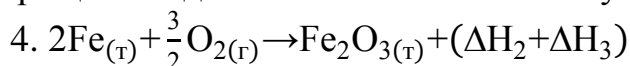
С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приведены в них при одних и тех же условиях, можно производить те же алгебраические действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями. Это прием полезен в тех случаях, когда соответствующий процесс не удастся провести экспериментально, но имеются данные для всех реакций кроме одной. Это свойство термодинамических уравнений также непосредственно вытекает из закона Гесса. В качестве примера приведем реакции окисления железа. Пусть тепловой эффект реакции



неизвестен, но известны тепловые эффекты реакций:



На основании этих данных можно вычислить тепловой эффект первой реакции. После алгебраического суммирования реакций (2) и (3) и сокращения одинаковых слагаемых получаем



Как видно, термодинамическое уравнение (4) совпадает с (1). Отсюда, соответствии с законом Гесса получаем

$$H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -527 + (-294) = -821 \text{ кДж}$$

Таким образом, на основании закона Гесса, можно сравнительно легко рассчитывать тепловые эффекты различных физико-химических процессов при стандартных условиях.

При расчете тепловых эффектов реакций при температурах, отличных от стандартной, используются теплоемкости. Теплоемкость является одной из важнейших характеристик индивидуального вещества. Теплоемкость веществ широко используется при проведении многих термодинамических расчетов (тепловых балансов, энтропии, химического равновесия и др.).

При физико-химических и термодинамических расчетах, как правило, пользуются молярными теплоемкостями. Различают истинную и среднюю теплоемкости. *Истинной молярной теплоемкостью называется отношение бесконечно малого количества теплоты, которое нужно подвести к одному молю вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:* $c = \frac{dQ}{dT}$, где c – молярная теплоемкость, Дж/(моль К).

Средней теплоемкостью \bar{c} в интервале температур от T_1 до T_2 называется отношение конечного количества теплоты, проведенной к одному молю вещества, к разности температур $T_2 - T_1$: $\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$.

В зависимости от условий нагревания или охлаждения вещества различают теплоемкость при постоянном объеме c_V и при постоянном давлении c_P . Учитывая, что $\delta Q_V = dU$ и $\delta Q_P = dH$ для истинной молярной теплоемкости при постоянном объеме и давлении получаем:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V ; \quad c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

Если постоянство объема или давления указано, то для n моль получаем

$$dU = n c_V dT \text{ и } dH = n c_P dT \quad (7)$$

Проинтегрировав эти выражения, получаем:

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad (8)$$

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_P dT \quad (9)$$

В расчетах c_P определяют по опытным данным для c_V и наоборот. Для идеальных газов $c_P = c_V + R$.

Теплоемкость зависит от температуры. Для зависимости теплоемкости от температуры нет строгой теории, но развиты различные приближенные подходы и используют чисто эмпирическое описание. Для эмпирического описания температурной зависимости теплоемкости

в области средних температур обычно применяются степенные полиномы: $c_p = a + bT + cT^2$, $c_p = a + bT + c'T^{-2}$ и другие. Значение эмпирических коэффициентов a, b, c, c' подбираются по опытным данным. Эти степенные полиномы можно использовать только в том температурном интервале, для которого подобраны параметры a, b, c, c' .

Для нахождения зависимости теплового эффекта от температуры возьмем частную производную по температуре от теплового эффекта при постоянном давлении ΔH и от теплового эффекта при постоянном объеме ΔU :

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \Delta c_V \quad (11)$$

где Δc_p , Δc_V – изменение молярной теплоемкости в результате протекания процесса при $p = const$ или $V = const$.

Уравнения (10), (11) называются уравнением Кирхгофа. Из этих уравнений следует, что температурный коэффициент процесса, т.е. зависимость теплового эффекта от температуры, равен изменению теплоемкости в результате протекания этого процесса.

Для химической реакции $aA + bB = cC + dD$ изменение теплоемкости определяется как $\Delta c_p = c c_{p,C} + d c_{p,D} - a c_{p,A} - b c_{p,B}$ или

$$\Delta c_p = \sum (v_i c_{p,i})_{\text{прод}} - \sum (v_i c_{p,i})_{\text{исх}}$$

Для вычисления теплового эффекта процесса ΔH_2 при температуре T_2 нужно проинтегрировать уравнение Кирхгофа:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (12)$$

Аналогичное выражение получается для теплового эффекта процесса при постоянном объеме ΔU_2^* .

Для аналитического вычисления теплового эффекта по уравнению (12) нужно знать зависимость Δc_p от температуры. Приближенно считая $\Delta c_p = const$ получаем: $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta c_p (T_2 - T_1)$.

Более точные результаты получаются, если использовать в расчетах степенные полиномы. При этом для зависимости Δc_p от температуры получаем:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \quad (13)$$

или $\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^{-2}$

Подставляя $\Delta c_p = f(T)$ в (12), получаем, например:

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2) dT = \\ &= \Delta H_1 + \Delta a (T_2 - T_1) + \Delta b (T_2^2 - T_1^2) + \Delta c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \end{aligned} \quad (14)$$

Теплота является объектом изучения в калориметрии. Термохимические данные получают путем калориметрических измерений. В принципе, большинство калориметрических измерений сводится к тому, что процесс, тепловой эффект которого должен быть измерен, проводят в специальном приборе - калориметре и наблюдают вызванное этим процессом изменение температуры ΔT .

В настоящее время в термохимии используют единую термодинамическую систему знаков, согласно которой положительным принимается то изменение энергии, которое отвечает се увеличению в системе. Для эндотермических реакций $Q > 0$, а для экзотермических $Q < 0$.

Тепловой эффект процесса, изменение температуры, теплоемкости и массы веществ, связаны между собой уравнением теплового баланса

$$-Q_p = -\Delta H = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots + m_n c_n) \Delta T \quad (15)$$

где m_1 и c_1 – масса и теплоемкость исследуемого вещества и частей калориметра, участвующих, а теплообмене.

При использовании уравнения (12) необходимо иметь в виду, что в температурном интервале от T_1 до T_2 не должно быть фазовых переходов веществ, участвующих в реакции.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основная аппаратура. Калориметр

Калориметром называется прибор, служащий для измерения тепловых эффектов различных физико-химических процессов, а также для определения теплоемкостей.

Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью (часто в качестве калориметрической жидкости используется вода), в которой растворяется исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. Способы изолирования калориметра от теплового воздействия различны. В данном практикуме применяется калориметр с изотермической оболочкой. В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляется пробирка с исследуемым веществом и датчик температуры.

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется тепло процесса, называется калориметрической системой.

Поглощение или выделение тепла в ходе изучаемого процесса приводит к изменению температуры. По изменению температуры, рассчитывают тепловые эффекты различных процессов или теплоемкости.

Определение действительного изменения температуры в калориметрических опытах

Общим и обязательным для всех работ в практикуме по термохимии является определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта. В ходе калориметрических измерений, проводимых в изотермическом калориметре, происходит теплообмен с окружающей средой, следствием чего являются тепловые потери в окружающую среду. Поэтому разница между температурами начала и конца изучаемого процесса обычно отличается от изменения температуры процесса, определяемого в условиях исключающих тепловые потери. Определить действительное изменение температуры по данным, полученным в результате измерений в изотермическом калориметре, можно двумя способами – аналитическим и графическим.

В настоящем практикуме принят графический определения ΔT ; как более простой, по надежности не уступающий аналитическому, и позволяющий с большой наглядностью судить об особенностях протекания исследуемого процесса.

Графический метод определения действительного изменения температуры.

Получение температурных данных

При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться (не менее 5 минут). Затем начинают термохимический опыт (например, растворение соли), не прерывая записи температуры. Это так называемый главный период. По окончании главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру еще 5 минут, после чего опыт считают законченным. Перемешивание жидкости мешалкой облетает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

Обработка полученных данных

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура - время. Получающийся график (рис.1.) имеет следующий вид.

Время, относящееся к участку AB , называется «начальным периодом», BC – «главным периодом», CD – «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов AB и CD . Значило главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую CD . Точки B и C проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF отвечает изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

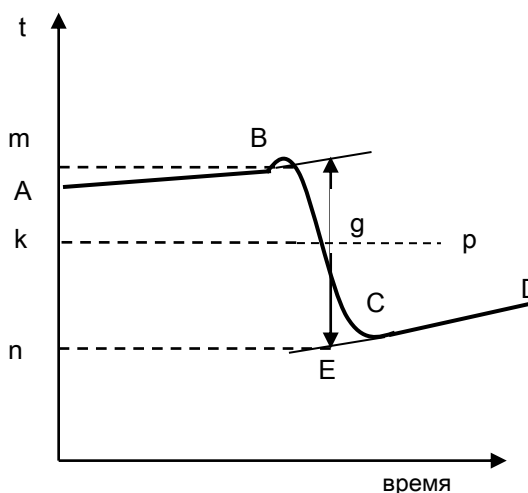


Рис.1. График для определения действительного изменения

Крутизна линии BC зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа № 1.

Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей

Цель:

Определить теплоту растворения неизвестной соли.

Задачи:

- определить изменение температуры при растворении известной соли;
- определить интегральную теплоту растворения данной соли (по справочнику);
- рассчитать постоянную калориметра;
- определить ΔQ при растворении неизвестной соли;
- рассчитать интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

Приборы и реактивы

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

- центральный контроллер;
- модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150см³), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.

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

Обоснование

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при $p = \text{const}$ сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0) \quad (16)$$

где H – полная энтальпия образовавшегося раствора;

H_1^0 и H_2^0 – энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;

n_1 и n_2 – числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Полное изменение энтальпии при растворении n_2 молей вещества в n_1 молях растворителя, отнесенное к одному молю растворенного

вещества, называется интегральной теплотой растворения и обозначается ΔH_m

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0)}{n_2} \quad (17)$$

Индекс m – это численное значение концентрации раствора по моляльной шкале.

Интегральная теплота растворения зависит от температуры и концентрации. Например, при растворении одного моля $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 8 моль воды поглощается 3,35 кДж теплоты, при растворении того же количества кристаллогидрата в 12 молях воды теплота растворения равна нулю, а при растворении в очень большом количестве воды выделяется 17,67 кДж теплоты. Поэтому при указании значения интегральной теплоты растворения должны также указываться температура и концентрация образующегося при растворении раствора.

Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки, сольватации и смешения

В связи с тем, что на разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а процесс сольватации сопровождается выделением теплоты, знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине. Величина теплоты смешения значительно меньше теплоты разрушения решетки и теплоты сольватации.

Большой интерес представляет первая теплота растворения – теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при растворении одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

Первая теплота растворения определяется расчетным методом. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Исследование зависимости теплот растворения от концентрации позволяет получить много информации о строении растворов.

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

$$\Delta H = \Delta T \sum m_i c_i$$

где m_i и c_i – масса и теплоемкость составных частей калориметра,

$$\text{или } \Delta H = -[(m_1 + m_2)c + \sum_{i \geq 3}^n m_i c_i] \Delta T \quad (18)$$

где m_1 и m_2 – масса воды и соли, соответственно, г;

c – теплоёмкость образующегося раствора, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы. Так, например, теплоемкость водных растворов ($m=0,278$ моль/кг·H₂O).

H₂SO₄, KCl, KOH, NH₄Cl, NaCl равны соответственно 4,09; 4,06; 4,04; 4,08; 4,11; 4,09 Дж/(г К) [3] и незначительно отличаются от теплоемкости воды $c_p = 4.18$ Дж/(г К).

Поэтому теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды.

Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным. Поэтому $\sum_{i=3}^n m_i c_i$ обозначают символом K, называемым постоянной калориметра и определяют его значение по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. Постоянная калориметра K – количество тепла, которое необходимо подвести к калориметрической системе, за исключением раствора, чтобы поднять его температуру на 1°C.

Уравнение теплового баланса запишется тогда:

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2)c + K]\Delta T \quad (19)$$

Отсюда

$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c \quad (20)$$

где $\Delta H = \Delta H_{m,n}$, ΔH_m – интегральная теплота растворения соли, Дж·моль⁻¹.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH₄Cl. Интегральные теплоты растворения солей даны в справочнике [3].

Так как при растворении неорганических солей, в случае образования разбавленного раствора, теплоемкость практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают ΔH по формуле (19), а также рассчитывают удельную теплоту растворения неизвестной соли q по формуле

$$q = \Delta H / m_2$$

Значение удельной теплоты растворения соли можно использовать (наряду с другими данными) для определения соли. Для этого сравнивают, полученное значение, со справочными значениями удельных теплот растворения различных солей.

Порядок выполнения работы

1. Подключение термостата к контроллеру, подключение термодатчика, включение перемешивания и измерение температуры в ходе опыта проводится согласно приложения.

2. Определить «постоянную» калориметра. Для этого стакан, в который налито 70-100 см³ дистиллированной воды, установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2г измельченной соли с известной теплотой растворения (KCl или NH₄Cl). Провести растворение соли по методике описанной в п. 2.3.1. Графическим методом определить изменение температуры при растворении соли и рассчитать постоянную калориметра.

3. Определить изменение температуры при растворении неизвестной соли. Стакан сполоснуть дистиллированной водой, налить в него такое же, как и в первом опыте, количество дистиллированной воды и установить в калориметр. Затем провести растворение 2г неизвестной соли аналогично растворению соли с известной теплотой растворения. Графическим методом определяют изменение температуры, и рассчитать интегральную теплоту растворения.

Пример расчета теплоты растворения неизвестной соли

Исходные данные. При определении постоянной калориметра, в 500 см³ воды растворялось 5г NH₄Cl. Действительное изменение температуры, определенное графическим методом, составило -0,6 °С. При растворении 5г неизвестной соли, действительное изменение температуры составило -0,68 °С. Температура воды 25 °С.

Определение постоянной калориметра

Определим молярную концентрацию раствора, образующуюся при растворении 5г NH₄Cl.

Молярная масса NH₄Cl – M = 53,5 г/моль. 5 г NH₄Cl составляет 5/53,5 = 0,0935 молей. В 500 г воды растворили 0,0935 моль, а в 1000 г будет растворено 0,187 моль. Следовательно, молярность m = 0,187 моль кг⁻¹.

В справочнике для NH_4Cl даны интегральные теплоты растворения: при $m = 0,1$ моль кг^{-1} , $\Delta H_m = 15,1$ кДж/моль и при $m = 0,2$, $\Delta H_m = 15,19$ кДж/моль. Методом интерполяции определяем интегральную теплоту растворения для $m = 0,187$ моль кг^{-1} . Увеличение ΔH_m при увеличении молярности на $0,1$ моль кг^{-1} составляет $15,19 - 15,1 = 0,09$ кДж/моль. Для увеличения молярности на $0,187 - 0,1 = 0,087$ моль кг^{-1} увеличение ΔH_m составит $0,09 \cdot 0,087/0,1 = 0,0783$ кДж/моль. Отсюда, интегральная теплота растворения NH_4Cl , при образовании раствора с $m = 0,187$ моль кг^{-1} равно $15,1 + 0,0783 = 15,1783$ кДж/моль = $15,1783 / 53,5 = 284$ Дж/г.

При растворении 5г NH_4Cl поглотилось $\Delta H = 284 \cdot 5 = 1,42$ кДж теплоты.

Теплоемкость раствора приблизительно равна $4,18$ Дж \cdot г $^{-1}$ К $^{-1}$

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

Определение теплоты растворения неизвестной соли

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

Удельная теплота растворения неизвестной соли

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

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

Так для $\text{KI} - q = 125,5$ кДж/г, для $\text{NaCl} - q = 73$ кДж/г, для $\text{NH}_4\text{NO}_3 - q = 321,87$ кДж/г.

Сравнивая значения удельной теплоты растворения, определенной экспериментально, с табличными данными, можно предположить, что неизвестная соль – NH_4NO_3

Контрольные вопросы:

1. Закон Г.И. Гесса
2. Тепловой эффект химической реакции
3. Стандартный тепловой эффект
4. Теплота образования
5. Следствие закона Г.И. Гесса
6. Теплота сгорания
7. Истинная молярная теплоемкость
8. Калориметр

Лабораторная работа № 2 Химическое равновесие. Определение константы равновесия

Целью настоящей работы является определение константы равновесия методом титрометрии и влияния времени на химическое равновесие, а так же закрепления пройденного теоретического материала.

1. Общие положения

Любая химическая реакция в зависимости от условий может протекать самопроизвольно как в прямом, так и в обратном направлении. Этот процесс идет до тех пор, пока не будет достигнуто химическое равновесие между реагирующими веществами. После чего состав смеси с течением времени при постоянных внешних условиях изменяться больше не будет. Однако следует иметь в виду, что не всегда неизменность состава во времени свидетельствует о равновесном состоянии: некоторые реакции протекают настолько медленно, что для суждения об изменении состава системы следовало бы наблюдать за нею очень долго. Так, гремучая смесь из кислорода и водорода при комнатной температуре может храниться без видимых изменений, но это не значит, что газы находятся в химическом равновесии: достаточно в сосуд внести катализатор, например, платину, как мгновенно произойдет реакция. Только теперь, понизив температуру до начальной, можно утверждать, что равновесие наступило.

Пользуясь признаком подвижности, можно достаточно строго доказать, что система находится в равновесном состоянии.

Система, находящаяся в равновесии, будучи в незначительной степени выведена из этого состояния внешним воздействием, по прекращении последнего самопроизвольно возвращается в прежнее положение. Поэтому, если с изменением внешних условий (температуры, давления и т.д.) состав смеси будет изменяться, а при возвращении к старым условиям будет оставаться прежним, это будет означать, что рассматриваемое состояние является равновесным. В зависимости от природы веществ, расходуемых до достижения равновесия, их количества очень различаются: иногда исчезновение самых малых масс реагентов уже приводит систему в равновесное состояние, а в некоторых реакциях реагенты взаимодействуют практически полностью.

Сравните реакции



и



Если для произвольной гомогенной реакции



известны равновесные концентрации или равновесные парциальные давления (при участии в ней газов) всех реагентов, то отношения

$$\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = K_C \quad (4)$$

$$\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_P \quad (5)$$

при неизменных внешних условиях составят постоянные числа, называемые константами равновесия (закон действия масс). Очевидно, в общем случае $K_P = K_C$. Таким образом, выраженная любым способом константа равновесия – это функция, зависящая от природы реагирующих веществ, температуры и некоторых других факторов и характеризующая глубину протекания реакции. Чем глубже слева направо протекает данная реакция (прежде чем в системе установится равновесие), тем большим числом определяется ее константа равновесия.

Следует заметить, что закон действия масс не утверждает неизменности численных значений равновесных концентраций (парциальных давлений) реагентов. Числа эти зависят, например, от того, какие массы реагентов взяты до начала процесса. Однако какими бы ни были эти массы, отношения их, составленные согласно уравнению (4) или (5), дадут при неизменной температуре число постоянное. Что касается внешнего давления, то, если оно не очень велико, его изменение согласно принципу Ле-Шателье может вызвать смещение равновесия, но это не изменит численного значения константы равновесия. Если равновесие устанавливается в гетерогенной системе, и в реакции участвуют газы, то в простейшем случае в выражение закона действия масс входят только равновесные парциальные давления этих газов.

2. Организация и порядок проведения работы

2.1 Оборудование и материалы

Химические стаканы емкостью 200мл, колбы емкостью 100мл, бюретки на 20мл, пипетки на 20мл, аналитические весы, хим. реактивы: FeCl_3 , KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, крахмал.

2.1.1 Рабочая установка

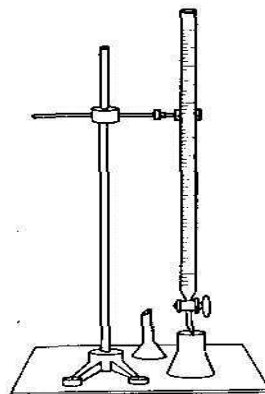


Рис.1 Установка для титрования

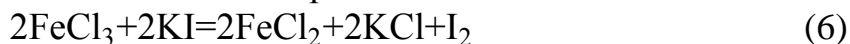
Рабочая установка (рис. 1) состоит из штатива, бюретки для титрования, колбы, в которой находится рабочий раствор.

2.2 Правила безопасности при выполнении работы

1. Перед началом работы необходимо пройти общий инструктаж по технике безопасности и ознакомиться с настоящей инструкцией.
2. В процессе выполнения работы необходимо использовать спецодежду (халаты).
3. При работе с химическими реактивами быть внимательными.
4. Реактивы, попавшие на одежду или открытые части тела, смыть водой.
5. Помните, что химическая посуда тонкостенная и легко ломается при неаккуратном обращении.
6. Не пользуйтесь химической посудой с трещинами или сколами.
7. После выполнения работы навести порядок на рабочем столе и сдать рабочее место ответственному по лаборатории.

2.3 Порядок проведения работы

Окислительно-восстановительная реакция:



обратима, и в растворе в состоянии равновесия можно легко обнаружить присутствие всех ее участников. Благодаря атому экспериментальное определение ее константы равновесия серьезных трудностей не представляет. С другой стороны, эта реакция идет довольно медленно, и студенту полезно проследить постепенность подхода системы к

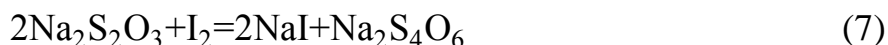
равновесию.

Возьмите сухую колбу емкостью 100мл с пробкой. Налейте в колбу отмеренные объемы 0,03М растворов FeCl₃ (60мл), KI (40мл) и оставьте смесь на 20 минут.

Прежде чем сливать вместе растворы хлорного железа и йодистого калия, приготовьте 3-4 конические колбы для титрования емкостью 200мл, для чего промойте каждую, а затем налейте в них по 30-50мл (на глаз) дистиллированной воды и, если есть снег, поставьте колбы охлаждаться.

Сливая исходные растворы, отметьте по часам время и запишите.

Хорошо заметно, как бледно-желтая окраска смеси растворов постепенно становится более темной, а затем красно-коричневой из-за образующегося в реакции (6) йода. Чтобы проследить, как система приближается к равновесию, через 20 минут после смешения пипеткой отберите пробу в 20мл и вылейте ее в приготовленную охлажденную коническую колбу, добавьте 1мл раствора крахмала (раствор окрасится в синий цвет) и по возможности быстро оттитруйте йод из бюретки 0,015М раствором тиосульфата натрия. При титровании синяя окраска бледнеет и в точке эквивалентности исчезает. Изменение окраски происходит в результате реакции



Однако если оттитрованный раствор вы оставите постоять, голубая окраска быстро возвращается от вновь выделенного йода. Почему? Понятно, что этот йод учитывать не следует.

Дальше задача заключается в том, чтобы из обоих растворов отбирать через 20 минут пробы для анализа и определять содержание в них йода. Свидетельством установления равновесия реакции (6) явится одинаковый расход раствора тиосульфата на титрование соседних по времени проб. Экспериментальная часть работы на этом будет закончена.

2.4 Обработка и оформление экспериментальных данных

1. Концентрация йода в состоянии равновесия равна

$$C_{\text{I}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{n_1}{n_2}, \quad (8)$$

где $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация раствора тиосульфата, моль;

n_1 – количество тиосульфата, необходимое на титрование йода в момент равновесия, мл;

n_2 – количество взятой пробы, мл.

2. Концентрация Fe^{2+} будет равна удвоенной концентрации йода, так как по уравнению реакции (6) одна молекула I_2 образуется с двумя ионами Fe^{2+} , т.е.

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 2C_{\text{I}_2}$$

3. Концентрация Fe^{3+} при равновесии равна разности начальной концентрации Fe^{3+} и равновесной концентрации Fe^{2+} , так как из уравнения реакции (6) прирост концентрации Fe^{2+} равен убыли концентрации Fe^{3+}

Итак,

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - C_{\text{Fe}^{2+}}, \quad (9)$$

или

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - 2C_{\text{I}_2}. \quad (10)$$

C_{FeCl_3} , конечно, не равна концентрации $C_{\text{FeCl}_3}^0$ в склянке, т.е. не равна 0,03М, потому что раствор этой соли вы разбавили раствором соли KI, Пусть взято "а" и "б" миллилитров растворов FeCl_3 и KI соответственно. Тогда

$$C_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{FeCl}_3}^0 \frac{a}{a+b} \quad (11)$$

4. Концентрация Γ в равновесии вычисляется аналогично расчету концентрации раствора FeCl_3 :

$$C_{\Gamma} = C_{\text{KI}} - 2C_{\text{I}_2} \quad (12)$$

$$C_{\text{KI}} = C_{\text{KI}}^0 \frac{b}{a+b} \quad (13)$$

5. Константу равновесия K_C рассчитывают по уравнению:

$$K_C = \frac{C_{\text{I}_2} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^2}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\Gamma}^2} \quad (14)$$

Получается несколько значений K_C . Если они близки, значит достигнуто равновесие. Результат работы необходимо свести в таблицу, составленную по форме табл.1.

По найденным значениям равновесных концентраций определяется константа равновесия. Остатки исследованных растворов не следует выливать до тех пор, пока результаты работы не проверит преподаватель.

Таблица 1

Экспериментальные данные

Взято раствора, мл		Номер пробы для титрования	Время взятия проб от начала реакции, мин.	Объем раствора $Na_2S_2O_3$ пошедший на титрование	C_{I_2}		$C_{Fe^{3+}}$		$C_{Fe^{2+}}$		C_{I^-}	
$FeCl_3$	KI				начальная концентрация	равновесная концентрация	начальная концентрация	равновесная концентрация	начальная концентрация	равновесная концентрация	начальная концентрация	равновесная концентрация

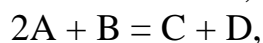
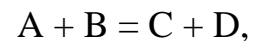
3. Составление отчета

Отчет по выполненной работе должен удовлетворять требованиям, предъявляемым к отчетам о выполненных учебных лабораторных работах. Отчет предоставляется в письменной форме и должен содержать следующие разделы:

1. Титульный лист согласно приложению А.
2. Цель выполненной работы.
3. Краткое содержание теоретической части по химическому равновесию термодинамических реакций.
4. Краткое описание методики определения константы равновесия химической реакции.
5. Результаты опытов, представленные в виде таблицы и результаты всех необходимых расчетов.
6. Выводы. В выводах указать причины влияния времени, температуры на химическое равновесие.

4. Контрольные вопросы

1. Для двух газовых реакций:



получены значения констант равновесия $K_{p_1} = K_{p_2} = 2$. Можно ли утверждать, что в этих условиях глубина протекания приведенных реакций одинакова?

2. Влияет ли присутствие или отсутствие катализатора на численное значение константы равновесия?

3. Для чего колбу, в которой проводится титрование йода, следует предварительно охладить? Как отразится на результате несоблюдение этого?

4. Почему в описании работы сказано, что титровать надо быстро? Объясните это подробнее.

5. Можно ли отложить определение равновесной концентрации второго раствора на завтра, если для первого анализ сделан сегодня?

6. Докажите справедливость уравнения (8).

7. Почему в уравнение (9) не входят концентрации K^+ и Cl^- .

Лабораторная работа №3 Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Цель:

Методом термического анализа построить диаграмму плавкости системы фенол–нафталин.

Задачи:

- построить кривые охлаждения смесей фенола и нафталина различных составов;
- провести анализ кривых охлаждения и определить температуры фазовых переходов для различных смесей;
- по полученным данным построить фазовую диаграмму системы фенол-нафталин;
- провести полный анализ диаграммы: определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, определить тип равновесия между тремя фазами (инвариантное состояние).

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические системы могут быть гомогенными или гетерогенными. Если внутри системы нет поверхностей раздела, отделяющих различные по составу или строению части системы, то эта система называется гомогенной. Соответственно, гетерогенной называется система, состоящая из частей, различающихся по строению или химическому составу. Эти части называются фазами. *Таким образом, фазой называется часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми во всех точках (в случае отсутствия внешних полей или при их одинаковой напряженности во всех точках) или непрерывно меняющимися от точки к точке (в случае наличия внешних полей) физическими и химическими свойствами.* Понятие фазы применимо только в том случае, если объемы гомогенных частей не слишком малы. При этом условии особые свойства поверхностей раздела практически не сказываются на свойствах системы в целом.

Каждая система состоит из одного или нескольких веществ. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно в виде отдельной фазы, называются *составляющими веществами системы*. Например, в растворе какой-либо соли ионы не могут быть причислены к

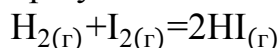
составляющим веществам, несмотря на то, что они существуют в растворе в виде независимых самостоятельно перемещающихся частиц. Если между составляющими веществами нет химического взаимодействия, то состав каждой фазы системы при любых условиях однозначно выражается через концентрации составляющих веществ и, в этом случае они называются *компонентами* (иногда – *независимыми компонентами*).

В случае химического взаимодействия между составляющими веществами число компонентов может быть меньше чем число составляющих веществ. При одном и том же числе составляющих веществ число компонентов может быть разным. В этом случае *число компонентов равняется наименьшему числу составляющих веществ системы, достаточных для определения состава любой фазы системы*. Определить строгое отличие между компонентом и составляющим веществом не представляется возможным, так как компонентом можно назвать любое из составляющих веществ. Однако с точки зрения термодинамики важно определить лишь число компонентов, составляющих систему.

Определение числа компонентов – непростая задача в случае наличия химического взаимодействия между составляющими веществами. Большое внимание следует при этом уделять не столько возможности взаимодействия, сколько соблюдению условий, при которых будет наблюдаться динамическое равновесие между составляющими веществами. Фактически в случае равновесия между составляющими веществами существует дополнительное уравнение взаимосвязи между их концентрациями, которое уменьшает число веществ, концентрации которых необходимо знать для описания системы.

Таким образом, число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации этих веществ.

Например, если взять систему, состоящую из газообразных водорода, йода и йодистого водорода, при условиях, когда между веществами достаточно быстро устанавливается равновесие



То соотношение равновесных концентрации реагирующих веществ подчиняется закону действующих масс (ЗДМ)

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_c$$

Следовательно, мы можем задать произвольно концентрации только

двух веществ (любых) из трех, концентрация же третьего вещества примет строго определенное значение. Другими словами, в рассмотренной системе будет только два компонента.

Если мы возьмем систему, первоначально состоящую только из йодистого водорода, и нагреем систему до состояния, когда начнется его диссоциация согласно приведенному выше уравнению реакции, то в этом случае равновесные концентрации всех трех веществ будут связаны двумя уравнениями. К уравнению, выражающему ЗДМ, добавится уравнение, выражающее равенство между равновесными концентрациями йода и водорода. Следовательно, число компонентов будет равно одному, несмотря на то, что составляющих веществ в системе будет три.

Рассмотрим другой пример, когда система состоит из двух фаз. Возьмем систему, состоящую из кристаллического хлористого аммония и газообразных аммиака и хлористого водорода. Рассмотрим условия, когда в системе устанавливается равновесие



Концентрации газообразных веществ будут подчиняться ЗДМ, поэтому число компонентов будет равно двум ($3 - 1 = 2$).

Если взять систему, первоначально состоящую только из хлористого аммония, то появится второе уравнение, выражающее равенство концентраций аммиака и хлористого водорода, и число компонент в этом случае будет равно одному ($3 - 2 = 1$).

Более интересный случай представляет система, состоящая из карбоната кальция (CaCO_3), оксида кальция (CaO) и углекислого газа (CO_2), когда между веществами устанавливается равновесие



В данном случае равновесная концентрация углекислого газа будет равна константе равновесия

$$[\text{CO}_2] = K_C$$

и, до тех пор пока в системе будут находиться все три составляющие вещества, концентрация CO_2 будет зависеть только от температуры системы. Число компонентов данной системы будет равно двум ($3 - 1 = 2$). Отличие этой системы от предыдущей заключается в том, что она не может превратиться в однокомпонентную, даже если количество взятого оксида кальция будет равно количеству углекислого газа. Дело в том, что равенство количеств двух составляющих веществ в гетерогенной системе еще не означает равенства их концентраций в какой-либо из фаз, и, следовательно, мы не можем составить второе уравнение, которое бы уменьшило число компонентов до одного.

Правило фаз

В системе, находящейся в состоянии равновесия, обобщенные силы, характеризующие состояние каждой фазы, будут равны. В простейшем случае, когда отсутствует влияние на систему внешних полей, в качестве обобщенных сил выступают температура, давление и химические потенциалы каждого из компонентов.

Рассмотрим систему, состоящую из Φ фаз и K компонентов. В состоянии равновесия температура, давление и химические потенциалы каждого компонента имеют одинаковое значение во всех фазах, составляющих систему. Химические потенциалы компонентов в рассматриваемом случае являются однозначными функциями температуры, давления и концентрации компонента в какой-либо фазе.

Так как функции, выражающие значение химического потенциала какого-либо компонента в различных фазах будут различны, то число независимых уравнений, описывающих равенство химических потенциалов этого компонента во всех фазах будет равно $(\Phi-1)$. Для K компонентов общее число независимых уравнений описывающих равновесие в системе будет равно $K \cdot (\Phi-1)$.

Независимыми переменными, входящими в эту систему уравнений, будут температура, давление и концентрации компонентов. Для описания концентрации всех K компонентов, образующих каждую фазу, необходимо знать концентрации лишь $(K-1)$ компонентов, а концентрацию последнего компонента можно вычислить исходя из концентраций остальных компонентов. Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе будет равно $(K-1)$, а в Φ фазах – $\Phi \cdot (K-1)$. Общее же число всех независимых переменных, учитывая температуру и давление, будет равно $\Phi \cdot (K-1) + 2$.

В случае, когда число переменных равно числу уравнений, система уравнений имеет строго определенное решение, все переменные приобретают строго определенные значения и все фазы, составляющие систему, сосуществуют в равновесии при строго определенных условиях (температуре и давлении) и имеют определенный состав (концентрации компонентов). Такая система называется *инвариантной*.

Если же число уравнений меньше числа независимых переменных, то вариантность системы увеличивается, т.е. увеличивается количество степеней свободы системы, и разность

$$C = \Phi \cdot (K-1) + 2 - K \cdot (\Phi-1) = K - \Phi + 2 \quad (1)$$

представляет собой число переменных которым можно придавать произвольные значения при имеющемся числе уравнений, а,

следовательно, при имеющемся числе фаз, поскольку число уравнений определяется числом фаз. Эта разность C называется *числом термодинамических степеней свободы системы* или сокращенно *числом степеней свободы*.

Таким образом, с математической точки зрения число независимых переменных системы, т.е. число степеней свободы системы, равно разности общего числа переменных и числа связывающих их уравнений, характеризующих химическое равновесие между фазами.

Очень важна геометрическая интерпретация числа степеней свободы. В случае инвариантной системы ($C=0$) равновесие в системе может быть описано точкой в соответствующей системе координат. В многокомпонентной системе содержащей несколько фаз равновесие будет описываться несколькими точками, выражающими состав и условия при которых находится каждая фаза.

Когда число степеней свободы равно единице (моновариантная система) равновесие описывается линией, своей для каждой фазы, находящейся в равновесии. Т.е. каждому значению температуры и давления, в области равновесного существования системы, каждой фазе будет соответствовать строго определенный состав.

Если $C=2$ (дивариантная система), равновесное существование каждой фазы будет описываться поверхностью. Когда же $C=3$ (тривариантная система) каждой фазе будет соответствовать трехмерный объем пространства. И т.д.

Уравнение, выражающее зависимость числа степеней свободы от числа компонентов и числа фаз, находящихся в равновесии, называется *правилом фаз Гиббса* или *законом равновесия фаз*. Для системы, на которую из внешних факторов оказывают воздействие только температура и давление, правило фаз будет выражаться уравнением (1). В общем случае, когда на систему могут оказывать воздействие n внешних факторов (кроме температуры и давления это могут быть воздействия гравитационного или электрического полей) правило фаз запишется следующим образом:

$$C=K-\Phi+n \quad (2)$$

Таким образом, можно сказать, что *число степеней свободы равновесной термодинамической системы равно числу компонентов минус число фаз плюс число внешних факторов оказывающих влияние на систему*.

Правило фаз было опубликовано Гиббсом в 1876 г. и, вероятно, представляет собой наиболее изящный результат во всей химической термодинамике. Поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля, это простое выражение позволяет определить

максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в некоторой определенной системе.

Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах

Для двухкомпонентной системы, на которую оказывают воздействие только температуры и давление, правило фаз запишется как

$$C=2-\Phi+2=4-\Phi$$

Таким образом максимальное число фаз одновременно находящихся в равновесии в данном случае может быть равно четырем. Если рассматривать систему при постоянном давлении, то вариантность системы уменьшится на единицу.

$$C=3-\Phi \quad (3)$$

Этот случай наиболее важен в практическом плане, так как обычно равновесие в двухкомпонентных системах описывают при стандартном давлении (1 атм.).

Равновесие в двухкомпонентных системах описывается, как правило, графически. Такое графическое представление называется *диаграммой состояния*. Диаграмма состояния описывает все возможные вариации системы (взаимные соотношения компонентов) в заданном диапазоне изменения внешнего термодинамического параметра (в нашем случае температуры). Для однозначного описания равновесия в рассматриваемом случае достаточно всего две координаты. Обычно строят двухмерную диаграмму в координатах температура–состав (рис.1). На оси состава (ось абсцисс) откладывается концентрация одного из компонентов, выраженная в мольных или массовых долях, концентрацию другого же компонента можно вычислить, так как в системе содержится всего два компонента. Рассмотрим более подробно этот тип диаграммы.

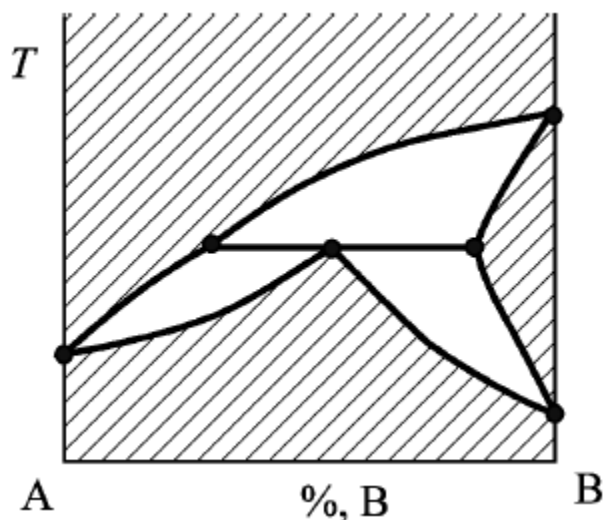


Рис. 1 Двухмерная диаграмма

Равновесный состав каждой фазы на диаграмме выражается в виде полей, линий и точек.

Если система состоит из одной фазы, то, согласно правилу фаз (3), она будет обладать двумя степенями свободы и состояние данной фазы будет характеризоваться полем. Такое поле состоит из совокупности точек, каждая из которых описывает состояние данной фазы. В двухкомпонентной системе поле представляет собой фазу переменного состава, называемую *раствором*. Растворы могут быть газообразные, жидкие и твердые. На диаграмме поля растворов целесообразно для наглядности заштриховывать.

Если поле ограничено, то его граница представляет собой линию, которая, с математической точки зрения, имеет только одну степень свободы. С точки зрения правила фаз это означает, что в системе появилась новая фаза. Равновесие такой двухфазной системы описывается двумя линиями, каждая из которых характеризует состав фазы находящейся в равновесии со второй фазой. Область на диаграмме между этими линиями не является полем в описанном выше смысле, скорее его можно назвать «вырожденным полем». Это связано с тем, что внутри этой области мы не можем построить ни одной точки, характеризующей состояние какой-либо фазы в системе. Все точки характеризующие состав двух фаз находящихся в равновесии лежат на линиях ограничивающих эту область. Для каждой конкретной температуры таких точек будет очевидно две (по одной на каждую фазу).

Можно сказать, что линии на диаграмме состояния означают появление или исчезновение фаз. Например, если взять систему определенного состава (т.е. определенного валового соотношения компонентов) и изменять ее температуру, то при переходе через линию

будут исчезать старые или появляться новые фазы.

Если линия ограничена (имеется пересечение с другой линией, фактически линии не пересекаются, а сходятся в точке), то в этой точке, представляющей собой ее границу, система не будет обладать степенями свободы, т.е. будет инвариантной. Согласно правилу фаз (3) для двухкомпонентной системы в равновесии должно находиться три фазы. Следовательно, равновесие данной системы будет описываться тремя точками. Как правило, состав каждой фазы различен и на диаграмме эти точки соединяют горизонтальной линией.

Все рассуждения относительно линий касаются, по сути, только наклонных линий на диаграмме, которые и обладают одной степенью свободы. Горизонтальные линии этой степенью свободы не обладают – на горизонтальной линии система инвариантна. Фактически такая линия тоже будет «вырожденной», в связи с тем, что только три точки на этой линии будут характеризовать равновесие в системе.

Особо следует рассмотреть вертикальные линии на диаграмме. Обычно такие линии характеризуют состояние составляющих веществ системы. Иногда практически вертикальной линией может характеризоваться состав твердого раствора постоянного состава. Существуют экспериментальные способы распознавания химических соединений, образующихся в системе. На диаграммах, которые приводятся в справочниках, вертикальные линии, характеризующие составляющие вещества, подписываются соответствующими соединениями или элементами. Особенность таких вертикальных линий заключается в том, что на линии система будет состоять только из одного компонента и правило фаз запишется как

$$C=2-\Phi \quad (4)$$

со всеми вытекающими из этого следствиями. Одной степени свободы (собственно линии) будет соответствовать одна фаза, инвариантному состоянию – точке (пересечению с другой линией) будет соответствовать равновесие между двумя фазами – различными агрегатным состоянием или аллотропными модификациям этого вещества.

Каждая такая вертикальная линия будет обязательно ограничивать поле раствора (примыкать к нему). На некоторых диаграммах, в случае, когда компоненты очень плохо растворимы друг в друге, эти поля столь узки, что их не отображают. Вызывая, казалось бы, некоторые противоречия. Однако, следует помнить, что абсолютно взаимно нерастворимых веществ не бывает и, следовательно, к каждой вертикальной линии, характеризующей чистый компонент, примыкает поле раствора другого компонента в нем, пусть даже очень узкое.

Кратко можно подытожить вышесказанное несколькими основными правилами разбора (чтения) диаграмм рассматриваемого типа.

1. Прежде всего, необходимо определить поля растворов (хотя бы одно). Если на диаграмме представлена газовая фаза, то задача существенно облегчается, так как в области стандартного давления газовая фаза представляет собой раствор между всеми газами его образующими (т.е. система состоит из одной фазы и, следовательно, обладает двумя степенями свободы).

2. Далее при переходе через наклонную линию мы попадаем в «вырожденное поле», т. е. в область равновесия между двумя фазами. Из этой области мы можем попасть через наклонную линию – опять в однофазную область раствора (возможно уже другого), а через горизонтальную линию – в другое «вырожденное поле». Таким образом, граничащие через наклонную линию поля отличаются на одну фазу – при переходе через линию появляется новая фаза или одна из фаз исчезает.

3. Целесообразно сразу заштриховать все обнаруженные поля растворов. На диаграммах, приводимых в справочниках, поля твердых растворов, *как правило, обозначаются греческими буквами.*

Очень хорошей подсказкой при разборе диаграммы являются горизонтальные линии. Дело в том, что горизонтальные «вырожденные» линии граничат всегда только с двухфазными «вырожденными» полями. Если на диаграмме есть горизонтальная линия, то можно начать разбор диаграммы с нее. Следует только убедиться в том, что система действительно инвариантна на этой линии, найдя на ней три точки, характеризующие состав трех фаз находящихся в равновесии. При переходе через такую линию одна фаза исчезает, а вместо нее появляется новая фаза.

Определив (поняв) смысл всех полей, линий и точек можно охарактеризовать состояние системы при любом взаимном соотношении компонентов в ней и любой температуре в указанном на диаграмме диапазоне. Т.е. мы можем определить число и состав всех фаз, составляющих интересующую нас систему при некоторой температуре, предсказать поведение системы при изменении температуры и определить соотношение между массами фаз, когда система находится в двухфазной области.

Для предсказания свойств некоторой системы определенного состава мы должны провести вертикальную линию, характеризующую требуемое соотношение между компонентами (практически отмечается содержание только одного компонента). Такая линия называется *изоплетой*. Двигаясь по изоплете, мы будем получать фигуративные точки существования системы при некоторых температурах. Существует

всего три типа фигуративных точек (Рис. 2).

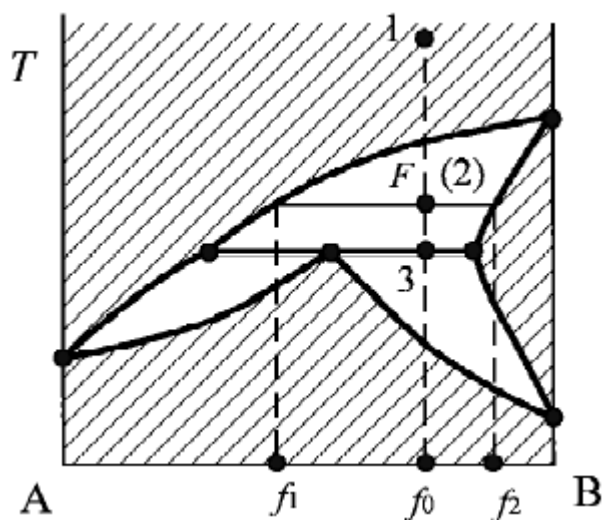


Рис. 2

1. Первый тип (самый простой), когда точка лежит на поле раствора. Это означает, что система состоит из одной фазы и состояние этой фазы (ее состав и температуру) будет характеризовать сама рассматриваемая фигуративная точка.

2. Второй тип – точка лежит в двухфазном «вырожденном» поле. В этом случае, равновесие между фазами описывается двумя точками. Для того чтобы их найти необходимо, построить вспомогательную горизонтальную линию, проходящую через данную точку, называемую *коннодой*, внутри поля до пересечения с линиями, ограничивающими это поле. Эти две линии, ограничивающие поле слева и справа, и характеризуют состав двух фаз находящихся в равновесии. Следовательно, проекции на ось состава двух точек пересечения конноды с этими линиями и укажут состав двух фаз, находящихся в равновесии при данной температуре. Какие именно фазы находятся в равновесии при данной температуре, покажут сплошные поля растворов, на границе которых лежат данные точки.

3. Третий тип – точка лежит на горизонтальной «вырожденной» прямой. В этом случае, система будет состоять из трех фаз, и равновесие в ней будет описываться тремя точками. Найти эти точки очень легко по пересечению этой линии с другими линиями. Иногда кажется, что точек только две. Это бывает в случае, когда горизонтальная линия «упирается» в вертикальную линию чистого компонента. Такое пересечение означает фазовый переход между различными фазами этого компонента, поэтому состав двух фаз будет совпадать (соответствовать составу чистого компонента) и, следовательно, две точки из трех «наложатся» друг на друга.

Правило рычага

Кроме состава каждой равновесной фазы в случае двухфазной системы мы можем также определить массовое соотношение между фазами. Когда система состоит из двух фаз, фигуративная точка (F) лежит внутри «вырожденного» поля, через нее проводится коннода и определяются длины плеч конноды справа и слева (от фигуративной точки до точек, характеризующих состав равновесных фаз – f_1 и f_2) (рис. 2). В случае, если состав системы выражен в массовых процентах (или долях), то соотношение длин этих плеч (l_1 и l_2) будет равно соотношению масс равновесных фаз, так как масса каждой фазы обратно пропорциональна своему плечу рычага:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{l_2}{l_1} \quad (5)$$

где m_1 и m_2 – массы первой и второй фазы, соответственно, $l_1 = f_0 - f_1$ и $l_2 = f_2 - f_0$, f_0 – состав всей системы в целом, f_1 и f_2 – составы первой и второй фазы, соответственно.

Таким образом, мы имеет полную аналогию с механическим рычагом, находящимся в равновесии, если в фигуративной точке мы поместим упор, а на концах рычага поместим массы соответствующих фаз. Поэтому соотношение (5) называется **правилом рычага**.

Если известна общая масса системы (m_0), то можно вычислить массу каждой фазы, так как

$$m_0 = m_1 + m_2$$

Решая полученную систему уравнений, найдем выражение для m_1

$$m_1 = \frac{l_2 m_0}{l_1 + l_2} \quad (6)$$

В случае, когда состав системы выражен на диаграмме в молярных долях (или процентах), аналогичное выражению (5) уравнение даст соотношение количеств равновесных фаз.

Когда в системе в равновесии находятся три фазы (фигуративная точка лежит на горизонтальной линии), определить соотношение масс между этими фазами невозможно. Можно лишь вычислить предельные соотношения между их массами, т.е., другими словами, диапазоны их взаимного изменения.

Элементы фазовых диаграмм

Как уже было отмечено ранее, фазы могут иметь различное агрегатное состояние, тем ни менее все описанные закономерности и

правила будут оставаться в силе, несмотря на это различие. Однако, существуют некоторые договоренности по обозначению элементов диаграмм и их названиям.

Так, некоторые линии имеют специальные названия:

Линия ликвидуса – наклонная линия, ограничивающая поле жидкого раствора, и характеризующая состав этого жидкого раствора, находящегося в равновесии с другим раствором – твердым, жидким или газообразным.

Линия солидуса – линия, характеризующая состав твердого раствора, находящегося в равновесии с жидким раствором. Ниже линии солидуса (на диаграмме температура–состав) система находится в твердом состоянии.

Горизонтальные – «вырожденные» – линии описывают инвариантное равновесие между тремя фазами. В случае, когда все три фазы растворы, геометрически возможно только два случая (рис.3,а и б). Однако, в зависимости от агрегатного состояния фаз, такие фазовые равновесия имеют различные названия и, соответственно им, названия линий.

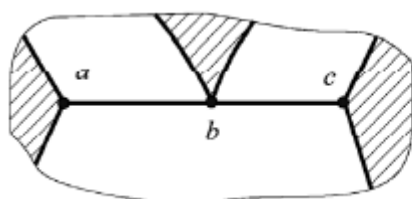


Рис.3,а

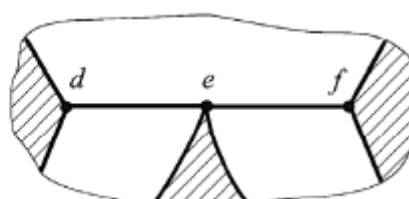


Рис.3,б

При равновесии двух жидких растворов и одного твердого возможно два вида равновесия:

- монотектическое – $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ (рис.3,а)
- синтектическое – $L_1 + L_2 \leftrightarrow \alpha$ (рис. 3,б)

При равновесии одного жидкого раствора и двух твердых также возможно два вида равновесия:

- эвтектическое – $L \leftrightarrow \beta + \alpha$ (рис. 3,а)
- перитектическое – $L + \beta \leftrightarrow \alpha$ (рис. 3,б)

Аналогично для всех трех твердых растворов (в этом случае у одного из компонентов существуют полиморфные модификации):

- эвтектоидное – $\gamma \leftrightarrow \beta + \alpha$ (рис. 3,а)
- перитектоидное – $\gamma + \beta \leftrightarrow \alpha$ (рис. 3,б)

В соответствии с рассмотренными двумя общими случаями трехфазного равновесия можно выделить три типа точек: 1 -й тип – тт. а,с,д,ф; 2-й тип – т. b; 3-й тип – т. е.

Точки также возникают на диаграмме, на границе двух полей

растворов (сплошные поля) (рис. 4). В такой точке в равновесии находятся только две фазы одинакового состава. Следовательно, в соответствии с правилом фаз (4), число компонентов, составляющих систему, будет равно единице. Как правило, точки данного типа находятся на вертикальных линиях, характеризующих состав компонентов (рис. 4, б и в).



Рис.4,а

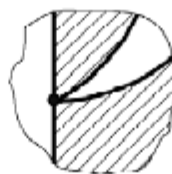


Рис.4,б



Рис.4,в

Отдельно следует рассмотреть случай изображенный на рис. 5. В данном случае, система инвариантна на горизонтальной линии и в равновесии находятся три фазы – фаза раствора и две фазы чистого компонента, находящегося в различных фазовых состояниях (аллотропных или агрегатных).

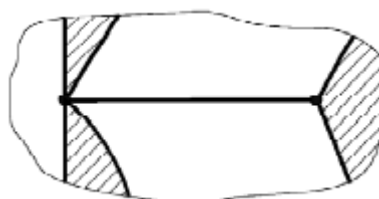


Рис.5

Таким образом, мы рассмотрели все возможные элементы двухкомпонентных фазовых диаграмм типа температура-состав. Следует отметить, что в некоторых конкретных случаях точки или линии могут иметь определенные названия.

Пример разбора диаграммы

Рассмотрим некоторую гипотетическую диаграмму (рис. 6), охватывающую области трех агрегатных состояний фаз – газообразную, жидкую и твердую. В соответствии с рассмотренными ранее правилами разбора диаграмм определим сплошные и «вырожденные» поля на диаграмме.

В нашем случае наблюдаются 6 полей растворов: G (газообразный раствор), L (жидкий раствор) и $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ (твердые растворы). Заштриховываем их.

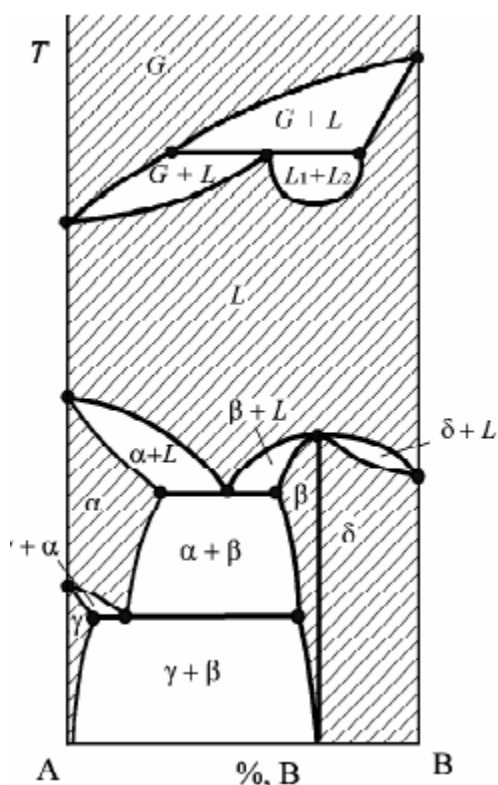


Рис.6.

Остальные поля «вырожденные» и представляют собой области взаимного существования двух соответствующих фаз (отмечаем их на рисунке). Составы этих фаз находящихся в равновесии при некоторой температуре определяются соответствующими наклонными линиями, ограничивающими эти «вырожденные» поля.

Система может находиться в нескольких трехфазных инвариантных состояниях. Таких состояний может быть всего три по числу горизонтальных «вырожденных» линий. В первом случае в равновесии находятся газообразный раствор и два жидких раствора различного состава. Во втором случае – один жидкий раствор и два твердых. В третьем – все три раствора твердые. (Состояния этих всех упомянутых фаз отмечаются на

диаграмме соответствующими точками.)

Кроме трехфазных инвариантных состояний в системе наблюдаются еще шесть двухфазных. В пяти случаях это фазовые переходы чистых компонентов – точки кипения, плавления и аллотропного перехода компонента А и точки кипения и плавления компонента В. Одна точка соответствует плавлению химического соединения между компонентами А и В.

Таким образом, мы можем полностью охарактеризовать равновесное состояние рассмотренной двухкомпонентной системы в данном интервале температур на основании анализа ее диаграммы состояния.

Типы диаграмм

С помощью диаграмм характеризуют равновесие в бинарных системах, находящихся в различных агрегатных состояниях. Обычно выделяют две больших группы диаграмм: диаграммы кипения, описывающие равновесие между жидкими фазами и газообразной фазой; диаграммы плавления, характеризующие равновесие между конденсированными фазами.

Диаграммы состояния имеют огромное практическое значение. Диаграммы кипения являются основой в технологиях перегонки. Диаграммы плавления находят широкое применение в материаловедении, металлургии и геологии. Кроме указанных двух групп диаграмм, также большое значение имеют диаграммы описывающие равновесие между жидкими или твердыми фазами.

Понятие о физико-химическом анализе

Для построения фазовых диаграмм можно использовать разные экспериментальные методы. Первоначально для проведения фазового анализа применялся препаративный метод. Однако применение препаративного метода чрезвычайно трудоемко в связи с необходимостью разделения фаз и проведения их количественного анализа. Более удобным и эффективным методом является метод физико-химического анализа.

В основе метода физико-химического анализа лежит изучение функциональной связи между значениями какого-либо физического свойства системы и факторами, определяющими ее равновесие. Физико-химический анализ не прибегает к изоляции фаз и исследует общие свойства всей системы.

Экспериментально установлено, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние фазы (температуры, давления или состава), изучаемое свойство системы (электропроводность, удельный объем, диэлектрическая проницаемость и т.д.) тоже изменяется непрерывно. Если же одна из фаз исчезает и или появляется новая фаза, то изучаемое свойство системы изменяется скачком. Таким образом, экспериментально измеряют какое-либо физическое свойство системы при заданных параметрах при изменении состава системы. С помощью полученных данных строят диаграмму «состав-свойство».

Установлена связь между диаграммами состояния и свойствами сплавов. Установлено, что наблюдаются четыре основных закономерности изменения физико-механических свойств сплавов, в зависимости от типа диаграмм состояния (рис. 7). Так, в случае гетерогенной смеси фаз (механической) свойства сплавов изменяются по прямолинейной зависимости (аддитивно), и их значения находятся в интервале значений между свойствами чистых металлов, образующих механическую смесь (см. рис. 7,а).

Если же образуется непрерывный ряд твердых растворов, то изменение свойств сплавов происходит по криволинейному закону (см. рис. 7,б), причем в этом случае свойства сплава (твердость, удельное

электросопротивление и др.) значительно превышают аналогичные свойства чистых металлов.

Если же при сплавлении компонентов образуются ограниченно растворимые твердые растворы, то в той области диаграммы, где образуются однофазные твердые растворы, свойства, изменяются по криволинейной зависимости, а в области двухфазной – по прямой линии (аддитивно) (рис. 7, в). Если при сплавлении компонентов образуется химическое соединение, то на диаграмме изменения свойств составу химического соединения соответствует перелом, т.е. максимальные или минимальные величины свойств (рис. 7, г).

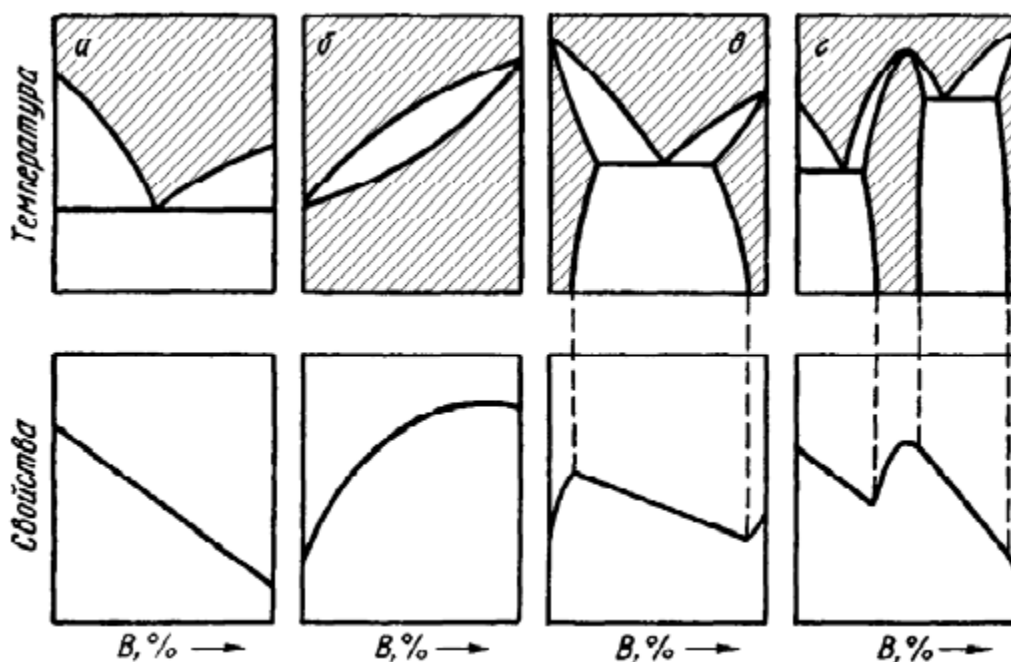


Рис. 7 Связь между типами диаграмм состояний и физико-химическими свойствами

Впервые закономерную связь между фазовым составом сплавов и физико-механическими свойствами установил Н.С. Курнаков, и эту зависимость (которую часто называют *правилом Курнакова*) используют при разработке новых сплавов. Но следует отметить, что это правило строго выполняется лишь в равновесном состоянии фаз, составляющих сплав. Если же равновесия фаз в сплаве не наблюдается, то может наблюдаться отклонение от указанного правила.

Физико-химический анализ является наиболее общим методом исследования превращения веществ и широко применяется в химии и химической технологии. Он получил широкое распространение при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, галургии, при перегонках жидких смесей, минералогии и других

областях науки и техники.

Термический анализ

Наиболее общим современным способом определения равновесия между твердыми и жидкими фазами при некоторых температурах является метод термического анализа (термография), который представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

Различают визуальный термический анализ и термический анализ, основанный на построении кривых охлаждения (простая термография и дифференциальная). Первый метод сводится к тому, что производится медленное охлаждение прозрачного раствора известной концентрации и отмечается температура, при которой появляются заметные на глаз кристаллы или раствор мутнеет. Проведя ряд подобных опытов с серией растворов различной концентрации можно построить кривые зависимости температуры начала кристаллизации от состава раствора (линии ликвидуса).

Метод построения кривых охлаждения является наиболее ценным методом термического анализа, так как применим к любым системам, и позволяет исследовать системы практически при любых температурах. Особенно широкое распространение этот метод получил после работ Н.С. Курнакова, которых разработал регистрирующий пирометр с автоматической записью температуры охлаждаемой или нагреваемой системы.

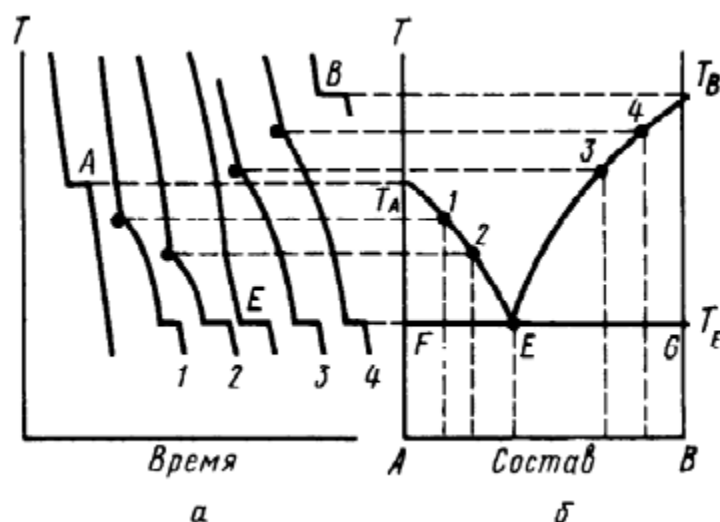


Рис.8. Построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Метод кривых охлаждения основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает практически равномерно. Появление или исчезновение фаз сопровождается тепловыми эффектами и на кривой охлаждения появляются перегибы или изменение температуры временно прекращается (происходит температурная остановка). Таким образом, по изломам на кривых охлаждения и температурным остановкам можно судить об изменении фазового состава исследуемой смеси.

На рис. 8 показан способ построения диаграммы плавления двух компонентной системы при помощи термического анализа. На рис. 8,а представлены кривые охлаждения смесей различного состава (кривые 1–4) и кривые охлаждения чистых веществ (кривые А и В). Как видно из рисунка, начало, и окончание кристаллизации расплава сопровождается изломами на кривых охлаждения, что позволяет построить диаграмму состояния двухкомпонентной системы (рис. 8,б).

Очень важно отметить, что в случае двухкомпонентных систем излом на кривой охлаждения соответствует переходу системы через наклонную линию (на фазовой диаграмме). При этом происходит появление новой фазы или исчезновение одной из двух фаз составляющих систему. Температурная остановка на кривой охлаждения соответствует переходу системы через горизонтальную линию на фазовой диаграмме (во время температурной остановки в равновесии находятся три фазы и система находится в инвариантном состоянии). При этом происходит исчезновение одной фазы и появление другой.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Построение диаграммы состояния бинарной системы фенол-нафталин

Приборы и реактивы

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- центральный контроллер;
- модуль «Термический анализ» в комплекте с 11-тью ампулами, содержащих смеси фенола и нафталина различных составов (от 10 до 90%) и ампулы с чистым фенолом и нафталином;

Методика выполнения работы и ее обоснование

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенола и нафталина методом термического анализа необходимо

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

Каждую смесь необходимо нагреть до температуры на несколько градусов превышающую температуру полного плавления смеси, чтобы исследуемая система находилась в виде расплава. Для нагревания ампул со смесями модуль «Термический анализ» имеет нагревательный элемент, предназначенный для одновременного нагревания нескольких ампул. Температуры, до которых необходимо нагревать различные ампулы, указаны в приложении.

Далее необходимо провести постепенное охлаждение каждой ампулы с фиксированием значения температуры через определенные интервалы времени. Охлаждение ампул происходит в специальном измерительном блоке модуля. Для создания условий равномерного охлаждения ампулы обдуваются потоком воздуха. Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 25-26°C.

В некоторых случаях возможно проявление явления переохлаждения расплава. В этом случае происходит временное понижение температуры ниже температуры фазового перехода с последующим некоторым повышением температуры. Особенно сильно явление переохлаждения проявляется в случае чистых веществ и эвтектической смеси.

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

Если до охлаждения система находилась в полностью расплавленном состоянии, то первый перегиб указывает на температуру начала кристаллизации системы (этот перегиб в нашем случае виден наиболее отчетливо). Наличие последующих перегибов или температурных остановок будет указывать на появление в системе новых фаз. Любой перегиб или температурная остановка на кривой охлаждения соответствует пересечению линии на фазовой диаграмме (см. раздел «Термический анализ»). Поэтому для построения диаграммы состояния изучаемой системы на нее, переносятся все выявленные на кривых охлаждения точки. Для этого строят диаграмму в координатах температура-состав и далее для каждой изученной смеси (состав смеси соответствует определенной координате на оси составов) откладывают температуры фазовых переходов, которые были определены в результате анализа кривых охлаждения. Таким образом, ордината каждой точки соответствует температуре начала выявленного фазового перехода для определенной смеси, а абсцисса – составу этой смеси (например, массовому проценту одного из компонентов).

Далее на основании полученных точек следует провести линии диаграммы. При этом следует учесть вариантность системы в тех или иных областях и убедиться, что правило фаз, соблюдается для всех областей полученной диаграммы. Следует отметить, что возможен некоторый экспериментальный разброс точек и, кроме того, метод термического анализа является кинетическим, и, следовательно, полученные данные лишь приближенно соответствуют равновесному состоянию системы. Поэтому возможно некоторое отклонение полученных результатов от теоретически ожидаемых.

Порядок выполнения работы

1. Ампулы со смесями нагревают выше температуры плавления смесей (выше 80°C).
2. Затем начинают охлаждение ампул с фиксированием через равные промежутки времени (от 10 до 30 с) значений температуры в каждой ампуле.
3. Строят кривые охлаждения – графики зависимостей температуры в ампуле от времени охлаждения.
4. Проводят анализ кривых охлаждения и по перегибам и температурным остановкам на графиках определяют температуры фазовых переходов для исследуемых смесей.
5. На основании полученных данных строят фазовую диаграмму системы фенол-нафталин.

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

Порядок подготовки установки к выполнению работы по фазовому анализу

Модуль «Термический анализ» имеет три группы гнезд для размещения ампул. Первая группа, предназначенная для нагревания ампул, имеет четыре гнезда и снабжена нагревательным элементом. Вторая группа (расположенная посередине) имеет шесть гнезд и предназначена для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте. Третья группа – измерительный блок – имеет четыре гнезда, предназначенных для охлаждения предварительного нагретых ампул с фиксированием температуры в каждой ампуле в ходе охлаждения. Блок снабжен вентилятором для обдува ампул воздухом. Центральный контроллер позволяет управлять включением и выключением нагревательного элемента и вентилятора модуля.

Для подготовки модуля к работе необходимо при выключенном контроллере подключить шнур модуля к разъему контроллера и подключить контроллер и модуль к электрической сети (220 В).

Каждая ампула на крышке имеет цифровую маркировку. Номер ампулы, умноженный на 10, соответствует содержанию фенола в смеси, выраженному в массовых процентах.

Управление УЛК с помощью компьютера

1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного кабеля.

2. При включенном контроллере необходимо запустить программу управления УЛК «Химия» – elsms2.exe.

3. В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») необходимо выбрать вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Термический анализ». Затем необходимо войти в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

4. Далее попадаем в окно управления программой. Соответствие между измерительными каналами и датчиками происходит автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе

датчики. В нашем случае необходимо включить все шесть термодатчиков.

5. Установка температуры нагревателя (120°C) его включение и включение вентилятора модуля производится в группе элементов «Исполнительные устройства».

6. После этого необходимо настроить параметры измерения. Для этого в группе элементов «Параметры измерений» устанавливается пункт «Автоматический режим» и указывается интервал между измерениями в соответствующем поле. Число измерений рекомендуется указать – 100. Далее необходимо следить за температурой в нагреваемых ампулах (каналы 5 и 6). Ампулы: 0,1 и 2 требуют нагрева до 80 °С; 3,4,5 – до 65–70 °С; остальные ампулы – до 50–60 °С.

7. В ходе проведения работы кривые охлаждения одновременно строятся для нескольких ампул, поэтому для каждой ампулы указывается ее состав. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо установить пункт «Использовать дополнительный параметр», убрать «галочку» в поле «Общий» и в соответствующих полях «Дополнительный параметр» для каждого канала указать процентную концентрацию фенола в ампуле. Размерность указывается в поле «Размерность». (Размерность необходимо указывать только один раз.).

Примечание: при редактировании последнего значения параметра необходимо подтвердить окончание редактирования нажатием клавиши «Enter» на клавиатуре компьютера.

8. Когда температура в ампулах приблизится к требуемой, можно начинать измерения. Нагретые ампулы переставляются в измерительный блок и производится запуск измерений нажатием кнопки «Измерение». Появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером», где будут отображаться результаты текущих измерений.

В ходе проведения измерений в окне будет отображаться кривая охлаждения в одной из ампул. Наблюдение за текущей температурой в остальных ампулах следует производить, переключая каналы в группе элементов «Отображение каналов».


Измерения необходимо проводить до температуры 25–26 во всех ампулах.



9. Когда температура в ампулах примет требуемое значение, необходимо остановить измерения путем нажатия в окне состояния измерения («Обмен данными с контроллером») кнопки «Стоп».

10. После проведения первого эксперимента следует продолжить проведение работы с очередными ампулами. Для этого необходимо перейти в окно «Управление» и нажать кнопку «Текущее состояние».


Далее можно продолжить выполнение работы, начиная с п.7.

Обработка результатов



1. Полученные результаты хранятся в памяти компьютера. Для построения кривых охлаждения необходимо провести операцию добавления графика. Добавления очередного графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Необходимо выбрать для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) – требуемый канал. Также необходимо выбрать номер эксперимента в ходе, которого была получена очередная кривая охлаждения. Таким образом, мы построим все кривые охлаждения.

2. В результате получим первичные графики зависимости температуры в ампулах от времени охлаждения. Графики отображаются по одному в окне «Графики». Переключение между графиками осуществляется нажатием кнопок  и  в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер текущего графика и номер эксперимента, в ходе которого он был получен. Значение дополнительного параметра отображается в правом верхнем углу графика.

3. Далее необходимо провести обработку кривых охлаждения и определить температуры начала фазовых переходов. Все отмеченные точки автоматически будут переданы на суммарный результирующий график, если поставить «галочку» в поле «Измерение на суммарный график».

4. Далее в окне «Графики» необходимо выбрать измерительный инструмент «прицел» () , расположенный на управляющей палитре в верхней части графика, и отметить точки (левой кнопкой «мышки») изломов на кривой охлаждения или температурные остановки. На рисунке приведен пример обработки кривой типичной кривой охлаждения. Удалить ошибочно установленные точки можно, нажав правую кнопку «мышки» при позиционировании курсора на требуемой точке.

В случае если проявляется существенное переохлаждение, то порядок обработки несколько усложняется. Для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения, находящейся после переохлаждения, до участка, находящегося до

переохлаждения, с помощью инструмента «линейка» () . Пересечение этих линий будет указывать на точку, в которой должен был начаться фазовый переход. Для удобства проведения построения можно увеличить интересующий участок, выделив его, находясь в обычном режиме (когда нажата кнопка  на управляющей палитре).

5. После того как отмечены все точки на кривых охлаждения, полученную диаграмму можно увидеть в окне «Результат». Для построения диаграммы в координатах температура – состав необходимо указать соответствие для координатных осей: для оси – $Y=y$; для оси – $X=d$ (переменная d содержит значение дополнительного параметра). Справа в таблице отображаются значения координат точек на графике.

6. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики.

Контрольные вопросы

1. Что такое фаза?
2. Что такое число компонентов и как его определить
3. Число степеней свободы
4. Диаграмма состояния
5. Изоплета
6. Фигуративная точка
7. Коннода
8. Правило рычага
9. Линия ликвидуса
10. Линия солидуса

Лабораторная работа №4 Определение парциальных молярных теплот растворения

Целью данной работы является определение интегральных и парциальных молярных теплот растворения различных веществ (предлагаются преподавателем) и вывод интерполяционного уравнения для зависимости интегральной теплоты растворения от состава раствора.

Задачи работы:

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

ВВЕДЕНИЕ

В природе существует бесчисленное количество систем, представляющих собой равномерную смесь одного вещества в другом или смеси нескольких веществ. Все существующие в природе смеси можно разделить на две группы. Существуют смеси, в которых имеется физическая граница раздела между компонентами. Такие смеси называются гетерогенными. Гетерогенные системы состоят из фаз, отличающихся друг от друга химическим составом и термодинамическими свойствами.

Существуют смеси, в которых нет физической границы раздела между компонентами. Поэтому во всех своих частях такие системы имеют одинаковые физико-химические свойства. Такие системы называются гомогенными или растворами. *Растворами называют гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов, состав которой может в определенных пределах непрерывно изменяться.*

Растворы могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном,

жидком и твердом.

На практике наиболее часто приходится встречаться с жидкими растворами. В жидком растворе различают растворитель и растворенное вещество, хотя с термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Под растворителем понимают вещество, которое имеется в растворе в большем количестве.

Здесь и далее рассматриваются только жидкие растворы.

Структура и физические свойства жидкости зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц и от характера и интенсивности сил, действующих между ними. В жидких системах проявляются различные виды взаимодействия.

По структуре жидкое состояние является промежуточным между твердым состоянием со строго определенной периодической структурой во всем кристалле и газом, в котором отсутствует какая либо структура и движение частиц беспорядочно. Отсюда для жидкости характерно, с одной стороны, наличие определенного объема, а с другой – отсутствие определенной формы. У жидкости вблизи температуры затвердевания упорядоченность внутренней структуры становится более выраженной. Напротив, по мере приближения жидкости к температуре кипения, усиливается беспорядок во взаимном расположении частиц.

Жидкие растворы могут быть получены при растворении газов, твердых тел или жидкостей в соответствующем жидком растворителе. При образовании жидкого раствора, когда в чистый растворитель, характеризующийся определенной структурой, вводится растворяемое вещество, образуется новая структура с иным расположением частиц, чем в чистом растворителе. При этом изменяются силы межмолекулярного взаимодействия.

В жидком растворе кроме взаимодействия между одноименными молекулами появляется и взаимодействие между разноименными молекулами. Взаимодействие молекул может сопровождаться их распадом на ионы. Возможность и степень распада на ионы определяется природой растворенного вещества и природой растворителя. Распад на ионы связан либо с явлением *диссоциации* (разъединение), либо с явлением ионизации (образование ионов). Так, при растворении ионных соединений, имеет место диссоциация.

В результате взаимодействия между образовавшимися ионами и молекулами растворителя образуются сольваты (в водных растворах – гидраты). Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляет собой сольватную оболочку. Различают первичную и вторичную сольватные оболочки. Первичной сольватной оболочкой называют оболочку, образующуюся в результате воздействия иона на

ближайшие молекулы растворителя, которые теряют при этом независимое движение и перемещаются вместе с ионом. Например, первичная сольватная оболочка Li^+ , Na^+ , K^+ содержит, согласно квантово-химическим расчетам, от 5 до 7 молекул воды на ион.

Взаимодействие между молекулами часто приводит к образованию других, более сложных молекул – комплексов.

Таким образом, растворы это очень сложные системы, в которых растворенное вещество может находиться в виде отдельных молекул или ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, либо частично или полностью диссоциированных на ионы. В связи с этим растворы подразделяются на *растворы неэлектролитов* и *растворы электролитов*.

Растворение сопровождается выделением или поглощением тепла. При растворении, какого либо вещества разрушаются связи между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе и растворителе, что связано с затратой энергии. Одновременно протекает процесс сольватации, т.е. возникают связи между частицами растворяемого вещества и растворителя. При этом энергия выделяется. Общий энергетический эффект растворения, в зависимости от соотношения количеств выделяемой и поглощаемой энергии, может быть как положительным, так и отрицательным.

Кроме энергетического эффекта, растворение сопровождается изменением объема смешиваемых компонентов. Например, при растворении спирта в воде объем раствора уменьшается примерно на 3,5% по сравнению с общим объемом взятых веществ за счет образования сольватов.

При растворении иногда наблюдается изменение окраски раствора.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для химии большой интерес представила бы возможность определения свойств растворов по свойствам компонентов раствора в чистом состоянии. Подобная задача до сих пор не решена, т.к. для ее решения необходимо учитывать все взаимодействия между частицами, имеющимися и образующимися в растворе. В настоящее время еще не создана общая теория растворов и для описания их свойств используются представления физической и химической теории растворов. Особенность термодинамического подхода к растворам заключается в том, что здесь не требуется представлений о молекулярном механизме взаимодействия в растворах.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов.

Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов

Чтобы установить зависимость равновесных свойств растворов от состава и свойств компонентов, пользуются парциальными молярными величинами.

Как правило, при протекании различных процессов в растворах, количество молей компонентов во время процесса изменяется. Так, например, при протекании химической реакции количество исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции увеличивается. Таким образом, числа молей компонентов являются химическими переменными, характеризующими, наряду с другими переменными, термодинамический эффект процесса. Поэтому, при изменении количества веществ во время процесса, любое экстенсивное свойство раствора является функцией не только температуры и давления, но и состава раствора.

Рассмотрим какое-нибудь экстенсивное (зависящее от массы раствора) термодинамическое свойство ($X_{\text{общ}}$) раствора. К экстенсивным термодинамическим свойствам относятся, например, энергия Гиббса – $G_{\text{общ}}$, энтальпия – $H_{\text{общ}}$, энтропия – $S_{\text{общ}}$, объем – $V_{\text{общ}}$, теплоемкость – $c_{\text{общ}}$ и др. Тогда

$$X_{\text{общ}} = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

Учитывая, что экстенсивное свойство раствора $X_{\text{общ}}$ является функцией состояния, возьмем полный дифференциал от этого выражения при постоянстве p и T :

$$dX_{\text{общ}} = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_m} \right)_{T,p,n_j} dn_m$$

$$\text{или} \quad dX_{\text{общ}} = \sum \bar{X}_i \cdot dn_i \quad (1)$$

$$\text{где} \quad \bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_m} \right)_{T,p,n_j} \quad (2)$$

– парциальная молярная величина или свойство i -го компонента в растворе. Индекс n_j указывает на постоянство количества всех компонентов кроме i -го. *Парциальной молярной величиной i -го компонента раствора называется изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля i -го компонента к*

большому количеству раствора при постоянстве Давления и температуры. Большое количество раствора указывается для того, чтобы добавление одного моля i -го компонента практически не изменяло состава раствора.

Например, для двухкомпонентного раствора

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

Для чистого вещества парциальная молярная величина равна свойству чистого вещества: $X_i = X^\circ$.

Термодинамическим свойствам раствора $G_{\text{общ}}$, $H_{\text{общ}}$, $S_{\text{общ}}$, $V_{\text{общ}}$ и т.п. соответствуют парциальные молярные величины i -го компонента: \bar{G}_i – парциальная молярная энергия Гиббса; \bar{H}_i – парциальная молярная энтальпия; \bar{S}_i – парциальная молярная энтропия; \bar{V}_i – парциальный молярный объем.

Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами.

Например, если от энергии Гиббса в уравнении $G=H-TS$ взять производную по числу молей n_i , при постоянстве p, T и n_j , то получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} - T \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad (4)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \bar{G}_i = \mu_i, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \bar{H}_i \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \bar{S}_i$$

тогда можно написать:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (5)$$

Таким образом, при помощи парциальных молярных величин можно применить к описанию поведения отдельного компонента в растворе весь математический аппарат химической термодинамики. Это дает возможность выразить через термодинамические уравнения любые равновесные свойства раствора, к которым относятся давление пара компонентов над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора, растворимость веществ, осмотическое давление, распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями и др.

Основные соотношения между парциальными молярными величинами

Определение $X_{\text{общ}}$ как экстенсивной величины означает, что для нее выполняется соотношение

$$X_{\text{общ}}(kn_1, kn_2, \dots, kn_m) = kX_{\text{общ}}(n_1, n_2, \dots, n_m),$$

где k – произвольный постоянный множитель, а n_i – число молей i -го компонента в растворе.

Приведенное соотношение является одновременно математическим определением однородной функции первого порядка, для которой выполняется теорема Эйлера. Применительно, к какому либо экстенсивному термодинамическому свойству, теорема Эйлера запишется

$$X_{\text{общ}}(n_1, n_2, \dots, n_m) = \sum_1^m \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} n_i$$

$$X_{\text{общ}} = \sum n_i \bar{X}_i \quad (6)$$

Здесь, по определению, $\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i}$

Для бинарного раствора, согласно (6), получаем:

$$X_{\text{общ}} = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 \quad (7)$$

Продифференцировав уравнение (6), полагая, что все величины в этом уравнении – переменные, получим:

$$dX_{\text{общ}} = \sum \bar{X}_i dn_i + \sum n_i d\bar{X}_i \quad (8)$$

Из сравнения уравнений (6) и (8) получаем:

$$\sum n_i d\bar{X}_i = 0 \quad (9)$$

Для бинарного раствора уравнение (9) запишется:

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (10)$$

Отсюда следует, что парциальные молярные величины в бинарном растворе изменяются антибатно, т.е. если для одного компонента парциальная молярная величина растет с увеличением доли второго компонента x_2 , то для второго компонента она уменьшается.

При термодинамическом изучении растворов очень часто уравнения (6) и (9) пишут в ином виде: делят обе части на сумму чисел молей всех компонентов $\sum n_i$, т.е. относят эти уравнения к одному молю раствора. Для одного моля раствора молярные доли компонентов численно равны n_i , т.е. $n_i = x_i$ и $\sum n_i = 1$. Уравнения (6) и (9) запишутся тогда

$$X = \sum x_i \bar{X}_i \quad (11)$$

и

$$\sum x_i d\bar{X}_i = 0 \quad (12)$$

где X – приведенное значение $X_{\text{общ}}$, или свойство одного моля раствора, а x_i – молярная доля i -го компонента.

Для бинарного раствора получаем: $X_{\text{общ}} = n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2$ (13)

$$\text{и} \quad n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (14)$$

Соотношения (11) и (12) называются *уравнениями Гиббса–Дюгема*.

Эти уравнения отражают зависимость между парциальными молярными величинами компонентов, образующих раствор и поэтому находят большое применение в термодинамике растворов. Уравнения Гиббса–Дюгема отражают тот экспериментальный факт, что при постоянной температуре и давлении, интенсивные свойства раствора – к ним относятся парциальные молярные величины – зависят от состава, а не от количества раствора.

Особенно большое значение для теории растворов имеет уравнение Гиббса–Дюгема, в применении к энергии Гиббса, т.к. парциальная молярная энергия Гиббса \bar{G}_i является химическим потенциалом:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (15)$$

Свойство одного моля раствора $X_{a\partial}$ называется *аддитивным*, если оно складывается из свойств X_1^0 и X_2^0 компонентов пропорционально их содержанию в растворе, т.е.

$$X_{a\partial} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0 \quad (16)$$

где X_1^0 – свойство одного моля чистого растворителя; X_2^0 – свойство одного моля чистого растворенного вещества. Подставляя $x_1 = 1 - x_2$ получаем

$$X_{a\partial} = X_1^0 + (X_2^0 - X_1^0)x_2 \quad (17)$$

Из уравнения (17) видно, что зависимость $X_{a\partial}$ от x_2 – линейная, так как коэффициенты X_1^0 и $(X_2^0 - X_1^0)$ – постоянные величины.

В уравнении (13) зависимость $X_{\text{общ}}$ от x_2 – нелинейная, поскольку \bar{X}_1 и \bar{X}_2 изменяются от состава. Поэтому свойство раствора в общем случае представляет собой неаддитивную величину.

Отклонение свойства раствора от аддитивности называется *изменением свойства* раствора. Если вычтем из уравнения (13) уравнение (16), то получаем

$$\Delta X_{\text{общ}} = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2, \quad (18)$$

где $\Delta X_{\text{общ}}$ – изменение общего свойства раствора; $\Delta \bar{X}_1$ – изменение парциального молярного свойства растворителя; $\Delta \bar{X}_2$ – изменение парциального молярного свойства растворенного вещества.

Пользуясь численными значениями парциальных молярных величин, можно вычислить различные свойства растворов, имеющие большое значение для практики.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методы определения парциальных молярных величин.

Для определения парциальных молярных величин необходимо знать зависимость общего экстенсивного свойства раствора от его состава или зависимость парциальной молярной величины одного из компонентов от состава раствора.

Методы определения парциальных молярных величин делятся на аналитические и графические.

2.1. Аналитические методы

2.1.1. Если известна зависимость общего экстенсивного свойства раствора от числа молей каждого компонента, например, в виде интерполяционного уравнения, то парциальные молярные величины \bar{Z}_i определяют дифференцированием интерполяционного уравнения для экстенсивного свойства по числу молей данного компонента.

Подставляя соответствующее значение n_i в полученное уравнение, вычисляют парциальную молярную величину данного компонента для раствора определенного состава.

2.2.1. В ряде случаев физико-химические методы позволяют найти только одну из функций – \bar{Z}_i . Например, по давлению пара растворов нелетучих растворенных веществ можно найти только парциальную величину \bar{Z}_1 растворителя. Если известна зависимость парциальной молярной величины одного компонента от состава раствора, парциальную молярную величину второго компонента можно вычислить, пользуясь уравнением Гиббса–Дюгема.

Пусть для бинарного раствора молярная доля растворителя – x_1 , а молярная доля растворенного вещества – x_2 или x .

Пусть, например, известна \bar{Z}_1 во всем интервале значений x . Из уравнения

$$x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = (1-x)d\bar{Z}_1 + x d\bar{Z}_2 = 0$$

следует, что

$$\int d\bar{Z}_2 = - \int \frac{1-x}{x} d\bar{Z}_1$$

Интегрирование удобно производить от состава $x=1$ до произвольного значения $x=b$:

$$\bar{Z}_2(b) - \bar{Z}_2^0 = - \int_{\bar{Z}_1(0)}^{\bar{Z}_1(b)} \frac{1-x}{x} d\bar{Z}_1$$

\bar{Z}_2^0 – это молярное значение Z_2 для чистого второго компонента, которое может быть измерено независимо от свойств изучаемого раствора. В данном случае необходимо знать предельное значение величины $\bar{Z}_1(0)$, т.е. \bar{Z}_1 при $x \rightarrow 1$.

Графические методы

2.2.1. Метод графического дифференцирования

Для определения парциальных молярных величин по опытным данным строят график зависимости общего экстенсивного свойства раствора от числа молей данного компонента (рис. 1).

Тангенс угла касательной к кривой в любой его точке будет соответствовать парциальной молярной величине данного компонента в растворе данного состава, так как

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \text{tg} \alpha.$$

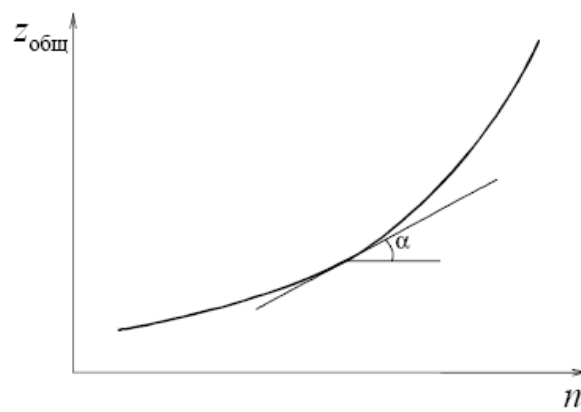


Рис.1. Зависимость общего экстенсивного свойства раствора от числа молей данного компонента

Данный метод недостаточно точен из-за возможных ошибок при проведении касательных и позволяет определить только одну из парциальных молярных величин.

2.2.2. Метод отрезков

Метод используется для определения парциальных молярных величин бинарных растворов. Экспериментально определяют зависимость экстенсивного свойства Z от состава для одного моля раствора и строят график в координатах $Z-x$, где x – мольная доля второго компонента. Вид графика может быть любым. Задача состоит в

том, чтобы по графику зависимости $Z(x)$ найти значения Z_1 и Z_2 при всех значениях $0 \leq x \leq 1$. Из определения $Z = Z_1 x_1 + Z_2 x_2 = Z_1(1-x) + Z_2 x$, в уравнении имеется два неизвестных – Z_1 , Z_2 и известное из опыта значение Z . Необходимое для определения \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 второе уравнение получают дифференцированием Z по x .

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = -\bar{Z}_1 + \bar{Z}_2 + (1-x) \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x} + x \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x}$$

С учетом уравнения (7) сумма двух последних слагаемых равна 0 и тогда $\frac{\partial Z}{\partial x} = -\bar{Z}_1 + \bar{Z}_2$.

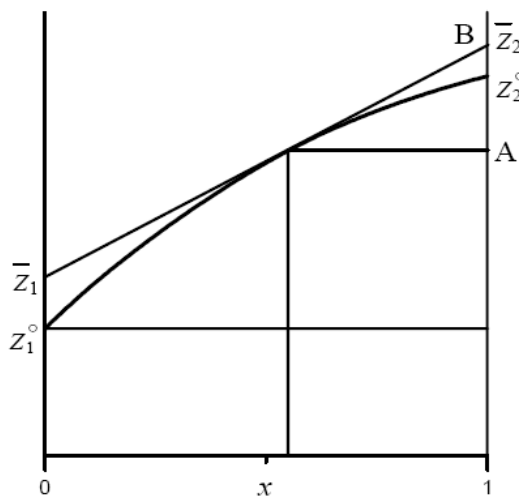


Рис.2. К расчету парциальных молярных величин \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 для бинарного раствора

Качественный анализ графика зависимости $Z(x)$ показывает, что отрезки, отсекаемые касательной к кривой $Z(x)$ и есть искомые величины \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 . Так как абсцисса – единичный отрезок ($x=1$), то тангенс угла наклона равен отрезку AB , а это и есть разность величин \bar{Z}_1 . Для раствора любого состава

$$\bar{Z}_2 = AB = Z + (1-x) \frac{\partial Z}{\partial x}$$

$$\bar{Z}_1 = OA = Z - x \frac{\partial Z}{\partial x}$$

Значения Z и $\frac{\partial Z}{\partial x}$ можно найти из опытной кривой.

2.2.3. Графическое определение парциальной молярной величины одного компонента по известным значениям парциальных молярных величин второго компонента

Уравнение $\bar{Z}_2(b) - \bar{Z}_2^0 = - \int_{\bar{Z}_1(0)}^{\bar{Z}_1(b)} \frac{1-x}{x} d\bar{Z}_1$ можно использовать для

графического определения парциальных молярных величин. При графическом интегрировании удобно строить график в координатах Z_1-x_1/x_2 . Тогда

$$\bar{Z}_2 - Z_2^0 = x \int \bar{Z}_1 d \frac{1-x}{x} = -x \int \frac{\bar{Z}_1}{x^2} dx$$

легко определяется по площади, ограничиваемой кривой зависимости \bar{Z}_1 от $\frac{1-x}{x}$ и осью абсцисс. Если из независимых источников известно Z_2^0 , то можно найти полную величину $Z = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2$.

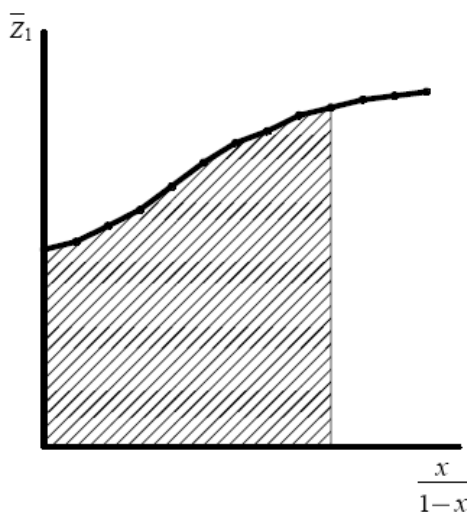


Рис.3. Определение \bar{Z}_2 методом графического интерполирования

Вывод интерполяционной зависимости интегральной теплоты растворения от состава

Выразим зависимость интегральной теплоты растворения от числа молей растворенного вещества (n_2) эмпирическим уравнением

$$\Delta H = a + b n_2 + c n_2^2$$

где a, b, c – эмпирические постоянные. Тогда

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

Построив график в координатах $\Delta \bar{H}_2 - n_2$, экстраполируем его до точки $n_2 = 0$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен b , а тангенс угла наклона касательной к кривой точке $n_2 \rightarrow 0$, равен $2c$. Зная интегральную теплоту растворения для раствора с данным числом молей растворенного вещества n_2 , находим постоянную a в уравнении.

3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ

Теплотой растворения называется количество тепла, поглощаемое или выделяемое при переходе твердого, жидкого или газообразного вещества в раствор. Теплота растворения зависит от концентрации образующегося раствора. Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения. Теплота, которая поглощается или выделяется при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной моляльностью m , называется интегральной теплотой растворения. Дифференциальной теплотой растворения называется тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

Для экспериментального определения теплоты растворения неизвестной соли растворяют определенное количество соли в определенном количестве воды и фиксируют изменение температуры, сопровождающее растворение соли. Действительное изменение температуры определяют графическим методом.

Расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$Q = \left[(m_1 + m_2)c + \sum_{i \geq 3}^n m_i c_i \right] \Delta T,$$

где m_1 и m_2 – масса воды и соли, соответственно, г;

$m_1 + m_2$ – масса образующегося раствора;

c – теплоемкость образующегося раствора, Дж/(г·К).

При малых концентрациях, теплоемкость раствора можно приближенно принять равной теплоемкости воды. При больших концентрациях, теплоемкость раствора можно определить по справочным данным.

m_i и c_i – масса и теплоемкость составных частей калориметра.

Точно определить m_i и c_i не представляется возможным. Поэтому $\sum_{i \geq 3}^n m_i c_i$ обозначается символом K , называемым постоянной калориметра и определяется по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. K – постоянная калориметра – количество тепла, которое необходимо подвести к участвующей в теплообмене части калориметра, чтобы

поднять его температуру на 1К.

Уравнение теплового баланса тогда запишется тогда

$$Q = [(m_1 + m_2)c + K]\Delta T.$$

Отсюда

$$K = \frac{Q}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c$$

где $Q = \Delta H \cdot m_2$; ΔH – интегральная теплота растворения соли, кДж/грамм.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH_4Cl . Интегральные теплоты растворения солей даны в справочнике [1].

В справочнике приведены интегральные теплоты растворения для стандартной температуры – 298 К. Если температура воды, в которой растворяют соль, отличается от стандартной, то теплота растворения будет иной. Поэтому опыт нужно проводить при стандартной температуре или рассчитывать интегральную теплоту растворения для данной температуры с помощью уравнений типа

$\Delta H = \Delta H_{298} \cdot k (298 - T)$, где k – коэффициент, характерный для каждой соли. Например, для KCl: $\Delta H_{\text{уд}} = 256,9 - 3,89(298 - T)$, Дж/г.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации раствора, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают Q и ΔH .

3.1. Получение температурных данных

При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовленный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться (не менее 5 минут). Затем начинают термохимический опыт (например, растворение соли), не прерывая записи температур. Это так называемый главный период. По окончании главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру еще 5 минут, после чего опыт считают законченным. Перемешивание жидкости мешалкой

облегчает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

3.2. Обработка полученных данных

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура – время. Получающийся график имеет следующий вид.

Время, относящееся к участку AB , называется «начальным периодом», BC – «главным периодом», CD – «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов AB и CD . За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую CD . Точки B и C проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку l проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD (пунктирные линии на графике) до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

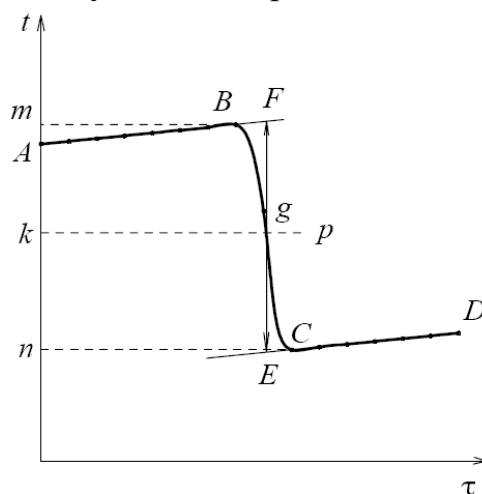


Рис.4. График для определения действительного изменения температуры

Крутизна линии BC зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

3.3. Проведение эксперимента

Определение интегральных теплот растворения начинают с определения постоянной калориметра. Для этого стакан, в который налито 100 см^3 дистиллированной воды, устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (KCl или NH_4Cl). Проводят калориметрический опыт и фиксируют изменение температуры. Затем выливают из стакана раствор, ополаскивают стакан, наливают в него 100 см^3 дистиллированной воды и устанавливают в калориметр. Проводят растворение 2 г исследуемой соли, фиксируя при этом изменение температуры. Аналогично проводят растворение 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 и 30 г исследуемой соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. - М.: Химия, 1999. 528 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой.- Л.: Химия, 1983, 321 с.

Лабораторная работа №5 Электролитическая диссоциация

ВВЕДЕНИЕ

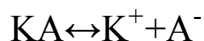
Раствор – это однородная система из двух или более компонентов, состав которой можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

Все растворы можно разделить на неэлектролиты (не проводящие электрический ток) и электролиты (растворы, проводящие электрический ток). К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли. При растворении в воде они распадаются на ионы, движение которых обеспечивает электропроводность растворов этих веществ. Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется электролитической диссоциацией. Основные положения теории электролитической диссоциации были разработаны шведским химиком С. Аррениусом (1887) и сводятся к следующему.

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы – частицы с положительным (катионы) и отрицательным (анионы) зарядом. Ионы могут быть простыми (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , и т. д.), сложными (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и т. д.) или комплексными: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и т.д.

2. Под действием электрического поля движение ионов становится направленным: катионы движутся к катоду, анионы – к аноду.

3. Диссоциация – обратимый процесс, поэтому в уравнениях (схемах) диссоциации вместо знака равенства ставится знак обратимости. Краткая схема диссоциации электролита, состоящего из катионов (К) и анионов (А) записывается так:



Теория электролитической диссоциации согласуется с атомно-молекулярным учением, строением атомов и результатами экспериментальных исследований.

Теория Аррениуса не объясняет механизма электролитической диссоциации, так как её автор находился на позициях физической теории и не связывал распад на ионы электролитов с их взаимодействием с растворителем. Причину электролитической диссоциации объяснили российские химики И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский (1890-1891), которые опирались на химическую теорию растворов Д. И. Менделеева

(1887).

Легче всего и практически нацело диссоциируют вещества с ионной связью, состоящие из ионов. При их растворении полярные молекулы воды, являющиеся диполями, притягиваются к поверхностным ионам вещества, ориентируясь по отношению к ним противоположно заряженными полюсами. В результате взаимодействие между ионами электролита ослабляется, происходит разрыв химических связей между ионами, и ионы переходят в раствор в гидратированном состоянии. Несколько иной механизм диссоциации у электролитов, молекулы которых образованы ковалентно-полярными связями. В этом случае диполи воды ориентируются вокруг каждой полярной молекулы растворимого вещества. В результате происходит дополнительная поляризация связи, полярная молекула превращается в ионную, которая легко распадается на гидратированные ионы. Распад на ионы ковалентно-полярных веществ называется ионизацией, а сами вещества – потенциальными электролитами. Ионные соединения, которые в твердом состоянии образуют ионную кристаллическую решетку (типичные соли), по этой терминологии называются настоящими (истинными) электролитами.

Основные понятия, используемые в теории растворов электролитов

Для количественной характеристики обратимого процесса электролитической диссоциации используются три показателя: *степень диссоциации, константа диссоциации и изотонический коэффициент.*

Степень диссоциации

Степень диссоциации (α) показывает, какая доля от общего количества электролита распадается на ионы. Ее выражают в долях от единицы или в процентах. Численное значение α варьируется в широких пределах от нуля (неэлектролиты) до 1 (или 100 %) в случае полной диссоциации электролита. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации и температуры раствора.

Существует классификация электролитов по величине степени электролитической диссоциации, которую ввел Аррениус.

Электролиты, для которых в децимолярном растворе при 25°C $\alpha > 0,3$, называются *сильными*. К ним относятся почти все растворимые соли, все щелочи и ряд кислот:

HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₃, HClO₄, HMnO₄.

Электролиты, для которых в тех же условиях $\alpha < 0,3$ называются *слабыми*. Это гидроксид аммония NH_4OH , вода, пероксид водорода H_2O_2 , кислоты H_2S , H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_2SiO_3 , HCN , NH_3 , HClO , HBrO , HIO , CH_3COOH и некоторые растворимые соли: HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Иногда в особую группу выделяют электролиты *средней силы* со степенью диссоциации в тех же условиях от 0,03 до 0,3. Это кислоты HNO_2 , H_2SO_3 , HF , H_3PO_4 , HCOOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HClO_2 .

Эта классификация является условной по следующим причинам:

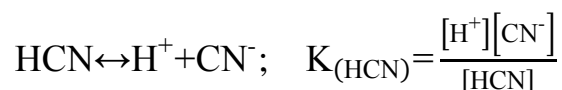
1. Степень диссоциации зависит от природы растворителя. Например, в органических растворителях типичные ионные соли NaCl , KCl , NaNO_3 , и т.д. (сильные электролиты в водных растворах) могут быть слабыми электролитами и даже неэлектролитами.

2. Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации (закон разбавления Оствальда). Например, степень диссоциации азотистой кислоты равна 2,3 % (1 М), 7,1 % (0,1 М), 22,6 % (0,01 М), 71,4 % (10^{-3} М) и т.д. вплоть до 100 %. Слабые электролиты в очень разбавленных растворах становятся сильными.

3. Сильные электролиты диссоциируют необратимо, поэтому степень их электролитической диссоциации должна быть близка к 100 % независимо от концентрации раствора.

Константа диссоциации

К обратимой диссоциации электролитов применим закон действующих масс для химического равновесия. Константа равновесия (K) в этом случае называется константой диссоциации. Она равна произведению равновесных молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации электролита, отнесенному к равновесной молярной концентрации недиссоциированных молекул, например:



Величина константы диссоциации зависит от температуры и природы как электролита, так и растворителя, но не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем больше величина K , тем легче электролит диссоциирует на ионы.

Электролиты удобно классифицировать по величине константы диссоциации. Для сильных электролитов константа диссоциации имеет

значение $\geq 10^1$, для электролитов средней силы – от 10^3 до 10^1 и для слабых электролитов – менее 10^3 .

В некоторых случаях константа диссоциации велика, не имеет смысла и поэтому в справочной литературе не приводится.

Между степенью диссоциации (α), константой диссоциации (K) и молярной концентрацией раствора (c) существует взаимосвязь, установленная В. Оствальдом (1888). Эта взаимосвязь, которая называется *закон разбавления Оствальда*, для электролита, состоящего из одновалентного катиона и одновалентного аниона, выражается уравнением для слабых электролитов:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Вывод закона растворения Оствальда можно показать на примере слабой циановодородной кислоты HCN, схема и диссоциация которой приведены выше.

Если молярная концентрация электролита равна c_M , а степень диссоциации α , то $[H^+] = [CN^-] = \alpha c$, а $[HCN] = (1 - \alpha)c$ и, следовательно, в состоянии равновесия:

$$K = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Поскольку для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то можно принять $1 - \alpha \approx 1$, и тогда:

$$K \approx \alpha^2 c \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Изотонический коэффициент

Изотонический коэффициент представляет собой отношение суммы числа ионов и недиссоциированных молекул электролита к общему числу растворенных молекул. Иными словами, *изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в растворе электролита вследствие протекания процесса электролитической диссоциации.*

Сравним растворы неэлектролитов и электролитов. Для неэлектролитов $i=1$. Представим себе, что электролитом является разбавленная азотистая кислота HNO_2 . В бесконечно разбавленном растворе каждая молекула кислоты диссоциирует на два иона ($H^+ + NO_2^-$), следовательно, для раствора HNO_2 предельное значение i равно двум.

Для растворов H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , H_2SiO_3 и т.п. оно равно трем, для растворов H_3PO_4 , H_3AsO_4 и т.п. – четырем и т.д. Но в реальных растворах диссоциирует только часть молекул электролита, поэтому действительное значение изотонического коэффициента меньше предельного и зависит от степени электролитической диссоциации.

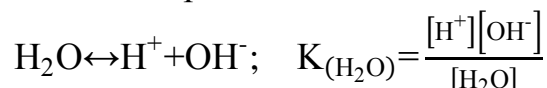
Взаимосвязь изотонического коэффициента и степени электролитической диссоциации выражается следующим соотношением:

$$i = \alpha(n-1) + 1 \text{ или } \alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

где n – число ионов, на которое распадается одна молекула электролита или, что то же самое, предельное значение изотонического коэффициента.

Водородный показатель

Вода является слабым электролитом. Она диссоциирует по схеме:



При 25°C константа диссоциации воды составляет $1,821 \cdot 10^{-16}$. По расчетам при этой температуре диссоциирует лишь одна из 550 млн. молекул воды. Концентрацию воды можно считать постоянной и объединить ее с константой диссоциации воды в одну постоянную, обозначив ее K_w или $K_{(\text{H}_2\text{O})}$:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{(\text{H}_2\text{O})}$$

Величина K_w называется ионным произведением воды. При 25°C масса одного литра воды равна 997,07 г, а молярная масса воды равна 18,0153 г/моль, следовательно, концентрация воды $[\text{H}_2\text{O}]$ равна $997,07 : 18,0153 = 55,35$ моль/л. Значение ионного произведения воды при 25°C :

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{(\text{H}_2\text{O})} = 1,821 \cdot 10^{-16} \cdot 55,35 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Постоянство ионного произведения воды (при данной температуре) означает, что как бы не менялись молярные концентрации ионов H^+ и OH^- в водном растворе, их произведение при каждой данной температуре остается неизменным.

В совершенно чистой воде концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны (при 25°C) по 10^{-7} моль/л. Предположим, что к воде добавлена соляная кислота, и ее концентрация в растворе стала равна 0,001 моль/л. При этом, в соответствии с принципом Ле-Шателье,

равновесие диссоциации воды нарушается и пойдет обратный процесс образования молекул H_2O из ионов. При этом гидроксид-ионы OH^- не исчезают из раствора совсем, но их концентрация с 10^{-7} моль/л уменьшается до величины, которую можно вычислить из ионного произведения воды:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Если же к воде добавить щелочь и ее концентрация составит, например, 0,02 моль/л, то концентрация H^+ -ионов снизится с 10^{-7} моль/л до величины:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Концентрацию ионов H^+ и OH^- в растворах принято выражать водородным и гидроксильным показателями. Водородный показатель – это безразмерное число, которое характеризует концентрацию катионов водорода в растворах. Общепринятое обозначение водородного показателя – рН.

Водородный показатель связан с молярной концентрацией катионов водорода соотношением:

$$pH = -\lg[H^+] \text{ или иначе: } pH = -\lg c_{(H^+)}$$

Замена концентрации катионов водорода водородным показателем очень удобна, так как позволяет пользоваться небольшими безразмерными числами от 0 до 14.

Величина рН характеризует *среду раствора* или, как иногда говорят, реакцию среды раствора, или степень кислотности раствора.

Если $pH < 7$, то концентрация катионов водорода в растворе больше, чем 10^{-7} моль/л, т.е. больше, чем в чистой воде; такой раствор имеет кислую среду (или кислую реакцию среды). Если $pH > 7$, то концентрация катионов водорода в растворе меньше, чем 10^{-7} моль/л, т.е. меньше, чем в чистой воде; такой раствор имеет щелочную среду (или щелочную реакцию среды). При $pH = 7$ среда (или реакция среды) нейтральная.

Гидроксильный показатель связан с молярной концентрацией OH^- -ионов:

$$pOH = -\lg[OH^-] \text{ или } pOH = -\lg c_{(OH^-)}$$

Водородный показатель и гидроксильный показатель связаны между собой соотношением:

$$pH + pOH = 14$$

Для экспериментального определения рН используются

индикаторы, гальванические элементы и специальные приборы – рН-метры.

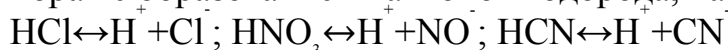
Ионная теория кислот, оснований и солей

Первое разграничение химических соединений на кислоты и щелочи провел Р. Бойль по их способности изменять цвет некоторых растительных красок (по современной терминологии – индикаторов). Руэл предложил рассматривать щелочи как часть более широкого класса соединений – оснований; он относил к основаниям любое вещество, которое при взаимодействии с кислотой образует соль.

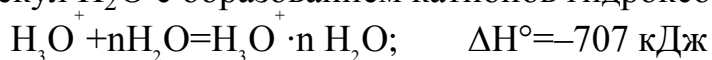
В результате многочисленных исследований, проведенных Дэви, Гей-Люссаком, Либихом и др., химики пришли к выводу, четко сформулированному Либихом, что кислотой следует считать соединение, содержащее водород, который может быть замещен на металл.

Представления о кислотах и основаниях изменились с появлением теории электролитической диссоциации (Аррениус, 1887). Теория электролитической диссоциации позволила Аррениусу по-новому сформулировать понятия кислоты и основания, которые используются до настоящего времени в виде *ионной теории кислот и оснований*.

Согласно этой теории кислоты – это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода, например:



Катион водорода представляет собой элементарную частицу протон, размеры которой в 10^5 раз меньше размера атомов водорода. Из-за такого ничтожного размера и положительного заряда протон энергично взаимодействует с водой: внедряется в электронную оболочку молекул H_2O с образованием катионов гидроксония:



Катион гидроксония также взаимодействует с водой с большим экзотермическим эффектом; при этом образуются гидратированные катионы гидроксония:



В образующихся гидратах возможно дальнейшее взаимодействие катионов H_3O^+ с молекулами воды с образованием более сложных катионов H_5O_2^+ . Однако обычно схемы диссоциации кислот записывают с образованием катионов H^+ , хотя имеются в виду гидратированные катионы гидроксония. Сила кислот определяется константой

диссоциации кислоты.

Основания – это электролиты, диссоциирующие в растворах с отщеплением гидроксид-ионов OH^- , например:

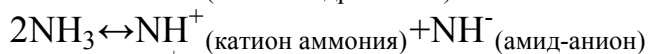


Сила оснований определяется их растворимостью и полнотой протекания процесса электролитической диссоциации. Имеется точное число (11) сильных оснований, которые хорошо растворяются в воде и диссоциируют практически нацело, так как в твердом состоянии они существуют в виде ионных кристаллов. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ra}(\text{OH})_2$, а также гидроксид талия (I), которые называются *щелочами*.

Современные теории кислот и оснований

Существуют соединения, которые не содержат H^+ -ионов, но проявляют свойства кислот (CO_2 , SO_2 , SiO_2 и др.) и вещества, которые не содержат OH^- -ионов, но проявляют свойства оснований (NH_3 , N_2H_4 , и др.). Свойства таких соединений ионная теория кислот и оснований не объясняет. Неприменима она и к неводным растворам, которые все шире применяются в химии. Поэтому в 20-30-е годы 20-го столетия были разработаны новые теории кислот и оснований: сольвентная, протонная, электронная, и ряд других.

В начале 20-го века в качестве растворителей стали использовать, кроме воды, жидкий аммиак, жидкий диоксид серы, жидкий фтороводород и др. При этом выявилось сходство процессов диссоциации этих растворителей с диссоциацией воды, например:



Для объяснения основно-кислотных взаимодействий в неводных растворителях широко используется протонная теория, предложенная (1923) Дж. Бренстедом (Дания) и Т. Лоури (Англия) и эту теорию связывают обычно с именем Бренстеда, который разработал количественные закономерности теории.

По Бренстеду кислотой является реагент, отдающий протон (донор протона), а основанием – принимающий протон (акцептор протона). Реакция передачи протона от кислоты к основанию называется

протолитической. Протолитическая реакция обычно обратима, причем, в обратном процессе также передается протон. Следовательно, продукты реакции тоже являются по отношению к друг другу кислотой и основанием, сопряженными с исходными реагентами, например:



Некоторые вещества, например вода и анионы многоосновных кислот, обладают свойствами и кислот, и оснований. Такие вещества в протонной теории называются амфолитами.

Сила кислоты в протонной теории характеризуется константой кислотности, которая обозначается K_α или K_k , а сила основания – константой основности, которая обозначается K_b или K_o . Для водных растворов значения K_k и K_o совпадают со значениями констант диссоциации кислот и оснований. В неводных растворах величины K_k и K_o зависят от свойств самого растворителя. В протонной теории все растворители условно разделяются на две группы: апротонные и протонные. Первые не содержат в своем составе водорода, не обладают основно-кислотными свойствами и не участвуют в реакциях протолиза. К ним относятся бензол, углеводороды, сероуглерод CS_2 , четыреххлористый углерод CCl_4 и др. Вторые содержат в своем составе водород, обычно являются участниками реакций протолиза и обладают собственными основно-кислотными свойствами. Собственная диссоциация протонного растворителя называется *автопротолизом*, а константа равновесия этого процесса – константой автопротолиза, которая обозначается K_S .

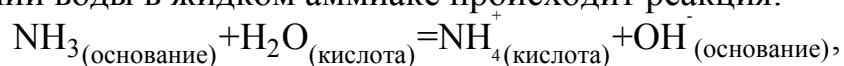
Важной характеристикой растворителя в протонной теории является его *сродство к протону*, которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше сродство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

По уменьшению сродства к протону растворители располагаются в следующий ряд: NH_3 , N_2H_2 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCN , H_2S , CH_3COOH , HCOOH , HF , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 . Растворители с большим сродством к протону (NH_3 , N_2H_2) называются *протофильными*; они легко присоединяют протоны. Растворители с незначительным сродством к протону (HNO_3 , HClO_4) называются *протогенными*; они легко отдают свои протоны. Растворители со средними значениями сродства к протону

способны как присоединять, так и отдавать протоны. Они называются *амфипротонными* или *амфолитами* (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др.).

В теории Бренстеда протофильные растворители называются *нивелирующими*, а растворители с небольшим сродством к протону называются *дифференцирующими*. Эти названия объясняются особенностями их свойств.

Например, в жидком аммиаке, который обладает наибольшим сродством к протону и относится к протофильным растворителям, любое вещество, которое может отдавать протон, является кислотой. Так, при растворении воды в жидком аммиаке происходит реакция:



в соответствии с которой, растворенная в жидком аммиаке вода является сильной кислотой.

Кислоты HCN , HF , H_2S , слабые в водном растворе, в жидком аммиаке являются сильными кислотами. Таким образом, в жидком аммиаке кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Кислоты, сильные в растворе воды, остаются сильными и в жидком аммиаке, а слабые становятся сильными. Следовательно, в жидком аммиаке различия в силе кислот сглаживаются, что обусловлено большим сродством растворителя к протону. Благодаря свойствам сглаживать различия в силе кислот по сравнению с водными растворами, жидкий аммиак называется *нивелирующим* растворителем. К нивелирующим относятся также гидразин и некоторые другие растворители.

В растворителях с небольшим сродством к протону, например в безводной уксусной кислоте, диссоциация кислот затруднена. Поэтому все кислоты, даже очень сильные (HClO_4 , H_2SO_4 , и др.) в этом растворителе становятся слабыми. Растворители, в которых различия в силе кислот проявляются в большей степени, чем в воде, называются *дифференцирующими*.

Протонная теория объясняет основно-кислотные свойства значительно большего числа веществ, чем ионная теория; ионная теория кислот и оснований является лишь небольшой частью протонной теории. Однако есть такие основно-кислотные реакции, в которых участвуют вещества, не содержащие водорода, и в которых не происходит переноса протона от кислоты к основанию. Для объяснения таких реакций используется электронная теория кислот и оснований.

Электронная теория

В электронной теории (Дж. Люис, 1923) основанием является вещество, поставляющее электронные пары для образования химической связи (донор электронных пар). Кислота является акцептором электронной пары.

В электронной теории основно-кислотные взаимодействия заключаются в образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму. В продуктах этого взаимодействия электронная пара находится между атомами основания и кислоты. Этим основно-кислотная реакция отличается от окислительно-восстановительной, в которой электрон (или несколько электронов) полностью передаются от восстановителя к окислителю.

Электронная теория Льюиса расширяет круг веществ, обладающих свойствами кислот оснований, и объясняет механизм основно-кислотных реакций строением веществ. Кислоты и основания Льюиса, а также многие аддукты (молекулярное соединение, образующееся путем присоединения молекул друг к другу) находят применение в химии. Однако электронная теория не имеет таких определенных количественных показателей, как протонная теория Бренстеда и Лоури. В частности, она не имеет критерия, определяющего силу кислоты или основания Льюиса.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основной характеристикой растворов является их электропроводность – величина, напрямую зависящая от степени и константы диссоциации солей, кислот и оснований. В связи с этим метод измерения электропроводности является одним из наиболее информативных для определения характеристик растворов и реакции.

Способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля называется электрической проводимостью (L). Эта величина обратная сопротивлению (R). Различают удельную и молярную электрическую проводимость растворов. Удельная электрическая проводимость (κ) – это проводимость объема растворов, заключенных между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по одному квадратному метру и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{1}{S} = L \varphi \quad (1)$$

где R – сопротивление раствора, φ – постоянная сосуда, l – расстояние

между электродами, S – площадь электродов.

Методы исследования, основанные на измерении электропроводности растворов, называются кондуктометрическими. Эти методы просты, практически удобны в использовании и достаточно точные.

Традиционное измерение электрической проводимости основано на измерении сопротивления раствора при прохождении через него переменного тока высокой частоты.

Обязательным условием для измерений являются:

1. Объем раствора во всех измерениях должен быть постоянным.
2. Электроды должны занимать фиксированное положение, расстояние между ними не должно изменяться.
3. Материалы электродов должны быть химически инертными.

Измерив сопротивление исследуемого раствора, его электрическую проводимость рассчитывают по формуле (1).

Определение постоянной сосуда

Для определения постоянной сосуда измеряется электрическая проводимость раствора, удельная проводимость которого известна. Для этих целей, как правило, используют 0,01М раствор КСl. Значение электрической проводимости для этого раствора берется из справочника для заданной температуры. Для полученных значений k и R рассчитывается постоянная сосуда:

$$\varphi = \frac{l}{S} = k_{\text{КСl}} R_{\text{КСl}} = \frac{k}{L_{\text{КСl}}}, \text{ см}^{-1}$$

Сосуд для измерений вместе с электродами промывается дистиллированной водой и исследуемым раствором. Затем в сосуд помещают 20 мл 0,01 М раствора КСl. Электроды подсоединяются к измерительной цепи (порядок подключения к электрохимическому модулю и контролеру приведены в приложении), определяют электрическую проводимость раствора и рассчитывают постоянную сосуда. Постоянную сосуда необходимо знать при определении физико-химических свойств электролитов методом кондуктометрии (например, констант диссоциации слабых электролитов или произведений растворимости малорастворимых соединений). Для проведения работ по кондуктометрическому титрованию знать значение постоянной сосуда нет необходимости, так как нам нет необходимости пересчитывать электропроводность в удельную электропроводность и мы можем строить график зависимости электропроводности раствора от

объема добавленного титранта с последующим определением точки эквивалентности.

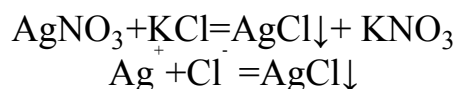
Работа № 1

Определение концентрации хлорид-ионов методом кондуктометрического титрования

Обоснование работы

В данной работе используется метод кондуктометрического титрования, который основан на измерении электропроводности растворов при добавлении химического реагента (титранта), взаимодействуя с раствором, изменяющего его проводимость.

В данном случае используется реакция взаимодействия хлорида калия с нитратом серебра с образованием малорастворимого осадка хлорида серебра:



При добавлении раствора нитрата серебра с известной концентрацией к точному объему раствора хлорида калия будет наблюдаться снижение электропроводности раствора, так как в данном случае образуется слабый электролит (AgCl). При достижении точки эквивалентности (когда весь KCl прореагирует с AgNO₃) будет наблюдаться скачек проводимости раствора. Зная объем добавленного нитрата серебра можно рассчитать значение концентрации хлорид-ионов по формуле:

$$c_n(\text{Cl}^-)V(\text{Cl}^-) = c_n(\text{Ag}^+)V(\text{Ag}^+), \text{ где } c_n - \text{ начальная концентрации.}$$

Типичная кривая кондуктометрического титрования представлена на рисунке 1.

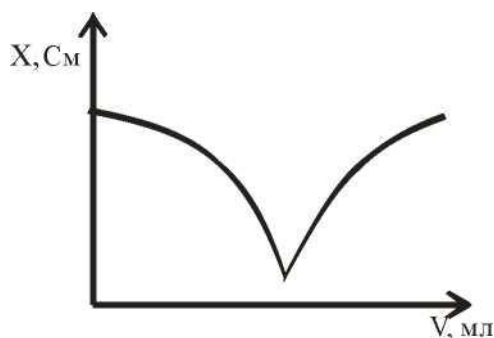


Рис. 1. Типичная кривая кондуктометрического титрования

Цель работы

Определить концентрацию хлорид-ионов в растворе хлорида калия.

Задачи работы

1. Приготовить раствор хлорида калия заданной молярной концентрации.
2. Методом кондуктометрического титрования нитратом серебра оценить концентрацию хлорид-ионов.
3. Рассчитать погрешность при приготовлении раствора хлорида калия.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации: Центральный контроллер;
Модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 мл), датчиком для кондуктометрических измерений, термодатчик.
2. Раствор нитрата серебра с концентрацией 0,01 М.
3. Раствор KCl с концентрацией 0,01 М.
4. Мерный цилиндр на 25 мл
5. Бюретка для титрования.
6. Пипетки на 10 и 20 мл
7. Лабораторная посуда
8. Дистиллированная вода.
9. KCl для приготовления исследуемого раствора

Методика выполнения

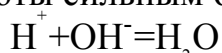
1. Готовят раствор KCl с заданной молярной концентрацией (0,01-0,05 М).
2. В сосуд с электродами, отмытыми дистиллированной водой, наливают пипеткой 20 мл раствора хлорида калия и измеряют его электропроводность. Результаты заносят в таблицу.
3. К исследуемому раствору добавляют 0,5 мл раствора нитрата серебра и измеряют его электропроводность через 2 мин.
4. Последовательно к исследуемому раствору добавляют 10 мл раствора AgNO₃ с шагом 0,5 мл и измеряют его электропроводность.
5. Строят график зависимости электропроводности раствора от объема титранта и определяют точку эквивалентности.
6. Рассчитывают концентрацию хлорид ионов и определяют истинную концентрацию хлорида калия в растворе.

Работа № 2

Определение кислоты методом кондуктометрического титрования

Обоснование работы

В данной работе используется метод кондуктометрического титрования, основанный на измерении электропроводности растворов при добавлении химического реагента (титранта), который взаимодействует с раствором и изменяет его проводимость. При определении концентрации сильной кислоты используют реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием:



Так же как и в работе № 1 будет наблюдаться снижение электропроводности раствора при добавлении раствора щелочи к раствору кислоты, но при достижении точки эквивалентности электропроводность раствора резко возрастет при добавлении очередной порции щелочи. Расчет концентрации кислоты $c_{\text{H}}(\text{H}^+)$ проводится по формуле:

$c_{\text{H}}(\text{OH}^-)V(\text{OH}^-) = c_{\text{H}}(\text{H}^+)V(\text{H}^+)$, считая, что степень диссоциации кислоты – 100 %.

Цель работы

Определить концентрацию соляной или азотной кислот методом кондуктометрического титрования.

Задачи работы

1. Приготовить раствор кислоты заданной молярной концентрации.
2. Методом кондуктометрического титрования стандартным раствором гидроксида калия или натрия определить концентрацию кислоты.
3. Методом титрования с использованием индикатора определить концентрацию кислоты.
4. Сравнить два метода определения концентрации кислоты.
5. Рассчитать погрешность при приготовлении раствора хлорида калия.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:
Центральный контроллер;
Модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 мл),

датчиком для кондуктометрических измерений, термодатчик.

2. Раствор гидроксида калия или натрия с концентрацией 0,01 М.
3. Раствор KCl с концентрацией 0,01 М.
4. Мерный цилиндр на 25 мл
5. Бюретка для титрования.
6. Пипетки на 10 и 20 мл
7. Индикатор – метиловый оранжевый.
8. Лабораторная посуда.
9. Дистиллированная вода.
10. HCl или HNO₃ для приготовления исследуемого раствора.

Методика выполнения

1. Приготавливают раствор соляной или азотной кислоты заданной концентрации.
2. В сосуд с электродами, отмытыми дистиллированной водой, наливают пипеткой 20 мл раствора кислоты и измеряют его электропроводность. Результаты заносят в таблицу.
3. Последовательно к исследуемому раствору добавляют 10 мл раствора щелочи с шагом 0,5 мл и измеряют его электропроводность.
4. Строят график зависимости электропроводности раствора от объема титранта и определяют точку эквивалентности.
5. Рассчитывают концентрацию кислоты.
6. Методом титрования с использованием индикатора метилового оранжевого.
7. Сравнивают два метода определения концентрации кислоты.

Работа № 3

Определение концентрации гидрокарбонат-ионов методом кондуктометрического титрования

Обоснование работы

Жесткость воды обусловлена содержанием в ней растворимых солей кальция магния, железа: нитратов, хлоридов, гидрокарбонатов и др. Различают временную и постоянную жесткость. Временная (карбонатная) жесткость обусловлена содержанием гидрокарбонатов: $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$. Постоянная – содержанием хлоридов, нитратов, сульфатов. Сумма постоянной и временной жесткости определяют общую жесткость воды. Использование жесткой воды может влиять на жизнедеятельность человека (вызывает заболевания желудочно-кишечного тракта и мочекаменную болезнь). Отложения солей жесткости вредят технике. Например: на внутренних стенках

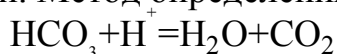
паровых котлов осаждаются твердые соли, в основном карбонат и сульфат кальция – накипь. Она имеет низкую теплопроводность, поэтому вызывает местный перегрев стенок котла и коррозию материала стенок. Случайное отделение части накипи от раскаленной стенки может вызвать быстрое испарение воды и взрыв котла, поэтому необходим постоянный контроль жесткости используемой воды.

Жесткость воды оценивается числом миллимоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 литре воды.

Характеристики жесткости воды.

Величина жесткости, ммоль/л	Характеристика жесткости воды
<4	мягкая
4-8	умеренно-жесткая
8-12	жесткая
>12	очень жесткая

При оценке временной жесткости воды используют метод титрования воды кислотой. Метод определения основан на реакции:



Так как в данной реакции образующиеся вещества слабые электролиты, то временную жесткость воды возможно определять методом кондуктометрического титрования.

Цель работы

Определить временную жесткость воды кондуктометрическим титрованием.

Задачи работы

1. Определить временную жесткость воды.
2. Оценить жесткость воды по градации «мягкая», «умеренно-жесткая», «жесткая», «очень жесткая»

Приборы и реактивы

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

Модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканчиками (50 мл), датчиком для кондуктометрических измерений, термодатчик.

2. Раствор соляной кислоты с концентрацией 0,01 М.
3. Раствор KCl с концентрацией 0,01 М.
4. Мерный цилиндр на 25 мл.
5. Бюретка для титрования.
6. Пипетки на 10 и 20 мл.
7. Отстоявшаяся водопроводная или природная вода.
8. Лабораторная посуда.
9. Дистиллированная вода.

Методика выполнения

1. В сосуд с электродами, отмытыми дистиллированной водой, наливают пипеткой 20 мл исследуемой воды и измеряют его электропроводность. Результаты заносят в таблицу.

2. К раствору добавляют 0,1 мл раствора кислоты и измеряют его электропроводность через 5 мин.

3. Последовательно к исследуемому раствору добавляют 10 мл раствора кислоты с шагом 0,5 мл и измеряют его электропроводность.

4. Строят график зависимости электропроводности раствора от объема титранта и определяют точку эквивалентности.

5. Рассчитывают концентрацию гидрокарбоната по формуле:

$$c_{\text{H}}(\text{HCO}_3^-)V(\text{HCO}_3^-) = c_{\text{H}}(\text{H}^+)V(\text{H}^+).$$

6. Рассчитывают временную жесткость: $Ж = c_{\text{H}}(\text{HCO}_3^-) \cdot 1000$ [ммоль/л].

7. Проводят оценку воды по ее жесткости.

Лабораторная работа №6 Определение удельной поверхности пористых веществ. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем

Целью настоящей работы является закрепление пройденного теоретического материала по теме «Поверхностные явления» на примере определения величины адсорбции активированным углем.

1. Общие положения

Твердые вещества всегда обладают способностью в той или иной степени поглощать (адсорбировать) из окружающей среды на своей поверхности молекулы, атомы или ионы. Особенно большой адсорбционной способностью обладают вещества мелкодисперсные с сильно развитой поверхностью, но определить истинную величину их поверхности не удастся; также отсутствуют точные методы измерения поверхностного натяжения твердых тел. Поэтому адсорбция на твердой поверхности по уравнению Гиббса не определяется.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_{T, \omega} \quad (1)$$

Зависимость количества адсорбированного вещества от его концентрации при постоянной температуре (изотерма адсорбции) часто выражается эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$a = K \cdot C^{\frac{1}{n}}, \quad (2)$$

где $a = \frac{x}{m}$ – адсорбция, отнесенная к единице массы твердого адсорбента; x – общее количество адсорбированного вещества; m и C – навеска твердого адсорбента и концентрация адсорбирующегося вещества

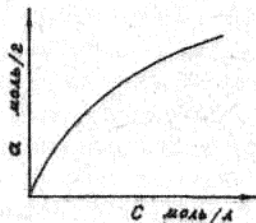


Рис. 1. Зависимость адсорбции от концентрации

при равновесии с поверхностью; K и $\frac{1}{n}$ – эмпирические коэффициенты, постоянные для данной изотермы.

Уравнение изотермы адсорбции $a=f(C)$ изображается в виде кривой, приведенной на рис. 1.

Коэффициенты уравнения Фрейндлиха определяются из опытных данных. Приведение уравнения к линейному виду

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \quad (3)$$

позволяет легко, например, графическим путем определить K и $\frac{1}{n}$ (рис.2).

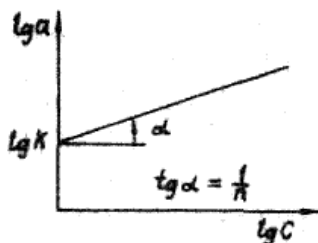


Рис. 2. К определению постоянных уравнения Фрейндлиха

2. Организация и порядок проведения работы

2.1. Оборудование и материалы

Химические колбы емкостью 200 мл, бюретки на 20мл, аналитические весы, хим. реактивы: 0.8 Н раствор CH_3COOH (уксусная кислота), 0.1 Н раствор KOH (NaOH), фенолфталеин, активированный уголь.

2.2. Правила безопасности при выполнении работы

1. Перед началом работы необходимо пройти общий инструктаж по технике безопасности и ознакомиться с настоящей инструкцией.
2. В процессе выполнения работы необходимо использовать спецодежду (халаты).
3. При работе с химическими реактивами быть внимательными.
4. Реактивы, попавшие на одежду или открытые части тела, смыть водой.
5. При попадании реактива в полость рта (при работе с пипеткой), необходимо сразу же прополоскать рот.
6. Помните, что химическая посуда тонкостенная и легко ломается при неаккуратном обращении.
7. Не пользуйтесь химической посудой с трещинами или сколами.
8. После выполнения работы навести порядок на рабочем столе, и сдать рабочее место ответственному по лаборатории.

2.3. Порядок проведения работы

Берут шесть пронумерованных колбочек. В первую колбу наливают 40 мл 0,8 Н раствора уксусной кислоты, в остальные – по 20 мл дистиллированной воды. Затем переносят из первой колбы во вторую 20 мл 0,8 Н уксусной кислоты, содержимое второй колбы тщательно перемешивают, после чего 20мл полученного раствора из второй колбы переносят в третью, перемешивают и т.д. Из последней колбы отбирают 20 мл приготовленного раствора и выливают в раковину.

Исходный раствор (0,8 Н) в количестве 2-3 мл титруют 0,1 Н раствором КОН (NaOH) в присутствии фенолфталеина. Для всех остальных растворов рассчитывают число миллилитров 0,1 Н раствора едкого кали, необходимого на титрование каждого раствора с учетом их разбавления.

После титрования в каждую колбочку вносят по 1 г активированного угля, взбалтывают и оставляют на 40-45 мин., время от времени взбалтывая. Затем содержимое каждой колбы отфильтровывают в отдельные чистые колбочки через отдельные складчатые фильтры. Каждый фильтрат титруют щелочью. Для этого берут из первых трех колбочек по 5 мл фильтрата, титруют каждую пробу 0,1 Н раствором щелочи, полученное число миллилитров щелочи умножают на 4 (так как общий объем раствора 20 мл). Из последних трех колб отбирают по 10 мл фильтрата и полученный результат титрования умножают на 2.

2.4. Обработка и оформление экспериментальных данных

сводят в таблицу следующего вида.

Таблица 1

Результаты опытов

Номер п/п	C_0 в мл на 20 мл р-ра	C в мл на 20 мл р-ра	$\Delta C=a$ мл	K	$\frac{1}{n}$
1					
2					
3					

В таблице: C_0 и C – начальная и равновесная концентрации кислоты в растворах; ΔC – адсорбированное на 1 г угля количество кислоты.

По полученным данным построить графики зависимостей a от C и $\lg a$ от $\lg C$. Найти значения постоянных K и $\frac{1}{n}$ в уравнении

$$a=K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

3. Составление отчета

Отчет по выполненной работе должен удовлетворять требованиям, предъявляемым к отчетам о выполненных учебных лабораторных работах. Отчет предоставляется в письменной форме и должен содержать следующие разделы:

1. Титульный лист согласно приложению А.
2. Цель выполненной работы.
3. Краткое содержание теоретической части по поверхностным явлениям
4. Краткое описание методики определения величины адсорбции
5. Результаты опытов, представленные в виде таблицы, и результаты всех необходимых расчетов.
6. Выводы.

4. Контрольные вопросы

1. В каких системах появляется необходимость в учете поверхностных явлений?
2. В чем заключается различие между поверхностными натяжениями жидкости и твердого тела?
3. Что такое адсорбция как процесс и как физико-химическая величина?
4. Почему для определения адсорбции на поверхности твердого вещества неприменимо уравнение Гиббса?
5. Какие уравнения изотерм адсорбции, кроме уравнения Фрейндлиха вы знаете?
6. В каком интервале концентраций (или парциальных давлений) применимо уравнение Фрейндлиха?
7. Почему активированный уголь является хорошим адсорбентом?
8. Для чего необходимо логарифмировать уравнение изотермы адсорбции?
9. Можно ли определить угол α (рис. 2) с помощью транспортира? Дать пояснения.
10. Какую роль могут играть поверхностные явления в кинетике гетерогенных реакций?

Лабораторная работа №7

Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом электропроводности

Цель:

Определить величину константы скорости и энергию активации реакции разложения мочевины в водном растворе.

Задачи:

1. Снять зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции при заданной температуре.

2. Определить величину константы скорости реакции разложения мочевины в водном растворе при заданной температуре.

3. Рассчитать энергию активации данной реакции, воспользовавшись значениями константы скорости разложения при других температурах, полученными другими исследователями.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Прикладное значение кинетики определяется тем, что для практического использования какой-либо реакции необходимо уметь управлять ею, т.е. знать скорость ее протекания в данных условиях и способы изменения этой скорости.

Теоретическое значение этих вопросов состоит в том, что решение их позволяет выяснить многие важные детали и особенности процесса, проникнуть в самую глубину, в сущность механизма химического взаимодействия.

Конечный результат каждого химического процесса определяется термодинамическими закономерностями. Однако, рассматривая только исходное и конечное состояние системы, термодинамика не дает указаний ни о скорости достижения этого конечного (равновесного) состояния, ни о пути перехода к нему. Ответ на этот вопрос дает химическая кинетика. Получить кинетические закономерности сложнее, чем термодинамические. Зная эти закономерности (математическую модель) изучаемой химической реакции и ее кинетические параметры, можно рассчитать ее скорость и оптимальные условия проведения в промышленном реакторе.

Кинетические исследования состоят в решении таких задач, как определение порядка и константы скорости реакции, числа и характера

промежуточных продуктов, энергии активации реакции, выяснение влияния природы растворителя и т. д.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Общие положения

Химические реакции, как правило, являются сложными, т.е. протекают через ряд элементарных стадий. Элементарная стадия является наиболее простой составной частью сложной реакции. Элементарной стадией химической реакции называется сумма актов химического превращения при одновременном сближении (столкновении) нескольких частиц. При этом энергия связей перераспределяется между атомами с образованием активированного комплекса с его последующим распадом и получением новых частиц. В случае мономолекулярного акта, образование активированного комплекса происходит за счет перераспределения энергии между связями внутри молекулы, как следствие ее активации в результате внешних воздействий. При протекании отдельного акта преодолевается один и только один энергетический барьер.

Скоростью образования (или скоростью изменения содержания данного i -го вещества) во время химической реакции или, другими словами, скоростью реакции по данному i -му веществу называется изменение количества этого вещества n_i (в молях) в единицу времени t и в единице реакционного пространства R :

$$\omega_i = \frac{1}{R} \frac{dn_i}{dt}. \quad (1)$$

Если реакция гомогенная и протекает в объеме, то реакционным пространством является объем и изменение количества вещества рассматривается в единице объема. Если реакция гетерогенная и протекает на границе раздела фаз, то реакционным пространством является поверхность и изменение количества вещества относят к единице поверхности.

Термин «скорость образования» будем использовать для любых реагентов, т. е. как для продуктов, так и для исходных веществ. При этом скорость образования исходных веществ будет, очевидно, отрицательной величиной.

При рассмотрении скорости реакции в замкнутой гомогенной системе ($R \equiv V$) и тогда

$$\omega_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}. \quad (2)$$

Если объем системы во время реакции не меняется, то его можно ввести под знак дифференциала и тогда

$$\omega_i = \frac{dc_i}{dt}, \quad (3)$$

где c_i – концентрация рассматриваемого i -го вещества в данный момент времени. Это выражение справедливо только в частном случае гомогенных реакций в замкнутой системе при постоянном объеме, как в изотермических, так и в неизотермических условиях. В дальнейшем мы будем рассматривать именно эти реакции.

При рассмотрении кинетики химических реакций в закрытой системе обычно изучают на опыте зависимость концентрации какого-либо компонента от времени и изображают эту зависимость в виде графика $c_i - t$, который называется кинетической зависимостью.

Если химическая реакция может быть выражена одним уравнением, то скорости образования исходных веществ и продуктов реакции связаны между собой однозначно простыми стехиометрическими соотношениями. Например, скорость образования кислорода в реакции $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ будет в два раза меньше, чем скорость расходования H_2O_2 и скорость образования H_2O . Тогда для данной реакции можно записать

$$\frac{1}{-2} \frac{dc_1}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{1}{1} \frac{dc_3}{dt}, \quad (4)$$

где c_1 , c_2 и c_3 – концентрации H_2O_2 , H_2O и O_2 соответственно, а -2 , 2 и 1 – стехиометрические коэффициенты с учетом правила знаков (для исходных веществ стехиометрические коэффициенты принимаются отрицательными). Тогда

$$\omega = \frac{1}{-2} \omega_1 = \frac{1}{2} \omega_2 = \frac{1}{1} \omega_3, \quad (5)$$

где ω – скорость реакции, она одинакова для всех веществ участвующих в данной реакции.

Все молекулы исходных веществ, участвующие в реакции, суммарная энергия которых превышает на величину энергии активации и более их суммарную энергию в исходном состоянии, преодолеют при сближении (столкновении) энергетический барьер и прореагируют с образованием продуктов реакции. Доля таких прореагировавших молекул будет пропорциональна вероятности их столкновения. А эта вероятность, как вероятность сложного события, пропорциональна произведению вероятностей того, что молекулы одновременно столкнутся в данной точке реакционного пространства. С другой стороны, вероятность нахождения частицы в данной точке пространства

будет пропорциональна числу частиц в объеме, т.е. концентрации. Вероятность одновременного присутствия реагирующих молекул в одной и той же точке пространства будет пропорциональна произведению их концентраций. Обобщая эти рассуждения для элементарной реакции $aA+bB \rightarrow \text{продукты}$, можно записать

$$\omega = kc_A^a c_B^b, \quad (6)$$

где ω – скорость элементарной реакции; k – константа скорости реакции; a, b – стехиометрические коэффициенты.

Показатели степени a и b в уравнении (6) называют порядком реакции по веществам A и B соответственно. Сумма a и b называется общим или суммарным порядком реакции. Следовательно, порядок реакции равен сумме показателей степеней для зависимости скорости реакции от концентрации исходных веществ. Для элементарной реакции он равен сумме стехиометрических коэффициентов исходных веществ в уравнении реакции. Получим выражения для зависимости концентрации исходного вещества от времени для гомогенных, односторонних элементарных реакций в закрытых системах при постоянстве объема и температуры.

Реакции первого порядка

Для элементарной реакции первого порядка



скорость реакции связана со скоростью образования вещества A соотношением

$$\omega = \frac{1}{-1} \frac{dc_A}{dt} \quad (7)$$

По закону действующих масс

$$\omega = kc_A \quad (8)$$

Подставляя (7) в (8) и опуская для простоты индекс A , получаем

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (9)$$

Разделив переменные и проинтегрировав левую и правую части полученного уравнения в пределах от c_0 до c и от 0 до t получаем

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} \quad (10)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (11)$$

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (12)$$

где c_0 – начальная концентрация исходного вещества; c – концентрация исходного вещества к моменту времени t .

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность

(время)⁻¹.

Если использовать вместо концентрации долю распавшегося вещества $\alpha = (c_0 - c) / c_0$ то получим выражение

$$kt = -\ln(1 - \alpha) \quad (13)$$

При кинетическом исследовании реакций первого порядка вместо концентрации можно использовать любые другие величины пропорциональные концентрации, т.к. в уравнения (10 и 11) входит отношение концентраций. Например, концентрации можно заменить количеством исходного вещества $a = c_0 V$, где V – объем системы. Тогда для константы скорости реакции получаем выражение

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (14)$$

где x – количество прореагировавшего вещества.

Для характеристики скорости реакций наряду с константой скорости часто пользуются временем полупревращения или полураспада $t_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества. Из уравнения (10), при $c = 0,5c_0$ получаем

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (15)$$

Для реакций первого порядка период полураспада не зависит от концентрации.

Реакции второго порядка

В простейшем случае, когда в элементарном акте реагируют две одинаковые частицы.



Скорость реакции связана со скоростью образования исходного вещества A соотношением

$$\omega = \frac{1}{-2} \frac{dc}{dt} \quad (16)$$

По закону действующих масс $\omega = k'c^2$ Подстановка этого соотношения в (16) дает

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (17)$$

где $k = 2k'$. В результате решения получаем

Для периода полураспада получаем

$$\omega = \frac{1}{-2} \frac{dc}{dt} \quad (18)$$

Размерность константы скорости реакции второго порядка –

(концентрация)⁻¹·(время)⁻¹, например л/(моль·с).

Для периода полураспада получаем

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \quad (19)$$

Эти уравнения справедливы для реакции второго порядка, если между собой реагируют разные частицы, но концентрации веществ одинаковы $A_1 + A_2 \rightarrow$ продукты.

Если концентрации веществ A_1 и A_2 разные, то для константы скорости реакции получаем

$$k = \frac{1}{t(c_{1,0} - c_{2,0})} \ln \frac{c_{2,0}(c_{1,0} - x)}{c_{1,0}(c_{2,0} - x)} \quad (20)$$

где x – уменьшение концентрации веществ A_1 и A_2 ко времени t ; $c_{1,0}, c_{2,0}$ – начальные концентрации исходных веществ.

Реакции третьего порядка

Такие реакции очень редки. Для элементарной реакции третьего порядка $3A \rightarrow$ продукты или $A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow$ продукты, при одинаковой концентрации исходных веществ, получим $\omega = k'c^3$. Для скорости реакции справедливо также выражение

$$\omega = \frac{1}{-3} \frac{dc}{dt} \quad (21)$$

Отсюда

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3, \quad (22)$$

где $k = 3k'$

Разделив переменные в уравнении (22) и проинтегрировав выражение

$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0^2 - c^2}{2c_0^2 c^2} \quad (23)$$

Для периода полураспада получаем выражение

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2} \quad (24)$$

Реакции нулевого порядка

Реакции нулевого порядка – это реакции, для которых скорость реакции не зависит от концентрации и не меняется во времени. В этом случае имеем

$$\omega = k, \quad -\frac{dc}{dt} = k \quad (25)$$

Интегральные формы кинетического уравнения будут иметь вид

$$k = (c_0 - c) / t \quad (26)$$

$$k = x / t \quad (27)$$

$$c = c_0 - kt \quad (28)$$

$$t_{1/2} = 0,5c_0 / k \quad (29)$$

где x – число молей исходного вещества, прореагировавшего ко времени t .

Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости реакции и константы скорости реакции от температуры для большинства реакций, протекающих при обычных температурах (273–373 К) приближенно выражается правилом Вант-Гоффа

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (30)$$

где k_{T_1} и k_{T_2} – константы скорости при температурах T_1 и T_2 , γ – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа). Как правило, γ принимает значения от 2 до 4.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (31)$$

и в интегральной форме

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right), \quad (32)$$

$$\ln k = \text{const} - \frac{E}{RT}, \quad (33)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (34)$$

где E – энергия активации, k_0 – предэкспоненциальный множитель.

Зависимость $\ln k = f(1/T)$ представляет собой прямую линию. Тогда $E = -Rt \alpha$, где α – угол наклона прямой.

Теоретический вывод уравнения Аррениуса сделан для элементарных реакции. Но опыт показывает, что подавляющее большинство сложных реакций также подчиняются этому уравнению. Однако для сложных реакций энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса не имеют определенного физического смысла.

Измерение скорости реакции

Измерение скорости реакций основано на определении концентрации одного из реагирующих веществ через различные промежутки времени от начала реакции. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции, диктуется соображениями удобства. Все методы определения концентраций, применяемые в кинетических измерениях, можно разделить на две группы.

1. Методы физико-химического анализа, основанные на изменении физических свойств смеси с изменением ее состава (например, определение концентрации по изменению показателя преломления, вязкости, электропроводности и т.п.).

2. Обычные методы аналитической химии (например, титрование).

Поскольку концентрации веществ по ходу реакции непрерывно меняются, необходимо быстрое измерение (методы физико-химического анализа), либо торможение реакции в пробе, взятой для анализа.

Экспериментальные методы определения порядка реакций

Для определения порядка реакции необходимо иметь экспериментальные данные об изменении концентрации реагирующих веществ во времени. На основании этих данных можно несколькими методами установить порядок реакции. При этом часто бывает полезным прием, предложенный Оствальдом – метод изолирования Оствальда или метод избыточных концентраций.

Рассмотрим формально простую реакцию порядка n_1 по веществу A_1 и порядка n_2 по веществу A_2 .



Зависимость этой реакции от концентрации исходных веществ описывается выражением

$$\omega = \frac{1}{(-a_1)} \frac{dc_1}{dt} = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} \quad (36)$$

Общий суммарный порядок реакции равен сумме порядков реакции по отдельным исходным веществам: $n = n_1 + n_2$. Если реакция (36) является элементарной или формально простой, но подчиняется кинетическому уравнению для элементарной реакции, то порядок по веществам A_1 и A_2 равен стехиометрическим коэффициентам в уравнении, а общий порядок равен их сумме $a = a_1 + a_2$;

Проведем реакцию (35) сначала в условиях, когда концентрация исходного вещества A_2 по сравнению с A_1 , избыточна. Т.е. считаем, что при протекании реакции меняется только концентрация вещества A_1 , а

концентрация вещества A_2 остается практически постоянной и ее можно ввести в постоянный коэффициент. При этом уравнение (36) примет вид

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_1 c_1^{n_1} \quad (37)$$

где $k_1 = a_1 k c_{02}^{n_2}$

Затем проводим реакцию при избытке вещества A_1 . Тогда получаем уравнение

$$-\frac{dc_2}{dt} = k_2 c_{01}^{n_2} \quad (38)$$

где $k_2 = a_2 k c_{01}^{n_1}$.

Если определить порядок реакции по данному исходному веществу, то можно определить общий порядок реакции и по уравнениям (37) и (38) можно вычислить k_1 и k_2 , а затем и константу скорости реакции

$$k = \frac{k_1}{a_1 k c_{02}^{n_2}} = \frac{k_2}{a_2 k c_{01}^{n_1}}$$

Способы расчета порядка реакции по данному веществу подразделяются на дифференциальные и интегральные.

Дифференциальный способ

При расчетах этим способом используются расчетные данные для зависимости скорости реакции от времени. На опыте получают зависимость концентрации от времени (кинетическую кривую). Скорость реакции определяется по графику этой зависимости при помощи графического дифференцирования. Тангенс угла наклона касательных, проведенных в разных точках к кинетической кривой, равен производной от концентрации по времени, т.е. равен скорости реакции по данному веществу в данный момент времени. Скорость реакции по данному веществу, например по веществу A_1 равна

$$\omega_1 = k_1 c_1^{n_1} \quad (40)$$

Прологарифмировав это уравнение получаем

$$\ln \omega_1 = \ln k_1 + n_1 \ln c_1; \quad (41)$$

На графике в координатах $\ln \omega_1 - \ln c_1$ опытные точки для различных моментов времени, в случае справедливости уравнения (41), должны располагаться на прямой линии. Отрезок на оси ординат на этом графике дает значение $\ln k_1$, а тангенс угла наклона прямой равен порядку реакции n_1 по веществу A_1 . Точно также можно определить k_2 и n_2 .

Если точки, найденные по опытным данным, не располагаются на прямой, то это указывает на то, что уравнение (41) не соответствует

опытным данным, т.е. скорость реакции зависит от концентрации рассматриваемого вещества по более сложной зависимости.

Интегральные способы

Способ подстановки

Суть данного способа состоит в подстановке экспериментальных данных по концентрации веществ для каждого момента времени от начала реакции в кинетические уравнения реакций различных порядков. Порядок реакции соответствует тому кинетическому уравнению, для которого при различных начальных концентрациях исходных веществ и в различные моменты времени при заданной температуре величина константы скорости будет оставаться постоянной.

Графический способ

Перепишем кинетические уравнения для реакций различных порядков в следующем виде

$$c=c_0-kt, \quad n=0 \quad (42)$$

$$\ln c=\ln c_0-kt, \quad n=1 \quad (43)$$

$$\frac{1}{c}=\frac{1}{c_0}+kt, \quad n=2 \quad (44)$$

$$\frac{1}{c^2}=\frac{1}{c_0^2}+2kt, \quad n=3 \quad (45)$$

По опытным данным строят графики в координатах $c-t$, $\ln c-t$, $\frac{1}{c}-t$, $\frac{1}{c^2}-t$

Каждое кинетическое уравнение дает прямую линию только в соответствующих координатах. Если, например, опытные точки расположились на прямой линии на графике в координатах $\ln c-t$, а на других графиках получились кривые, то это указывает на то, что рассматриваемая реакция – реакция первого порядка. По угловому коэффициенту этой прямой можно определить константу скорости реакции.

Способ определения порядка реакции по периоду палураспада

Подставляя $c=0,5c_0$ в кинетические уравнения для различных порядков получаем

$$kt_{1/2}=0,5c_0 \text{ при } n=0 \quad (46)$$

$$kt_{1/2}=\ln 2 \text{ при } n=1 \quad (47)$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{c_0} \text{ при } n=2 \quad (48)$$

$$kt_{1/2} = \frac{3}{2c_0} \text{ при } n=3 \quad (49)$$

Проводим несколько опытов при различных начальных концентрациях и определяем время полураспада исследуемого исходного вещества. Как видно из этих уравнений, при $n = 0$ время полураспада зависит от начальной концентрации и исследуемого вещества в первой степени, при $n=1$ – не зависит от начальной концентрации, при $n=2$ – зависит от начальной концентрации в степени (-1) , при $n=3$ – в степени (-2) . Таким образом, по характеру зависимости $t_{1/2}$ от c_0 можно легко определить порядок реакции по веществу.

В общем случае, для реакции n -го порядка, зависимость периода полураспада от начальной концентрации исходного вещества имеет вид

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}} \quad (50)$$

где *const* зависит от n и может быть легко определено для любого n . Прологарифмировав это уравнение при двух значениях c_0 и $t_{1/2}$ и вычтя из второго первое, после небольших преобразований получим выражение

$$n = \frac{\ln t_{1/2}' - \ln t_{1/2}''}{\ln c_0' - \ln c_0''} + 1$$

Вместо времени, за которое прореагирует половина исходного вещества, можно брать время, за которое прореагирует $\frac{1}{3}t_{1/2}$, $\frac{1}{5}t_{1/2}$ и т.д. исходного количества вещества.

Метод Вант-Гоффа

Проводя реакцию с двумя различными концентрациями одного из компонентов (с использованием метода изолирования Оствальда), или берут все вещества в эквивалентных концентрациях и проводят опыт с различными начальными концентрациями c_{01} и c_{02} . Тогда получаем выражение

$$n_i = \frac{\ln \omega_1 - \ln \omega_2}{\ln c_{1,0} - \ln c_{2,0}} \quad (52)$$

где n_i – частный порядок по компоненту, начальная концентрация которого c_0 ; ω_1 и ω_2 – истинные скорости реакции, соответствующие начальным концентрациям $c_{1,0}$ и $c_{2,0}$.

2. Организация и порядок проведения работы

Приборы и реактивы

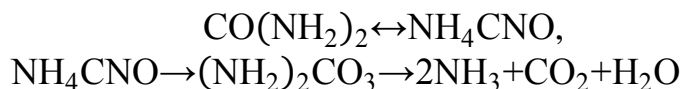
1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

- центральный контроллер;
- модуль «Электрохимия» в комплекте с электродами для измерения электропроводности;
- модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (на 150 см³), мешалкой и датчиком температуры;

2. Мочевина, дистиллированная вода.

Методика выполнения работы и ее обоснование

Результаты многочисленных исследований этой реакции указывают на то, что первым этапом разложения мочевины в водных растворах является ее изомеризация – превращение в цианат аммония с последующим переходом из цианата в карбонат и далее – в аммиак и углекислоту



Реакция превращения цианата в карбонат протекает практически необратимо. Такого рода разложение с заметной скоростью происходит лишь в водных растворах и при повышенных температурах (50°C и более), причем протекает по мономолекулярному механизму. В ходе реакции водный раствор органического вещества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с ковалентными связями превращается в раствор, диссоциирующей на ионы соли NH_4CNO , поэтому электропроводность его со временем растет. Это дает возможность измерять скорость реакции, так как приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта. Влиянием присутствия переменного количества мочевины можно пренебречь.

Как уже указывалось, исследуемая реакция является реакцией первого порядка, поэтому расчет константы скорости реакции ведется по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - x},$$

где c_0 – начальная концентрация мочевины; x – концентрация мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени; $c_0 - x$ – концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени; t – время данного замера от начала реакции.

Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально количеству образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины.

Обозначим: L_0 – электропроводность раствора в момент начала реакции; L_t – электропроводность в данный момент времени t ; L_∞ – электропроводность, соответствующая последнему измерению, когда процесс разложения мочевины полностью закончен.

$$\text{Тогда } c_0 = \text{const}(L_\infty - L_0),$$

$$(c_0 - x) = \text{const}(L_\infty - L_0) - \text{const}(L_t - L_0).$$

Таким образом, расчеты можно проводить по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(L_\infty - L_0)}{(L_\infty - L_t)}.$$

Величину L_0 непосредственно экспериментально определить не удастся, т.к. от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому величину L_0 находят экстраполяцией, для чего строят график в координатах $\ln(L_\infty - L_t)$ и затем вычисляют L_0 .

Вычислив константу скорости реакции для каждого момента времени, определяют ее среднее значение и сравнивают с величиной k , полученной графическим путем по тангенсу угла наклона прямой к оси t на графике $\ln(L_\infty - L_t) - t$.

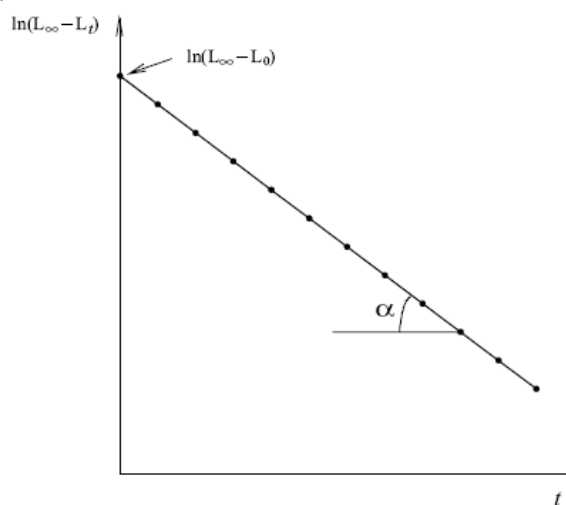


Рис.1. Определение константы скорости реакции графическим путем

По двум константам скорости при двух температурах, по уравнению Аррениуса

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

рассчитывают величину энергии активации для данной реакции. Вторую константу скорости берут у экспериментаторов, которые провели аналогичный опыт при другой температуре.

Порядок выполнения работы

1. Термостат наполняют дистиллированной водой (примерно 100см^3) и устанавливают в него стаканчик со 100 см^3 дистиллированной воды (уровень воды в термостате должен быть выше уровня рабочего раствора в стаканчике). Термостат закрывают крышкой и устанавливают электроды для измерения электропроводности и термодатчик. Электроды в стакане устанавливаются так, чтобы они были ниже уровня раствора на 0.5–1 см.

2. Подключение электродов и термодатчика производят согласно приложению.

3. Устанавливают термостат на поддержание требуемой температуры (50, 60 или 70°C). Обеспечивают перемешивание воды в стаканчике и, когда температура в нем установится на требуемом уровне, переходят к выполнению следующего пункта.

4. Растворить навеску (1 г) мочевины. Через 1 минуты после начала растворения мочевины выключить перемешивание и начать измерения электропроводности (этот момент берется за момент начала реакции).

5. Проводят измерение электропроводности раствора (L) в течение 30 мин с интервалом в три минуты.

6. Чтобы довести реакцию практически до конца и определить значение L_∞ , температуру в термостате необходимо поднять до 95°C и выдержать раствор в течение 1-го часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и определить его электропроводность L_∞ .

Учебное издание

Физическая химия

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу
«Физическая химия» для студентов всех форм обучения, обучающихся по
направлению 22.03.02 «Металлургия»

Составитель
РОДЗЕВИЧ Александр Павлович

**Отпечатано в Издательстве ЮТИ ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати _____.202_ г. Формат 60x84/16 Бумага «Снегурочка».

Печать CANON. Усл. печ.л. 1,04. Уч-изд. л. 0,47.

Заказ _____. Тираж 30 экз.



Издательство

Юргинский технологический институт (филиал)
Томского политехнического университета