

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ПО

ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

УДК 541.1 (076.5)

Рецензент: коллектив кафедры аналитической химии
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Авторы: Беляев Борис Александрович,
Зобнина Аэлита Николаевна,
Минина Наталия Евгеньевна,
Ткаченко Олег Юрьевич

Лабораторный практикум по химической термодинамике. /Под общей редакцией проф. Белова А.П.

В практикум включены работы по одному из разделов физической химии «Химической термодинамике». Каждой работе предшествует краткое изложение основных теоретических положений выполняемой работы, даны основы метода исследования и порядок выполнения, расчета и оформления эксперимента. Пособие предназначено для студентов МИТХТ, изучающих курс физической химии.

Данное пособие является переработкой Лабораторного практикума, выпущенного кафедрой в 1991 г.

Подготовлено на кафедре физической химии
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Утверждено библиотечным Советом МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

© Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

РАЗДЕЛ I. ТЕРМОХИМИЯ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термохимия – раздел физической химии, а точнее говоря, химической термодинамики, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций и физико-химических процессов (растворения веществ, разбавления растворов, фазовых переходов и др.)

Значение термохимии в области теории и практики весьма велико. Знание тепловых эффектов процессов дает возможность проводить различного рода тепловые расчеты с использованием законов химической термодинамики.

1.1. Основные понятия

Рассмотрим сначала некоторые основные понятия термодинамики.

Термодинамическая система, в дальнейшем просто система - это тело или группа тел, выделенных из окружающего мира реально существующей или воображаемой границей и являющейся предметом изучения.

Все, что окружает систему и может с ней взаимодействовать, называется **окружающей средой**.

Термодинамические системы могут быть открытыми, закрытыми и изолированными. Тип системы определяется характером взаимодействия с окружающей средой.

Открытые системы могут обмениваться с окружающей средой энергией (в виде теплоты и работы) и веществом. **Закрытые** системы обмениваются с окружающей средой только энергией, а **изолированные** системы ничем не могут обмениваться с окружающей средой.

Состояние любой системы характеризуется термодинамическими параметрами. Чаще всего в качестве параметров выбираются такие свойства, которые легко измерить: температура (T), давление (p), объем (V), концентрация (c), количество вещества (n) и другие. Параметры системы связаны между собой определенной функциональной зависимостью, которая выражается уравнением состояния

$$f(T, p, V) = 0. \quad (I.1)$$

Если в системе происходит изменение хотя бы одного параметра, говорят о протекании термодинамического процесса. В термодинамике существует множество различных процессов. Тип процесса определяется характером его протекания или фиксированными параметрами. В дальнейшем мы будем определять тип процесса в каждом конкретном случае.

1.2. Первый закон термодинамики и закон Гесса

В основе изучения термохимических процессов лежит первый закон термодинамики. Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, первый закон записывается:

$$\delta Q = dU + \delta w, \quad (1.2)$$

или для конечных изменений

$$Q = \Delta U + w, \quad (1.3)$$

где Q – количество тепла, поглощенного системой при переходе из начального состояния в конечное;

ΔU – изменение внутренней энергии системы при этом переходе;

w – работа, совершаемая системой при том же переходе.

В этих уравнениях и в дальнейшем будут использоваться следующие обозначения: δ – бесконечно малое изменение величин, функции которых являются функциями процесса; d – полный дифференциал, а Δ конечное изменение функции состояния.

Внутренняя энергия системы U является одной из важнейших величин в химической термодинамике, она является функцией состояния. Внутренняя энергия характеризует общий запас энергии системы. Она включает в себя поступательную и вращательную энергию молекул, внутримолекулярную колебательную энергию атомов и атомных групп, образующих молекулу, энергию межмолекулярных взаимодействий, энергию электронов, ядер и другие виды энергии, но без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальной энергии положения. Полное значение внутренней энергии любого вещества измерить нельзя, но можно рассчитать или измерить ее изменение (Δ) при переходе системы из одного состояния в другое. А так как внутренняя энергия есть функция состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний.

Теплота – это форма передачи энергии на микро-уровне в результате хаотических столкновений молекул.

Работа тоже форма передачи энергии, но на макро-уровне за счет направленного перемещения масс. Система может совершать различные виды работы: расширения, электрическую, химическую и др. Все виды работы, кроме работы расширения, принято называть полезной.

Теплота (в общем случае) и работа являются функциями процесса, т.е. их значения зависят от пути процесса.

Для системы, состоящей из идеального газа и совершающей только работу расширения, первый закон термодинамики записывается так:

$$Q = \Delta U + p\Delta V, \quad (1.4)$$

где $p\Delta V$ – работа расширения идеального газа.

Однако, чаще всего процессы протекают или при $V = \text{const}$ (изохорный процесс), тогда $Q = Q_V = \Delta U$, (I.5)

или при $p = \text{const}$ (изобарный процесс), тогда $Q = Q_p = \Delta H$, (I.6)

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \quad (\text{I.7})$$

где ΔH - изменение энтальпии процесса. Энтальпия тоже функция состояния.

Таким образом, в этих случаях теплота приобретает свойства функций состояния и не зависит от пути протекания процесса.

Основной закон термодинамики – закон постоянства сумм теплот, или закон Гесса, согласно которому

тепловой эффект реакции не зависит от того в одну или несколько стадий проведена данная реакция, если из одних и тех же реагентов (исходных веществ) получены одни и те же продукты реакции (конечные вещества).

По закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса. Строго говоря, закон Гесса является следствием первого начала термодинамики и выполняется при следующих условиях:

1. $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$,
2. $w = 0$ или $w = p\Delta V$,
3. $T_{\text{нач.}} = T_{\text{кон.}}$

Если система состоит из жидких и твердых веществ, а процесс протекает при $p = \text{const}$ и близком к 1 атм, то работа расширения составляет такую малую величину, что может быть принятой равной нулю, т.е. $Q_p \approx Q_V$ или $\Delta U \approx \Delta H$.

Для систем, состоящих из идеальных газов или содержащих газообразные компоненты, соотношение между Q_p и Q_V выражается следующим уравнением:

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT, \quad (\text{I.8})$$

где Δn – изменение числа газообразных молекул в ходе реакции.

$$\text{С учетом уравнений (I.4) и (I.5) } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (\text{I.9})$$

На практике чаще используются энтальпии, т.е. тепловые эффекты при постоянном давлении, однако в некоторых экспериментах определяют изменение внутренней энергии. Поэтому полезно уметь пересчитывать эти функции друг в друга на основе уравнения (I.7).

Закон Гесса, позволяет вычислять тепловые эффекты любых процессов, даже тех, экспериментальное осуществление которых затруднительно. При

расчете тепловых эффектов по закону Гесса пользуются следствиями из него, или, иначе говоря, простыми правилами, в которых за основу берутся стандартные теплоты образования ($\Delta_f H^\circ$) и стандартные теплоты сгорания ($\Delta_c H^\circ$) веществ. Под стандартным тепловым эффектом (теплотой образования или теплотой сгорания) понимают его величину при давлении $p^\circ = 1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм = 760 мм рт. ст.) - стандартном давлении и температуре T К. Стандартное состояние может быть отнесено к любой температуре, даже к абсолютному нулю, но в большинстве справочников термодинамические свойства определены на 25°C или $298,15$ К. Поэтому стандартный тепловой эффект принято обозначать ΔH°_{298} .

Таким образом, за стандартное состояние газа принято гипотетическое (воображаемое) состояние, при котором газ находится при стандартном давлении, подчиняется законам идеальных газов, а его энтальпия равна энтальпии реального газа.

За стандартное состояние жидкого или твердого вещества принято его наиболее устойчивое физическое состояние при стандартном давлении и данной температуре.

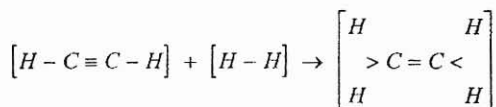
Что такое тепловой эффект химической реакции или фазового превращения по своей физической природе?

Тепловой эффект химической реакции - это количество тепла, которое выделяется или поглощается при взаимодействии реагентов, взятых в стехиометрических соотношениях, с образованием продуктов также в стехиометрических соотношениях

Как уже отмечалось, каждое вещество или тело как термодинамическая система обладают своим запасом внутренней энергии, в состав которой входят внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия или энергии связей. При любом химическом или физико-химическом процессе происходит перестройка химических связей или характера взаимодействия между частицами: ионами, атомами, молекулами. Внешне это проявляется в виде выделения или поглощения тепла - теплового эффекта.

Рассмотрим это на двух простых примерах.

Реакцию $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ схематически можно представить так:



Из этой схемы видно, что в ходе химической реакции разрушились одна связь $\text{C} \equiv \text{C}$ и связь $\text{H} - \text{H}$, а образовались связь $\text{C} = \text{C}$ и две связи $\text{C} - \text{H}$. Каждая связь характеризуется своей энергией, при этом при разрушении любой связи энергия **всегда затрачивается, т.е. подводится к системе - процесс**

эндотермический, а при образовании – *всегда выделяется*, т.е. процесс экзотермический. Следовательно, результат зависит от соотношения сумм энергий связей разрушенных и вновь образованных.

Другой пример – процесс плавления кристаллического вещества. В твердом состоянии большинство веществ имеют определенную кристаллическую структуру, в которой частицы (ионы, атомы или молекулы) связаны друг с другом жесткими связями. При плавлении происходит разрушение этих связей и образование нового распределения частиц в жидком состоянии, с другим характером взаимодействия между ними. Поскольку силы, удерживающие частицы в кристалле ($\Delta H_{\text{реш}}$), более прочные, чем в жидкости, то на разрушение кристалла требуется затратить больше энергии, чем ее выделится при формировании определенных сил взаимодействия в жидком состоянии. Именно поэтому процесс плавления, как, кстати, и процесс испарения, является эндотермическим.

Рассмотренные примеры являются лишь упрощенной схемой процессов, в действительности механизм более сложный, однако суть их заключается в том, что изменение характера взаимодействия между частицами внешне проявляется в виде теплового эффекта.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Общие положения

2.1.1. Калориметрия

Одним из экспериментальных методов определения тепловых эффектов различных процессов является метод **калориметрии**. Определение выделенной (или поглощенной) теплоты процесса проводят обычно в приборе – **калориметре**. При этом изучаемый процесс проводят так, чтобы теплота Q процесса по возможности быстро и полностью отдавалась калориметру (или отнималась от него). Количество тепла, которое система отдает калориметру, например, в процессе растворения какого-либо вещества рассчитывается по формуле:

$$Q = q_{\text{р в}} \cdot m_{\text{р в}} \quad (I.10)$$

где $q_{\text{р в}}$ - удельная теплота растворения вещества (Дж/г),

$m_{\text{р в}}$ - масса растворяемого вещества (г).

Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется все тепло, подлежащее измерению, называется **калориметрической системой**. Калориметрические измерения, как правило, состоят в определении изменения температуры (ΔT) калориметрической системы в ходе опыта. Измеряемое количество тепла рассчитывают по формуле:

$$Q' = \Delta T \sum C_k m_k, \quad (1.11)$$

где $\sum C_k m_k$ - суммарная теплоемкость калориметрической системы.

В пределах точности измерений можно принять, что Q - отданное системой равно Q' - принятой калориметром или уравнение теплового баланса получит вид:

$$(-q_{pв} m_{pв}) = \Delta T \sum C_k m_k. \quad (1.12)$$

При этом, если $\Delta T < 0$, то $q_{pв} > 0$

Калориметры бывают нескольких типов, классификация их проводится по таким признакам, как принцип действия, тип исследуемых процессов, агрегатное состояние рабочего тела, способ перемешивания и другие. Если перемешивание проводится с помощью мешалки, такой калориметр называется статическим. Особое внимание уделяется измерению изменения температуры, при этом всегда стремятся достичь наибольшей точности. В качестве измерителя температур используются: термометр Бекмана (термометр расширения), термометры сопротивления, термопары и др.

Наиболее часто в лабораторной практике применяется изопериболический жидкостной калориметр смешения (растворения), в котором учитывается теплообмен с окружающей средой путем введения поправки при расчете изменения температуры в ходе проведения опыта. Он состоит из реакционного сосуда, защищенного от теплообмена с окружающей средой стаканом из органического стекла и закрытого пенопластовой крышкой. Через крышку в реакционный сосуд вводится измеритель температур и воронка для загрузки реагирующих веществ. Перемешивание реакционной смеси проводится с помощью магнитной мешалки. В качестве рабочего тела используется дистиллированная вода, а в качестве измерителя температур - термометр сопротивления. Принцип действия его основан на том, что металлы и полупроводники могут изменять свое сопротивление при изменении температуры. Достоинствами термометров сопротивления являются: высокая точность измерения температуры, возможность автоматической записи, передача показаний на расстояние и др. Термометр сопротивления соединен с потенциометром в качестве регистрирующего прибора. Показания прибора, записанные на диаграмме, пропорциональны изменению температуры. Наиболее простая схема установки, используемой в работе, приведена на рис. 1.1.

Она включает магнитную мешалку (1), на которой расположен внешний стакан из органического стекла (2). В нем находится внутренний стакан из стекла на 500 мл (3), на дно его опущен магнит в защитной оболочке (4). Внешний стакан закрыт пенопластовой крышкой (5), нижняя часть которой одновременно закрывает внутренний стакан. Через отверстия в крышке погружают во внутренний стакан термометр сопротивления (6) и воронку (7), которую можно заменять пробиркой или трубкой соответствующего диаметра, если это необходимо. Термометр сопротивления подключен к

мостиковой схеме. В ней имеется магазин сопротивлений (8) и измерительный прибор - самопишущий потенциометр КСП-4 (9).
 Магазин сопротивлений (8) служит для регулировки положения пишущего узла самописца, позволяет наилучшим образом использовать поле диаграммной бумаги и обеспечить возможность проведения экспериментов в относительно широком диапазоне температур. Изменение сопротивления магазина практически не меняет чувствительности в диапазоне измерений, а дает возможность переносить начало отсчета.

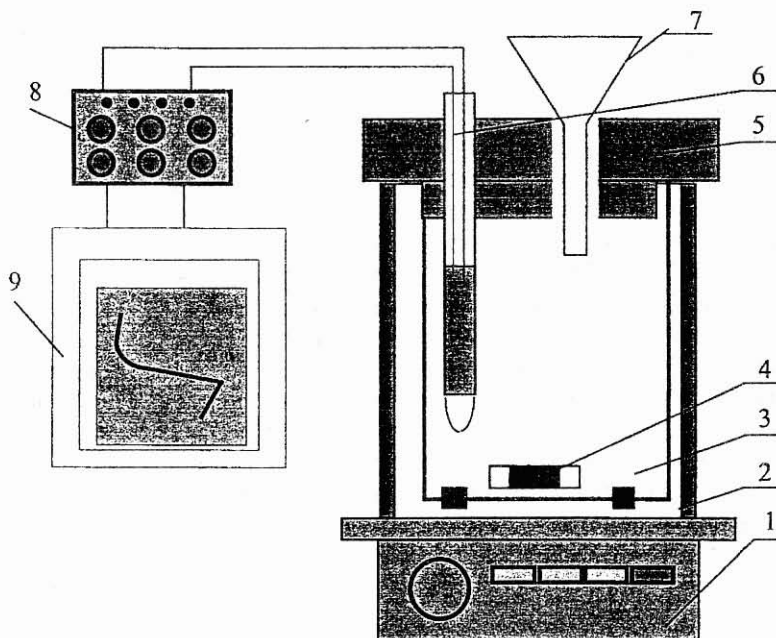


Рис. 1.1. Установка для определения тепловых эффектов с изопериболическим калориметром

2.1.2. Порядок работы с калориметром

Включите в сеть потенциометр КСП-4 и магнитную мешалку при помощи штепсельных вилок. Откройте переднюю дверцу потенциометра. На передней панели в правом нижнем углу находятся тумблеры с надписями "ПРИБОР" и "ДИАГРАММА". Включите тумблер "ПРИБОР". Для обеспечения стабильности работы потенциометра он должен прогреться. Времени проведения подготовительных операций до начала измерений будет

для этого достаточно. Снимите пенопластовую крышку, не вынимая из нее термометра сопротивления. Будьте осторожны, не разбейте стеклянной оболочке, в которой находится сам термометр. Выньте внутренний стеклянный стакан. При помощи мерных колб на 50 и 250 мл отмерьте и залейте в стеклянный стакан 300 мл дистиллированной воды, после чего установите стакан на прежнее место и закройте крышку, как показано на рис.1.1. Проверьте глубину погружения измерительной части термометра сопротивления. Нижний край его должен быть ниже уровня налитой в стакан воды на 20 - 30 мм.

Вставьте в отверстие крышки калориметра воронку.

На аналитических весах определите массу пробирки с веществом, закрытую пробкой.

На передней панели магнитной мешалки расположены красная клавиша "П" и ручка "Р" для регулировки оборотов двигателя. Нажмите на клавишу "П" и с помощью ручки "Р" установите оптимальную скорость вращения магнита. Перемешивание должно осуществляться таким образом, чтобы верх намотки (измерительная часть) термометра находился не менее чем на 5-10 мм ниже поверхности перемешиваемого раствора. Через 3-4 минуты включите тумблер "ДИАГРАММА" потенциометра КСП-4. Ручками х 10, х 1, х 0,1 магазина сопротивлений установите пишущий узел прибора в пределах 75-85 делений диаграммной бумаги, если при растворении вещества температура будет понижаться, или в пределах 15-20 делений, если температура будет повышаться. Запишите в течение 5-6 минут ход изменений температуры воды (исходного раствора) в стакане калориметра, обусловленный теплообменом системы со средой. По истечении указанного выше времени вносите в воду (в исходный раствор) вещество из пробирки без остановки мешалки. Для этого выньте пробку из пробирки с солью и аккуратно высыпите её через сухую воронку в воду. Пробирку закройте пробкой и снова взвесьте на аналитических весах, и по разности определите массу навески вещества.

После внесения вещества в воду (раствор) перемешивание продолжается не менее 10-12 минут без прекращения записи хода изменений температуры раствора в стакане калориметра. По истечении этого времени выключите тумблер "ДИАГРАММА" потенциометра КСП-4 и нажмите клавишу "П" мешалки. Вылейте раствор из стакана, ополосните его дистиллированной водой, обсушите фильтровальной бумагой, установите стакан на место и закройте его крышкой.

Описанный выше порядок работы сохраняется при выполнении всех экспериментов.

Завершив все работы на установке, выключите все тумблеры и выньте штепсельные вилки потенциометра и мешалки из розеток.

2.1.3. Определение постоянной калориметра

Для расчета теплоты растворения (или другого процесса) необходимо знать так называемую **постоянную калориметра K** . Эта величина представляет собой сумму теплоемкостей всех частей калориметра:

$$K = \sum C_k m_k \text{ (Дж/К)}, \quad (I.13)$$

где C_k – удельные теплоемкости каждой из частей калориметра (Дж/(гК)),

m_k – массы отдельных частей калориметра: мешалки, стакана, воды, термометра сопротивления (г).

По физическому смыслу K представляет собой количество тепла, которое требуется для нагревания калориметра на один градус. Постоянная калориметра может быть определена опытным путем. Одним из методов определения является расчет её через теплоту растворения точной навески вещества с известной удельной теплотой растворения по уравнению:

$$K = \frac{q_{\text{р.в.}} \cdot m_{\text{р.в.}}}{\Delta T} \text{ (Дж/К)}, \quad (I.14)$$

где $q_{\text{р.в.}}$ – удельная теплота растворения вещества (Дж/г),

$m_{\text{р.в.}}$ – точная навеска растворяемого вещества (г),

ΔT – изменение температуры калориметра в процессе растворения соли (К).

Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения.

1) Интегральная теплота растворения – тепловой эффект, относящийся к единице количества растворенного вещества в определенном количестве растворителя (в 1 кг или в 1 моль)

Удельная интегральная теплота – это количество тепла, приходящееся на 1 грамм растворенного вещества, а молярная – количество тепла, приходящееся на 1 моль растворенного вещества. Интегральная теплота растворения зависит от концентрации раствора в конечном состоянии. Например, растворение 4 моль KCl в 1 кг воды $\Delta H = 15,75$ кДж/моль, а при растворении 0,02 моль KCl в 1 кг воды $\Delta H = 17,44$ кДж/моль. Из этих данных можно рассчитать интегральную теплоту разбавления раствора. Теплоту растворения в очень большом количестве растворителя, когда дальнейшее разбавление не приводит к изменению теплоты, называется интегральной теплотой при бесконечном разбавлении. При выполнении лабораторных работ определяют интегральную теплоту растворения.

2) Дифференциальная теплота растворения – тепловой эффект, сопровождающий растворение одного моль вещества в таком большом

количестве раствора, что его концентрация при этом остается практически постоянной.

Дифференциальная теплота растворения тоже зависит от концентрации раствора, она изменяется от начальной теплоты, когда один моль вещества растворяется в чистом растворителе, до дифференциальной теплоты насыщения, когда последний моль вещества растворяется в бесконечно большом количестве почти насыщенного раствора. Дифференциальная теплота растворения определяется графически как тангенс угла наклона касательной к кривой, определяющей зависимость интегральной теплоты растворения от количества растворенного вещества.

При определении постоянной калориметра в качестве растворителя используется дистиллированная вода, а в качестве растворяемого вещества - хлорид калия.

Необходимая для расчета постоянной калориметра величина удельной теплоты растворения хлорида калия при условиях опыта находится на основании табл. 31 стр. 46 “Краткого справочника физико-химических величин” [1]. По данным таблицы строится график зависимости интегральной теплоты растворения 1 моль хлорида калия от конечной концентрации раствора, выраженной числом моль соли, растворенных в 1000 г воды. В проведенном опыте по определению постоянной калориметра рассчитывается конечная концентрация раствора по объему воды и величине навески соли. Плотность воды при 20-25 °С равна $0,9976 \pm 0,0006$ г/см³. По построенному графику определяется теплота растворения 1 моль хлорида калия при 25 °С. Для температуры опыта, мало отличающейся от таковой, принимается та же величина, поскольку в узком интервале температур теплоту растворения можно считать постоянной в пределах погрешности измерений. Эта величина пересчитывается на удельную q [Дж/г], которая и используется для определения постоянной калориметра по уравнению: (I.14).

2.1.4. Обработка результатов калориметрических измерений и проведение расчетов

Как уже отмечалось выше, в калориметрических экспериментах измеряется не сама температура, а пропорциональная ей величина. Использование термометра сопротивления и изопериболического калориметра позволяют определять изменение температуры с высокой степенью точности. В установке, представленной на рис. I.1, шкала регистрирующего и самопишущего прибора КСП-4 пропорциональна изменению температуры и настроена так, что 1 мм ее соответствует 1К. Поэтому

$$\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}} = k(n_2 - n_1), \text{К}, \quad (\text{I.15})$$

где k - коэффициент пересчета длины отрезка $(n_2 - n_1)$, измеренного в мм в градусы К, $k = 1$ град/мм (правильнее К/мм). Следовательно, задача сводится к определению длины отрезка $(n_2 - n_1)$, который численно будет соответствовать ΔT , К.

Для определения величины $(n_2 - n_1)$ используется запись кривой изменения температуры в ходе опыта, приведенная на рис I.2

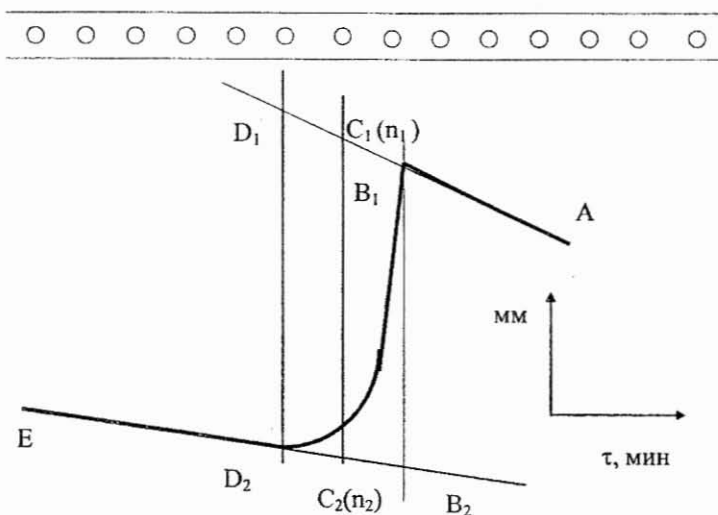


Рис. I.2. Калориметрическая кривая для определения изменения температур в ходе калориметрического опыта

На записи четко выделяются начальный (AB_1) и конечный (D_2E) периоды опыта, характеризующиеся стационарным режимом теплообмена системы с окружающей средой. Между начальным и конечным периодами находится главный период. Чтобы найти изменение температуры с учетом поправок на теплообмен, прямые, соответствующие начальному и конечному периодам, при помощи линейки и карандаша продлеваются, и определяются точки B_1 и D_2 , в которых наступает или заканчивается изменение режима теплообмена. Через эти точки проводятся линии, перпендикулярные оси времени (в данном случае вертикальные). На пересечении этих линий с продолжением линий AB_1 и ED_2 находят точки D_1 и B_2 , а делением отрезков D_1B_1 и D_2B_2 пополам находят точки C_1 , которая соответствует значению n_1 и C_2 , которая соответствует значению n_2 , определяющие отрезок C_1C_2 . Следовательно, величина отрезка C_1C_2 в мм будет отвечать величине $(n_2 - n_1)$, пропорциональной изменению температуры с учетом поправок на теплообмен.

Таким образом, уравнение для расчета постоянной калориметра имеет вид:

$$K = \frac{q_{p.v.} \cdot m_{p.v.}}{k(n_2 - n_1)}. \quad (1.16)$$

Полученное значение K используется во всех расчетах при определении удельных теплот растворения по формуле:

$$q_{p.v.} = \frac{Kk(n_2 - n_1)}{m_{p.v.}}. \quad (1.17)$$

При этом необходимо учитывать, что знак $q_{p.v.}$ зависит от знака $(n_2 - n_1)$, т.е. при $(n_2 - n_1) < 0$ $q_{p.v.} > 0$ и наоборот.

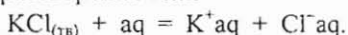
В лабораторной работе «Термохимия» проводятся определения интегральных теплот растворения. Последовательность проведения операций и обработки полученных результатов приводится так, как указано в разделах 2.1.2 и 2.1.4. Все измеряемые и расчетные величины заносятся в таблицу результатов измерений

2.2. Выполнение лабораторных работ

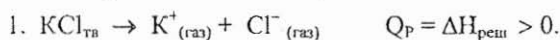
Цель работы: Определение тепловых эффектов процесса растворения соли в воде, реакции нейтрализации и реакции образования кристаллогидрата.

2.2.1. Определение теплоты растворения соли в воде

Рассмотрим процесс растворения соли

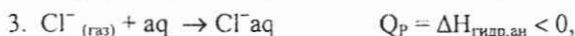
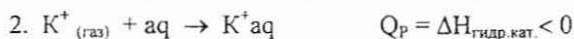


Согласно закону Гесса, этот процесс можно представить в виде отдельных стадий: Сначала происходит разрушение кристаллической решетки твердой соли с образованием газообразных ионов:

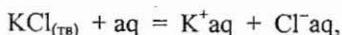


При этом теплота поглощается (процесс эндотермический). $\Delta H_{реш}$ – это количество тепла, которое необходимо затратить, чтобы «разорвать» на ионы 1 моль твердой соли.

Далее происходит взаимодействие ионов с водой (гидратация ионов), при этом теплота выделяется (процессы гидратации экзотермические):



Суммируя реакции 1-3, получим уравнение, характеризующее и реакцию растворения:



где аq – «бесконечно большое» количество воды, т.е. такое уравнение справедливо для разбавленных растворов, в которых диссоциация прошла полностью. Следовательно, и результирующий тепловой эффект равен алгебраической сумме тепловых эффектов этих же реакций:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр.кат}} + \Delta H_{\text{гидр.ан.}}$$

Знак теплового эффекта реакции растворения зависит от соотношения энергии кристаллической решетки и суммарной теплоты гидратации ионов.

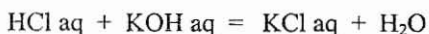
При выполнении работы используют в качестве растворителя 300 мл дистиллированной воды. Растворяемая соль берется в количестве 1 - 4 г. Место установки пишущего узла КСП-4 для записи изменения температуры задают преподаватель или лаборант.

Расчет удельной теплоты растворения проводится по уравнению (I.17). После расчета теплоты растворения и проверки результата у преподавателя студенту сообщается название соли. По известной формуле проводится расчет мольной теплоты растворения.

К защите лабораторной работы студенту необходимо рассчитать концентрацию соли в конечном состоянии системы, определить интегральную теплоту растворения 1 моль соли в 1000 г воды и, сопоставив полученные результаты со справочными данными (табл.31 - 33, стр.46 - 48 [1]), рассчитать ошибку опыта. Все результаты измерений и расчетов заносятся в таблицу.

2.2.2. Определение теплоты реакции нейтрализации

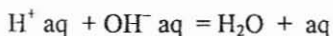
Рассмотрим еще один процесс – реакцию нейтрализации на примере взаимодействия разбавленных растворов сильной кислоты и сильного основания:



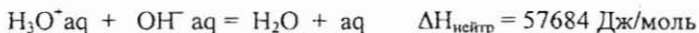
Оба компонента полностью диссоциированы в растворе, поэтому реакцию в ионной форме можно записать так:



при этом выделяется теплота $Q_p = \Delta H_{\text{нейтр}}$, которая отвечает реакции образования воды:



Т.к. в водных растворах свободный ион протона не существует, то реакцию образования воды следует рассматривать как взаимодействие между ионом гидроксония и ионом гидроксила, или:



Когда в реакции участвует слабая кислота, или слабое основание, или оба компонента относятся к слабым электролитам, то тепловой эффект реакции нейтрализации не будет отвечать, приведенному выше. Студентам предлагается самостоятельно рассмотреть реакцию нейтрализации с участием слабых электролитов и объяснить различия в значениях тепловых эффектов этих реакций.

Для определения теплоты нейтрализации необходимо сначала экспериментально найти теплоту растворения твердой щелочи в воде, а затем в растворе кислоты. Определение теплоты растворения щелочи в воде проводится точно так же, как описано в разд.2.2.1 для теплоты растворения соли. Растворитель - 300 мл дистиллированной воды. Гранулы щелочи должны занимать около 1/4 объема пробирки. Пишущий узел прибора перед началом записи изменений температуры системы устанавливается на 15 - 20 делений диаграммной бумаги, так как температура системы при растворении щелочи повышается

Определение теплоты растворения щелочи в кислоте проводится точно так же, с тем лишь отличием, что в качестве растворителя используется раствор, приготовленный из 250 мл дистиллированной воды и 50 мл 0,2 М соляной кислоты. Перед доведением до метки в колбу с дистиллированной водой добавляют 3-4 капли метилового оранжевого индикатора или фенолфталеина для контроля полноты последующей нейтрализации. Количество щелочи и место установки пишущего узла прибора такие же, как при растворении щелочи в воде.

Появление (в случае фенолфталеина) или изменение окраски индикатора после полного растворения щелочи в растворе кислоты указывает на то, что вся взятая кислота нейтрализована щелочью. Растворение щелочи в кислоте согласно закону Гесса может быть обобщенно представлено двухстадийным процессом: растворением щелочи в воде и последующей нейтрализацией кислоты щелочью в растворе. Алгебраическая сумма тепловых эффектов стадий равна тепловому эффекту процесса растворения щелочи в кислоте, определяемому экспериментально. Для нахождения теплоты нейтрализации взятого количества кислоты, необходимо из величины теплоты растворения щелочи в кислоте вычесть теплоту растворения той же навески щелочи в воде.

$$\Delta h_{\text{нейтр}} = (q_{p,k} - q_{p,v})m_{p,k}, \quad (I.18)$$

где $\Delta h_{\text{нейтр}}$ - удельная теплота нейтрализации взятого количества кислоты,

$q_{p,k}$ - удельная теплота растворения щелочи в кислоте,
 $q_{p,v}$ - удельная теплота растворения щелочи в воде,
 $m_{p,k}$ - навеска гранул щелочи, растворенная в кислоте.

Найденная величина может быть пересчитана на 1 моль кислоты по уравнению:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \frac{\Delta h_{\text{нейтр.}} \cdot 1000}{V(M)}, \quad (I.19)$$

где $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ - теплота нейтрализации 1 моля одноосновной сильной кислоты,

V - объем взятого в опыте раствора кислоты (50 мл),

(M) - концентрация этого раствора кислоты в моль/л (0,2 М).

Все расчеты проводятся с учетом знаков удельных теплот растворения щелочи в воде и кислоте.

Полученные в результате экспериментов данные заносятся в таблицу.

При защите лабораторной работы студенты должны уметь провести анализ источников ошибки при определении теплового эффекта реакции нейтрализации и объяснить отличие теплового эффекта этой реакции от теплоты образования воды, приведенного в справочнике (стр.77 [1])

2.2.3. Определение теплоты образования кристаллогидрата

Для определения теплоты образования кристаллогидрата проводятся определения теплот растворения безводной соли и ее кристаллогидрата

Запишите по стадиям процесс растворения веществ, начиная с реакции образования кристаллогидрата из безводной соли. Сравните исходные и конечные состояния. Вычислите теплоту образования кристаллогидрата, используя закон Гесса.

При проведении эксперимента безводная соль должна занимать около 1/4 объема пробирки, а кристаллогидрат - около 3/4. Запись изменений температуры системы при растворении безводной соли начинается с 15 - 20 делений диаграммной бумаги, а при растворении кристаллогидрата - с 75 - 80 делений. Результаты измерений также заносят в таблицу.

К защите работы рассчитайте: молярную концентрацию соли в каждом из конечных состояний, интегральные теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата, относительные погрешности их определения (см. справочник [1] табл.33 стр.48), теплоту образования кристаллогидрата по соответствующему уравнению реакции.

Результаты измерений в лабораторной работе «ТЕРМОХИМИЯ»

№ п/п	Название этапа работы	Взвешивание			Определение ($n_2 - n_1$) в мм или дел. бумаги			Теплота процесса		Погрешн. опыта %
		масса пробирки с в-вом	масса пустой пробирки	Масса навески в -ва, г	n_1 , мм	n_2 , мм	$n_2 - n_1$, мм	q , Дж/г	Q , кДж/моль	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	Определение постоянной калориметра									
2.	Определение теплоты растворения соли в воде									
3.	Определение теплоты растворения щелочи в воде									
4.	Определение теплоты растворения щелочи в кислоте									
5.	Определение теплоты растворения безводной соли в воде									
6.	Определение теплоты растворения кристаллогидрата в воде									

Сравнив полученные результаты с данными из справочника [1], необходимо, определить и объяснить источники погрешностей в каждой работе.

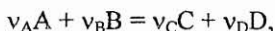
РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изучение химического равновесия основано на использовании закона действующих масс.

По закону действующих масс отношение произведения парциальных давлений (концентраций, молярных долей) продуктов реакции к произведению парциальных давлений (концентраций, молярных долей) исходных веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам веществ в уравнении реакции, в состоянии равновесия есть величина постоянная.

Математически закон действующих масс для реакции общего вида:



протекающей при постоянных давлении и температуре можно выразить формулой:

$$K_p^\circ = \frac{(p_C^*)^{\nu_C} \cdot (p_D^*)^{\nu_D}}{(p_A^*)^{\nu_A} \cdot (p_B^*)^{\nu_B}} \quad (\text{II.1})$$

Здесь p_i^* — относительное равновесное парциальное давление i -го участника реакции ($p_i^* = p_i^* / p^\circ$, p° — стандартное давление, равное 1 атм или 101325 Па);

K_p° — стандартная константа равновесия, согласно уравнению (II.1) являющаяся безразмерной величиной.

Закон действующих масс для реакций, протекающих в газовой фазе, может быть записан также в следующих формах:

$$K_p = \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}}, \quad K_c = \frac{[C]^{\nu_C} \cdot [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} \cdot [B]^{\nu_B}}, \quad K_x = \frac{(x_C^*)^{\nu_C} \cdot (x_D^*)^{\nu_D}}{(x_A^*)^{\nu_A} \cdot (x_B^*)^{\nu_B}}, \quad (\text{II.2})$$

где p_i^* — парциальное давление i -го вещества в состоянии равновесия;
 $[B_i]$ — равновесная молярная концентрация вещества B_i , моль/л;
 x_i^* — равновесная молярная доля i -го вещества.

Если K_p° и K_x являются безразмерными константами (x_i — безразмерная величина), то K_p и K_c — называются эмпирическими константами равновесия и имеют размерность:

$$K_p = (\text{давление})^{\Delta\nu} \text{ и } K_c = (\text{молярная концентрация})^{\Delta\nu},$$

где $\Delta\nu$ – алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов газообразных веществ – участников реакции (реагенты участвуют в суммировании со знаком "минус", продукты – со знаком "плюс").

Связь между различными константами равновесия можно найти, используя уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева: $pV = nRT$) и закон Дальтона ($p_i = p_{\text{общ}} \cdot x_i$):

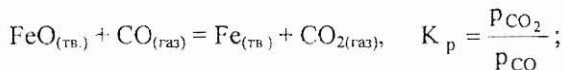
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = K_x p^{\Delta\nu}, \quad (\text{II.3})$$

где p – относительное общее давление в системе.

Так как K_p° не зависит от давления, то и K_p и K_c также не зависят от него, если система состоит из идеальных газов.

Поскольку концентрацию веществ обычно принято выражать в моль/л, а давление – в атмосферах, то в вышеприведенную формулу универсальную газовую постоянную следует подставлять в л·атм/(моль·К), а именно 0,082 л·атм/(моль·К).

Закон действующих масс может применяться и к системам с конденсированными фазами, т.е. к системам, в которых наряду с газообразными веществами участвуют твердые или жидкие вещества. Это или гетерогенные химические реакции, или фазовые переходы индивидуальных веществ. В этом случае в выражение для константы равновесия K_p входят относительные парциальные давления только газообразных веществ. Например, для реакции:



или для реакции:



Процесс растворения твердого вещества $B_{(\text{кр})} \rightleftharpoons B_{(\text{раств})}$ характеризуют концентрационной константой равновесия K_c , равной молярной концентрации этого вещества в насыщенном растворе: $K_c = [B]$.

Основным фактором, влияющим на значение константы равновесия химической реакции, является температура. Эта зависимость выражается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (\text{II.4})$$

Интегрирование этого уравнения при постоянном значении энтальпии реакции (что допустимо, если интервал температур невелик) приводит к выражению изобары Вант-Гоффа в интегральной форме:

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{II.5})$$

Данное соотношение позволяет определять стандартную теплоту ΔH° реакции по известным константам равновесия, найденным при разных температурах.

Это же уравнение может быть получено из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, описывающего фазовые переходы индивидуальных веществ при участии паровой фазы *жидк* \rightleftharpoons *пар* или *тв* \rightleftharpoons *пар*:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{tr} = \frac{\Delta_{tr} S^\circ}{\Delta_{tr} V}, \quad (\text{II.6})$$

где $\Delta_{tr} V$ – изменение объема системы при фазовом переходе;

$\Delta_{tr} S^\circ$ – стандартное изменение энтропии при фазовом переходе, которое можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_{tr} S^\circ = \frac{\Delta_{tr} H^\circ}{T_{tr}}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right], \quad (\text{II.7})$$

где $\Delta_{tr} H^\circ$ – стандартное изменение энтальпии при фазовом переходе,
 T_{tr} – температура фазового перехода.

Преобразование уравнения (II.6), при условии, что газ – идеальный, приводит к выражению (для испарения – символ v):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H^\circ}{RT^2}, \quad (\text{II.8})$$

$$\text{или } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{II.9})$$

При практическом использовании уравнения (II.9) давление можно выражать в любых единицах (Па, атм, мм рт. ст.), так как отношение давлений, входящих в это уравнение под знаком логарифма, – безразмерная величина.

Уравнение (II.8), также как и уравнение (II.4), может быть представлено в виде линейной зависимости:

$$\ln p = -\frac{\Delta_v H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (\text{II.10})$$

Графическая зависимость в координатах $\ln p - 1/T$ (или $\ln K_p - 1/T$) – выражается прямой линией (см. рис. II.1), Тогда $\text{tg} \alpha = -\frac{\Delta_v H^\circ}{R}$, где $R=8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

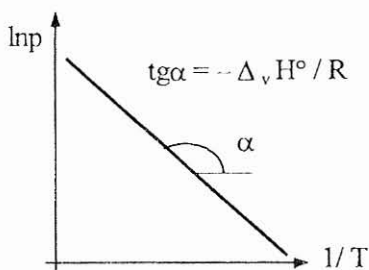


Рис. II.1. Графическое определение теплоты испарения жидкости

Таким образом, определив, зависимость температуры кипения жидкости от давления в системе и построив график в соответствующих координатах, можно найти стандартную теплоту испарения:

$$\Delta_v H^\circ = -R \operatorname{tg} \alpha, \text{ [Дж/моль]}. \quad (\text{II.11})$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Определение констант равновесия реакции комплексообразования

2.1.1. Общие положения

Многие металлы образуют в растворах комплексные частицы, прочность которых характеризуют константами образования комплексов. В случае образования моноядерного комплекса уравнение реакции комплексообразования имеет вид (заряды частиц опущены):



где M – ион металла – комплексообразователь,
 L – лиганд,
 n – координационное число (количество лигандов в комплексном ионе),
 ML_n – комплексная частица.

Константа равновесия (II.13), называемая общей константой образования комплекса и обозначаемая β_n , равна:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}, \quad (\text{II.13})$$

Общая константа образования комплекса является количественной мерой химической прочности комплекса, мерой склонности комплексообразователя и лигандов образовывать комплексные частицы.

Поскольку в растворе могут одновременно присутствовать комплексные частицы с различным количеством лигандов, важной характеристикой реакции комплексообразования является функция образования комплекса (символ \bar{n}), представляющая собой среднее число лигандов, связанных с одним комплексообразователем:

$$\bar{n} = \frac{C(L) - [L]}{C(M)}, \quad (\text{II.14})$$

где $C(L)$ и $C(M)$ – общие молярные концентрации лиганда и комплексообразователя в растворе соответственно; $[L]$ – равновесная молярная концентрация лиганда. Данные концентрации связаны уравнением материального баланса:

$$C(L)_L = [L] + \sum_{m=1}^n m \cdot [ML_m], \quad (\text{II.15})$$

В вышеприведенной формуле $[ML_m]$ – равновесные молярные концентрации комплексов с количеством лигандов m , изменяющимся от 1 до n .

По физическому смыслу функция образования комплекса – это среднее координационное число, изменяющееся от нуля, когда в растворе нет комплексообразования ($C(L) = [L]$), до максимального координационного числа n .

Определение общей константы образования малоустойчивых комплексов проводится графически по методу Бенга и Френча. После логарифмирования обеих частей уравнения (II.13) получим следующее выражение:

$$\ln \frac{[ML_n]}{[M]} = \ln \beta_n + n \cdot \ln [L], \quad (\text{II.16})$$

Последнее уравнение может быть представлено прямой в координатах $\ln \frac{[ML_n]}{[M]} - \ln [L]$. В этом случае отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен $\ln \beta_n$, что позволяет вычислить общую константу образования комплекса β_n .

В настоящей работе равновесие комплексообразования исследуют на примере реакции катиона кобальта (II) с тиоцианат-ионом в водно-ацетоновых растворах:



Комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ образуется в заметных количествах при большом избытке тиоцианат-ионов в растворе. Этот комплексный ион

окрашен в голубой цвет, поэтому для определения его концентрации можно использовать спектрофотометрию раствора. Спектрофотометрический метод анализа и исследования основан на избирательном поглощении излучения определенной длины волны раствором.

Для количественных измерений используют закон Бугёра – Ламберта – Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon \cdot \ell \cdot C, \quad (\text{II.17})$$

где I_0 – интенсивность падающего потока излучения;

I – интенсивность потока излучения, прошедшего через вещество;

D – оптическая плотность;

ε – молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см);

ℓ – толщина поглощающего слоя, см;

C – молярная концентрация, моль/л.

При $c = 1$ моль/л и $\ell = 1$ см $\varepsilon = D$, т.е. молярный коэффициент поглощения – это оптическая плотность раствора с концентрацией 1 моль/л, помещенного в кювету толщиной 1 см. Для водного раствора, содержащего ионы $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, при длине волны 620 нм молярный коэффициент поглощения ε составляет $1,9 \cdot 10^3$ л/(моль·см).

В практической работе измеряют оптические плотности растворов D_i , пропорциональные концентрациям комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, и оптическую плотность D_0 раствора, в котором весь металл связан в комплекс. При обработке опытных данных используют уравнение (II.16) в следующей форме:

$$\ln \frac{D_i}{D_0 - D_i} = \ln \beta_n + \bar{n} \cdot \ln[\text{SCN}^-], \quad (\text{II.18})$$

Для расчета общей константы образования комплекса следует построить график, откладывая $\ln \frac{D_i}{D_0 - D_i}$ по оси ординат и $\ln[\text{SCN}^-]$ – по оси абсцисс (см. рис. II.2).

Использование в выражении (II.18) функции образования комплекса \bar{n} вместо максимального координационного числа n обусловлено тем, что в растворе присутствуют комплексные ионы с различным числом лигандов SCN^- во внутренней координационной сфере металла-комплексобразователя. Поэтому тангенс угла наклона получаемой прямой будет несколько меньше максимального координационного числа n , вследствие чего отрезок, отсекаемый на оси ординат, будет меньше истинного значения β_n .

Константы образования комплекса $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ зависят от температуры, поэтому спектрофотометрические измерения проводят с использованием термостатированных кювет.

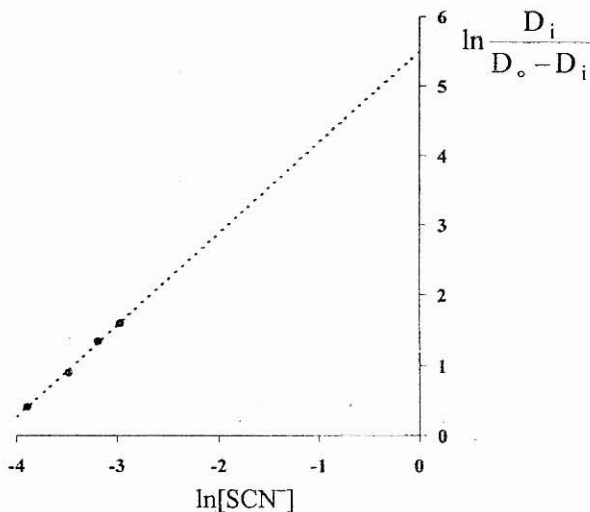


Рис. П.2. Графическое определение константы равновесия реакции комплексообразования

2.1.2. Цель работы:

- 1) Определение константы химического равновесия реакции комплексообразования в растворе.
- 2) Изучение зависимости ее от температуры (проверка уравнения изобары Вант-Гоффа).
- 3) Расчет термодинамических характеристик (ΔH° , ΔG° и ΔS°) реакции комплексообразования.

2.1.3. Порядок выполнения работы

Приготовление серии растворов

Исходные растворы – $\text{Co}(\text{SCN})_2$ с концентрацией кобальта 0,001 г/мл и KSCN с концентрацией 0,05 г/мл – необходимо получить у дежурного лаборанта. Серию рабочих растворов нужно приготовить студентами таким образом, чтобы концентрация комплексообразователя – иона кобальта во всех растворах оставалась неизменной, а количество лиганда было различным.

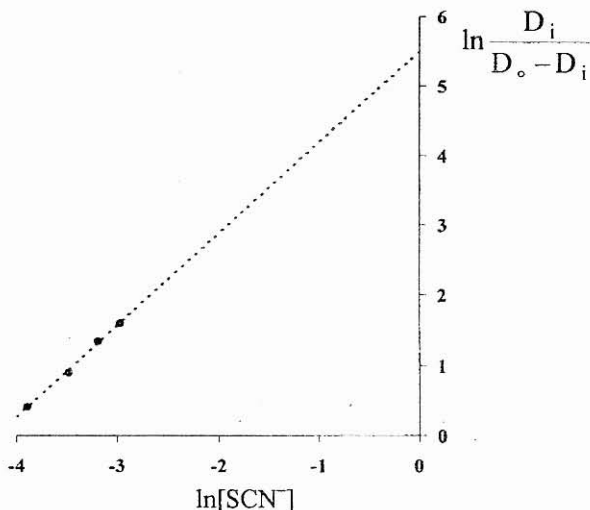


Рис. П.2. Графическое определение константы равновесия реакции комплексообразования

2.1.2. Цель работы:

- 1) Определение константы химического равновесия реакции комплексообразования в растворе.
- 2) Изучение зависимости ее от температуры (проверка уравнения изобары Вант-Гоффа).
- 3) Расчет термодинамических характеристик (ΔH° , ΔG° и ΔS°) реакции комплексообразования.

2.1.3. Порядок выполнения работы

Приготовление серии растворов

Исходные растворы – $\text{Co}(\text{SCN})_2$ с концентрацией кобальта 0,001 г/мл и KSCN с концентрацией 0,05 г/мл – необходимо получить у дежурного лаборанта. Серию рабочих растворов нужно приготовить студентами таким образом, чтобы концентрация комплексообразователя – иона кобальта во всех растворах оставалась неизменной, а количество лиганда было различным.

В одном из растворов концентрация лигандов должна быть достаточно большой для того, чтобы практически все ионы кобальта присутствовали в виде комплексных частиц $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Необходимые объемы исходных растворов комплексообразователя и лиганда, а также используемых растворителей приведены в таблице (II.1).

Заданные объемы растворов $\text{Co}(\text{SCN})_2$ и KSCN вносят пипеткой в мерные колбы вместимостью 25 мл, затем добавляют воду в таком количестве, чтобы суммарный объем составил 10 мл. Раствор доводят до метки ацетоном и перемешивают. Если необходимо, после перемешивания раствор снова доводят до метки ацетоном.

Образование комплексов легко заметить по появлению голубой окраски растворов, интенсивность которой возрастает по мере увеличения количества лиганда в растворе.

Таблица II.1

Состав растворов

№ раствора	Объемы исходных растворов и растворителей, мл			
	$\text{Co}(\text{SCN})_2$	KSCN	H_2O	CH_3COCH_3
1	2,00	1,00	7,0	15
2	2,00	1,50	6,5	15
3	2,00	2,00	6,0	15
4	2,00	2,50	5,5	15
5	2,00	8,0	0	15

Определение константы образования комплекса

Необходимые измерения оптической плотности проводят на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром. Раствором сравнения, по которому устанавливают нуль оптической плотности, служит дистиллированная вода. Кювету, в которой измеряют оптическую плотность раствора, следует предварительно ополоснуть исследуемым раствором.

Кюветы с чистым растворителем и исследуемым раствором помещают в термостатируемый кюветодержатель, в котором циркулирует вода, подаваемая из термостата. Постоянная температура устанавливается и поддерживается регулировочным контактным термометром. Измерения температуры в термостате осуществляют по контрольному термометру. Данные опыта записывают в таблицу (II.2).

Общую константу образования находят по зависимости $\ln\{D_i/(D_o - D_i)\} = f(\ln[\text{SCN}^-])$. При построении графика следует учитывать, что лиганд во всех опытах берется в избытке, поэтому частичное связывание

лиганда в комплекс практически не влияет на величину $[\text{SCN}]$. Концентрацию свободных тиоцианат-ионов в данной работе определяют по формуле:

$$[\text{SCN}] = [\text{KSCN}] = \frac{T(\text{KSCN}) \cdot V(\text{KSCN})}{M(\text{KSCN}) \cdot V_{\text{колбы}}},$$

где $T(\text{KSCN})$ – титр исходного раствора тиоцианата калия, г/л; $V(\text{KSCN})$ – объем раствора KSCN, мл; $M(\text{KSCN})$ – молярная масса KSCN, г/моль; $V_{\text{колбы}}$ – объем реакционной смеси, мл.

Таблица II.2

Результаты измерений

№ раствора	$V(\text{KSCN})$, мл	$[\text{SCN}]$, моль/л	$\ln[\text{SCN}]$	D_i	$D_0 - D_i$	$\frac{D_i}{D_0 - D_i}$	$\ln \frac{D_i}{D_0 - D_i}$	T, К
1	1,00							
2	1,50							
3	2,00							
4	2,50							
5	8,0	–	–	(D_0)	0	–	–	

Изучение зависимости константы образования комплекса от температуры

Измерение оптической плотности приготовленных растворов следует начинать при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$). При этом необходимо убедиться, что измеренное значение оптической плотности остается постоянным в течение 2-3 минут. Затем установить с помощью контактного термометра температуру на $5-10^\circ$ выше и дождаться постоянства температуры на контрольном термометре. Температура, при которой проводят измерения, не должна превышать 50°C . Значения β_n определяют при нескольких различных температурах.

Энтальпию реакции комплексообразования рассчитывают или по уравнению изобары Вант-Гоффа (II.5), в данном случае имеющему вид:

$$\ln \frac{\beta_n(T_2)}{\beta_n(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{II.19})$$

или по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln \beta_n - 1/T$, используя данные опытов, результаты которых заносят в таблицу (II.3).

Таблица II.3

**Зависимость общей константы образования
комплекса β_n от температуры**

t, °C	T, K	$10^3/T, K^{-1}$	$\ln\beta_n$

Изменение энергии Гиббса при образовании комплексного иона связано с общей константой образования комплекса и может быть рассчитано по уравнению:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta_n. \quad (\text{II.20})$$

Для расчета изменения энтропии при комплексообразовании можно воспользоваться уравнением для энергии Гиббса (одной из форм уравнения Гиббса – Гельмгольца):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (\text{II.21})$$

откуда
$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T. \quad (\text{II.22})$$

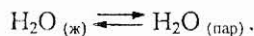
2.2. Влияние температуры на равновесие в системе жидкость-пар

2.2.1. Цель работы:

Изучение зависимости давления (или упругости – устаревший термин) насыщенного пара от температуры, проверка выполнимости уравнения Вант-Гоффа (II.5) (Клапейрона-Клаузиуса (II.8)) и определение термодинамических характеристик испарения жидкости ($\Delta_v H^\circ$, $\Delta_v S^\circ$).

2.2.2. Общие положения

Равновесие в системе "жидкость – пар" является частным случаем термодинамического равновесия, при котором одно и то же соединение находится в двух различных фазах:



Для равновесий $ж \rightleftharpoons п$ или $тв \rightleftharpoons п$ закон действующих масс записывается как для систем с конденсированной фазой $K_p = P_{H_2O(пар)}$ (см. теоретическую часть).

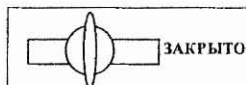
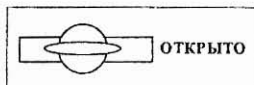
Экспериментальная часть работы заключается в определении зависимости температуры кипения жидкости от давления в системе $T_{кип} = f(p)$.

Измерение давления пара проводят статическим методом. Этот метод основан на измерении температуры кипения жидкости при фиксированном внешнем давлении. Измеряя внешнее давление над кипящей жидкостью, тем самым определяют и давление насыщенного пара при данной температуре, поскольку кипение - это испарение в условиях, когда внешнее давление равно давлению пара, равновесного с жидкостью. Внешним давлением в данном случае называют давление воздуха над жидкостью в системе, изолированной от атмосферы.

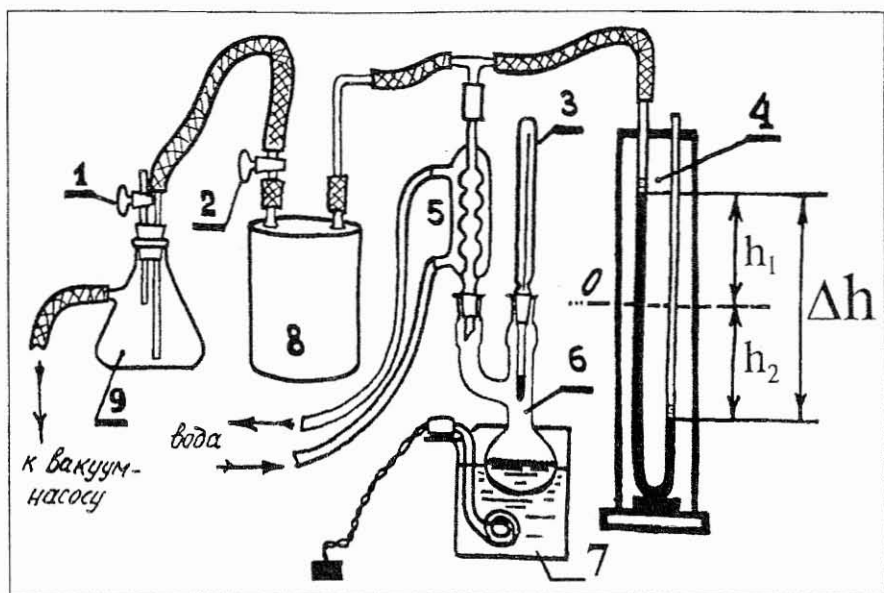
Лабораторная работа может выполняться на одной из двух установок, различающихся прибором для измерения давления в системе и способом нагрева. На установке №1 (рис. II.3) используется ртутный манометр 4 и водяная баня 7, на установке №2 (рис. II.4) – вакуумметр 4 и песчаная баня 8. Обе установки содержат круглодонную двугорлую колбу с исследуемой жидкостью 6, снабженную термометром 3 и обратным холодильником 5. Термометр установлен так, чтобы шарик ртути находился в парах над жидкостью. Холодильник посредством тройника соединен с прибором для измерения давления 4 и с вакуумным насосом. Между насосом и холодильником имеется предохранительная склянка, а на установке №1 еще и резервуар 8, который служит для поддержания постоянного давления в системе. Кран 1 соединяет систему с атмосферой, а кран 2 служит для изменения давления в системе.

2.2.3. Порядок работы на установке №1

1. В холодильник 5 пустить воду. Вода должна стекать в слив слабой струей.
2. Под колбу поставить водяную баню, налив в нее такое количество воды, чтобы ее уровень был выше уровня жидкости в колбе (см. рис. II.3).
3. Открыть кран 2, при этом кран 1 должен быть закрыт. Положения крана:



4. Включить вакуумный насос тумблером с меткой "НАСОС". Создать в системе разрежение около 500 мм рт.ст., т.е. в момент, когда показание верхней шкалы манометра достигнет величины 150-170 мм, перекрыть кран 2. После этого осторожно открыть кран 1, соединя прибор с атмосферой, и затем отключить насос.



- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. Кран, соединяющий систему с атмосферой; | 5. Обратный холодильник; |
| 2. Кран, с помощью которого изменяется давление в системе; | 6. Колба с исследуемой жидкостью; |
| 3. Термометр; | 7. Водяная баня; |
| 4. Ртутный манометр; | 8. Резервуар; |
| | 9. Предохранительная склянка. |

Рис.П.3. Схема установки №1

- Приступить к измерениям. Для этого баню 7 осторожно нагреть (включить тумблер "БАНЯ") до начала кипения исследуемой жидкости и до установления равновесия в системе. Критерий равновесия - постоянство температуры кипения ($t_{\text{кип}}$) при медленном, равномерном падении капель из обратного холодильника (1 капля в секунду). **Внимание! Смесь не перегревать!** Нагреватель обязательно следует выключить уже после появления первых капель, для уменьшения интенсивности кипения можно отставить баню.
- Отрегулировав интенсивность кипения, и, убедившись в постоянстве показаний термометра 3 в течение 1-2 минут, записать в таблицу значения $t_{\text{кип}}$ и показания манометра h_1 и h_2 (следует учитывать знак h_2 , например $h_2 < 0$).

7. Аккуратно открывая кран 2 (кран 1 - открыт), уменьшить разряжение в системе на 40-50 мм рт.ст. (на 20-25 мм по верхней шкале) и закрыть кран 2. Кипение жидкости в колбе при этом прекращается.
8. Снова нагреть баню до начала кипения и в указанном порядке п.5-7 произвести отсчеты давления и температуры. Снять 8-10 замеров (последний замер производится с открытыми кранами 1 и 2, т.е. при атмосферном давлении).
9. По окончании работы выключить нагрев бани, баню отставить и только после этого выключить охлаждение обратного холодильника (закрыть воду).
10. Давление пара исследуемой жидкости p при данной температуре определяют как разность между атмосферным давлением (p_a - определяют по барометру) и показаниям манометра. Результаты измерений сводят в таблицу II.4а:

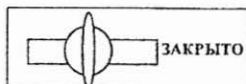
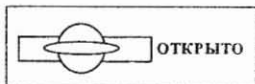
Таблица II.4а

Результаты измерений на установке №1

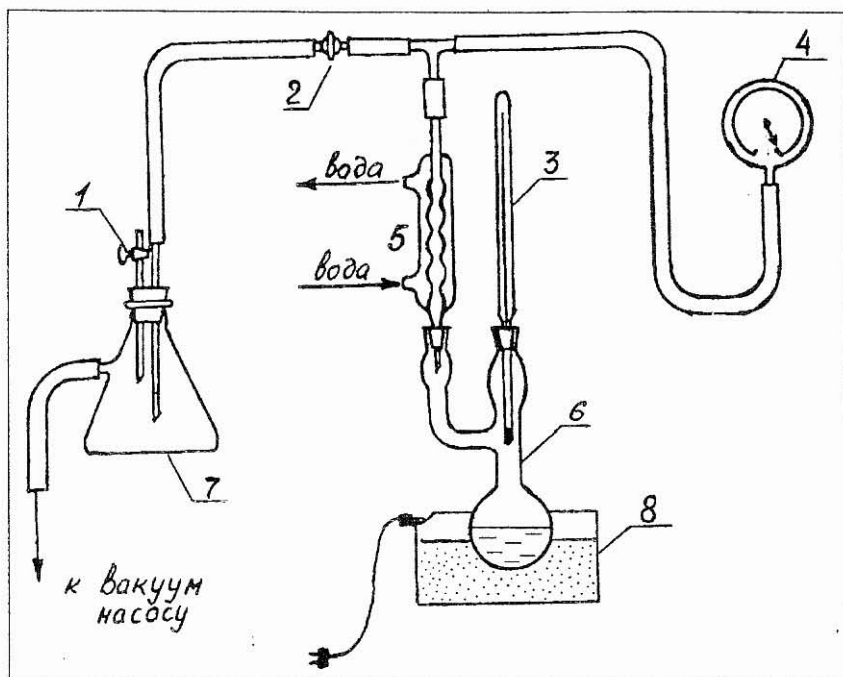
Температура кипения жидкости		$\frac{1}{T}$, K ⁻¹	Показания манометра			Давление насыщенного пара $p = p_a - \Delta h$, мм рт. ст.	lnp
t, °C	T, K		Верхний уровень ртути h ₁ , мм рт. ст.	Нижний уровень ртути h ₂ , мм рт. ст.	Разность уровней $\Delta h = h_1 - h_2$, мм рт. ст.		
...	

2.2.4. Порядок работы на установке №2

1. В холодильник 5 пустить воду. Вода должна стекать в слив слабой струей.
2. Включить электроплитку для нагрева песчаной бани 8 (тумблер "БАНЯ").
3. Открыть кран 2, при этом кран 1 должен быть закрыт. Положения крана:



4. Включить вакуумный насос тумблером с меткой "НАСОС". Создать в системе разряжение: в момент, когда показания по шкале вакуумметра составят 65-70 делений, закрыть кран 2 и выключить вакуумный насос. Медленно открыть кран 1 для сообщения с атмосферой.



- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. Кран, соединяющий систему с атмосферой; | 4. Вакуумметр |
| 2. Кран, с помощью которого изменяется давление в системе; | 5. Обратный холодильник; |
| 3. Термометр; | 6. Колба с исследуемой жидкостью; |
| | 7. Предохранительная склянка; |
| | 8. Песчаная баня. |

Рис. II.4. Схема установки №2

- Приступить к измерениям. Нагреть жидкость в колбе до начала кипения и, затем, до установления равновесия в системе. Критерий равновесия - постоянство температуры кипения ($t_{\text{кип}}$) при медленном, равномерном падении капель из обратного холодильника (1 капля в секунду). **Внимание! Смесь не перегревать!** Для уменьшения интенсивности кипения необходимо уменьшить нагрев (баню отставить, выключить нагрев).
- Убедившись в постоянстве показаний термометра 3 в течение 1-2 минут, записать в таблицу значения $t_{\text{кип}}$ и разряжения Δp по вакуумметру в делениях шкалы.

7. Аккуратно открывая кран 2 (кран 1 - открыт), уменьшить вакуум на 5-7 делений шкалы вакуумметра и закрыть кран 2. Кипение жидкости в колбе при этом прекращается.
8. Снова нагреть баню до начала кипения и в указанном порядке п.5-7 произвести отсчеты давления и температуры. Снять 10-12 замеров (последний замер производится с открытыми кранами 1 и 2 при атмосферном давлении).
9. По окончании работы выключить нагрев бани, баню отставить и только после этого выключить охлаждение обратного холодильника (закрыть воду).
10. Давление в системе рассчитывается по следующему уравнению:

$$p_i = 100 - \Delta p \text{ (делений шкалы).}$$

Результаты измерений сводятся в таблицу П.46:

Таблица П.46

Результаты измерений на установке №2

Температура кипения жидкости		1/T	Показания вакуумметра Δp (дел. шкалы)	Давление насыщенного пара p (дел. шкалы)	$\ln p$
t, °C	T, K				
...

2.2.5. Обработка экспериментальных данных

Для расчета энтальпии испарения строят график, откладывая на оси абсцисс $1/T$, а на оси ординат – $\ln p$. Проводят проверку выполнимости уравнения Клапейрона-Клаузиуса (П.8): если уравнение выполняется, то график должен получиться линейным (зависимость П.10). Проведя через нанесенные экспериментальные точки прямую (следует провести обработку по методу наименьших квадратов - МНК), находят тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс. При измерении длин катетов необходимо учитывать масштабы по осям координат. По величине $\operatorname{tg} \alpha$ можно найти энтальпию испарения $\Delta_v H^\circ$ - формула (П.11)

Энтальпию испарения жидкости, найденную экспериментально $\Delta_v H^\circ_{\text{эксп.}}$, следует сравнить с теоретическим значением, рассчитанным по справочным данным [1]: $\Delta_v H^\circ_{\text{справ.}} = \Delta_f H^\circ(\text{пар}) - \Delta_f H^\circ(\text{ж})$, и найти относительную погрешность эксперимента:

$$\varepsilon = \frac{|\Delta_{\nu}H^{\circ}_{\text{эксп.}} - \Delta_{\nu}H^{\circ}_{\text{справ.}}|}{\Delta_{\nu}H^{\circ}_{\text{справ.}}} \cdot 100\%. \quad (\text{II.23})$$

Энтальпию испарения жидкости находят по формуле (II.7), в которой энтальпия фазового перехода – найденная энтальпия испарения $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ} = \Delta_{\nu}H^{\circ}$, а температура фазового перехода – температура кипения исследуемой жидкости при атмосферном давлении.

Как и для энтальпии испарения, находят относительную погрешность экспериментального определения энтропии испарения исследуемой жидкости, по формуле аналогичной (II.23).

В конце работы следует сделать **выводы**, при необходимости изучив соответствующие лекции или разделы учебника: (достигнута ли цель работы?)

1. О выполнимости уравнения Клапейрона-Клаузиуса.
2. О значениях термодинамических характеристик (о чем говорят их абсолютные значения и чем объясняются их знаки?) и погрешностях их определения.
3. Сравнить термодинамические характеристики исследуемой жидкости со справочными характеристиками других жидкостей, например, ацетона и метанола, и если они отличаются, то объяснить причины этих различий. Сравнить энтропии испарения со значением, определяемым правилом Тротона.

2.3. Влияние температуры на растворимость твердого вещества

2.3.1. Цель работы:

Определение растворимости твердого вещества в воде, изучение влияния температуры на растворимость и расчет энтальпии растворения по уравнению Вант-Гоффа.

2.3.2. Общие положения

Между насыщенным раствором и твердой фазой устанавливается равновесие. Если вещество X в растворенном состоянии не диссоциирует (или почти не диссоциирует), то равновесие можно охарактеризовать схемой:



Закон действующих масс (II.2) в этом случае, выраженный через K_C , будет иметь вид: $K_C = C_{\text{р-ра}}$, т.к. твердое вещество по отношению к раствору

является конденсированной фазой и в явном виде в выражение K_C не входит. И тогда уравнение изобары Вант-Гоффа (II.5) принимает вид:

$$\ln \frac{C(X)_2}{C(X)_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{II.24})$$

где $C(X)_1$ – равновесная концентрация вещества X при температуре T_1 ,
 $C(X)_2$ – при T_2 ,
 ΔH° – стандартная энтальпия (теплота) растворения.

Так как в уравнение (II.24) входит отношение концентраций под знаком логарифма, то безразлично, в каких единицах выражать концентрацию вещества.

2.3.3. Порядок выполнения работы

Как следует из формулы (II.24), для расчета энтальпии растворения ΔH° надо знать концентрацию вещества X в насыщенных растворах при двух температурах.

Поэтому следует:

1. Приготовить два насыщенных раствора заданного преподавателем вещества при двух заданных преподавателем температурах.
2. Отобрать пробы и определить концентрацию растворенного вещества при одной и при другой температуре.
3. Повторно отобрать пробы и проверить находится ли каждая из двух систем (*насыщенный раствор – твердая фаза*) в состоянии равновесия.

Для эксперимента используются две установки, состоящие из термостатируемого сосуда с магнитной мешалкой. Термостатирующей жидкостью служит вода, поступающая в рубашку сосуда из ультратермостата. Необходимую температуру в ультратермостатах (обычно 25 и 35 °С) задают с помощью контактного термометра, а за постоянством температуры наблюдают по контрольному ртутному термометру.

1. В сосуд с термостатируемой рубашкой приливают мерным цилиндром указанное преподавателем количество дистиллированной воды (обычно 25 мл) и включают мешалку. Затем высыпают в сосуд исследуемое слабо диссоциирующее вещество (дигидрат щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), декагидрат тетрабората натрия ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) и т.д.). Масса вещества указывается преподавателем в граммах и отweighивается на технических весах (по объему она составляет 1-1,5 чайных ложки). Принципиально важно, чтобы вещество было взято в избытке и растворилось не полностью. Только при наличии твердой фазы можно гарантировать, что

раствор насыщенный. Для достижения равновесия необходимо обеспечить перемешивание в стаканах при постоянной температуре в течение 1,5-2 часов. Заданное значение температуры в ультратермостате и температура раствора могут не совпадать. Поэтому перед отбором проб температуру раствора в стакане измеряют переносным термометром, записывают в лабораторный журнал и используют в расчетах.

2. Перед отбором пробы перемешивание в стаканах прекращают, а после отбора - возобновляют. Пробу берут пипеткой на 5 мл и выливают в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу с пробкой. При отборе пробы нужно следить, чтобы в пипетку не попали кристаллики нерастворившегося вещества. Для этого на нижний конец пипетки присоединяют с помощью кусочка резинового шланга наконечник, состоящий из стеклянной трубочки с ватным тампоном. Перед выливанием пробы из пипетки следует снять с нее наконечник, закрыв пальцем верхний конец пипетки. Взвешивают колбу с раствором и по разности определяют массу раствора. Титрованием устанавливают содержание растворенного вещества в пробе (раствор шавелевой кислоты титруют щелочью, а тетрабората натрия – кислотой).

3. Через 15-20 минут надо взять новую пробу, чтобы убедиться, что концентрация раствора заметно не изменилась и, следовательно, достигнуто состояние равновесия в системе *раствор – твердая фаза* и раствор действительно насыщенный.

Результаты опытов сводят в таблицу П.5.

Таблица П.5

Результаты измерений

T, K	Масса пустой колбы, г	Масса колбы с раствором, г	Масса раствора m_p , г	V, мл	$m_{пр}$, г	Масса воды m_v , г	C, г на 100 г воды
...

Расчет растворимости проводят по формуле:

$$m_{пр} = V \cdot C \cdot M(f_{экр} X) / 1000, \quad (П.25)$$

где $m_{пр}$ – масса растворенного вещества в пробе, [г];

V – объем раствора, израсходованного на титрование, [мл];

C – концентрация раствора титранта C(HCl) или C(NaOH), [моль/л];

$M(f_{\text{эв}}X)$ – молярная масса эквивалента $M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ или $M(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

Для того чтобы иметь возможность сопоставить количества растворенного вещества при разных температурах, их необходимо пересчитать на одно и то же количество воды. Руководствуясь тем, что в справочниках принято выражать растворимость в граммах на 100 г воды, проводят пересчет по формуле:

$$C = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{в}}} \cdot 100, \quad (\text{II.26})$$

где C – концентрация растворенного вещества в граммах на 100 г воды, $m_{\text{в}}$ – масса воды в пробе, определяемая как разность между массой раствора и растворенного вещества $m_{\text{в}} = m_{\text{р}} - m_{\text{пр}}$.

Расчет энтальпии растворения проводят по формуле (II.24).

В конце работы следует сделать выводы, при необходимости изучив соответствующие лекции или разделы учебника:

1. Достигнута ли цель работы?
2. Как оценить влияние температуры на растворимость исследованного твердого вещества?
3. Объяснить знак энтальпии растворения исследованного твердого вещества и связать его с прочностью кристаллической решетки?

РАЗДЕЛ III. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Основные положения и правило фаз Гиббса

Гетерогенное или фазовое равновесие изучает условия равновесия и состояние гетерогенных систем. Основным законом, которому подчиняется поведение таких систем, является правило фаз Гиббса. Оно связывает между собой число степеней свободы (вариантность), число компонентов и число фаз.

Гетерогенной называется система, которая состоит из двух и более фаз.

Фазой называют однородную по физическим и химическим свойствам часть системы, отделенную от других ее частей поверхностью раздела.

Если в системе имеется несколько однородных частей, тождественных по физическим и химическим свойствам, то все они образуют одну фазу. Например, насыщенный раствор какой-либо соли является двухфазной системой, в которой одна фаза представляет собой раствор, а вторая - осадок, состоящий из множества кристаллов соли, но каждый из них обладает одними и теми же физическими и химическими свойствами, и все они представляют одну фазу.

Каждая фаза характеризуется своим уравнением состояния. Так, идеальная газовая система описывается уравнением Менделеева - Клапейрона, которое для одного моль газа имеет вид

$$PV = RT. \quad (III.1)$$

Реальная газовая система чаще всего хорошо описывается уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - B) = RT. \quad (III.2)$$

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля

$$P_i = P_i^0 x_i. \quad (III.3)$$

Компонентом или составляющим систему веществом, или составной частью системы называется индивидуальное вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее.

В правиле фаз Гиббса большое значение имеет понятие числа компонентов.

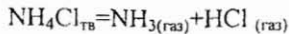
Число компонентов - это наименьшее число веществ, из которых может быть образована данная система со всеми фазами в равновесном состоянии.

Число компонентов (k) определяется как разность между числом всех веществ (b), составляющих систему, и числом уравнений, связывающих концентрации этих веществ. Следовательно, число компонентов может быть либо равным числу веществ, либо меньше его ($k \leq b$).

Рассмотрим примеры подсчета числа компонентов.

В системе, образованной водой и солью, число компонентов равно двум, так как соотношения обоих составляющих веществ можно изменять произвольно, но оба они необходимы для построения системы ($k=b$).

Рассмотрим систему, состоящую из газообразного аммиака, хлористого водорода и твердого хлористого аммония. В газовой фазе хлористого аммония практически нет, так как, возгоняясь, он нацело разлагается:



Состояние равновесия в этой системе можно описать с помощью закона действующих масс ($K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}}$), и поэтому число компонентов $3-1=2$, т.е. для построения двухфазной системы достаточно двух веществ, при этом можно выбрать любые два вещества, третье появится в результате диссоциации. Если же ввести условие, что $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$, то число компонентов уменьшится до единицы, так как два уравнения связывают концентрации составляющих систему веществ. Действительно, система, удовлетворяющая обоим уравнениям, получается из твердого NH_4Cl , т.е. обе фазы системы могут быть получены из одного компонента.

По числу компонентов системы разделяются на однокомпонентные, двухкомпонентные (двойные или бинарные), трехкомпонентные (тройные) и т.д.

Под числом степеней свободы или вариантностью подразумевают независимые параметры системы, находящейся в термодинамическом равновесии, которые могут принимать произвольные значения в определенном интервале, и при этом число фаз остается неизменным.

Другими словами, степенями свободы являются те параметры системы, которые играют роль независимых переменных, все остальные параметры будут их функциями. Число таких независимых параметров и будет числом степеней свободы или вариантностью системы.

Правило фаз Гиббса связывает все эти понятия. Если состояние системы характеризуется значением двух внешних параметров (например, давлением p и температурой T), числом компонентов k и числом фаз ϕ , то правило фаз примет вид:

$$V = k + 2 - \phi, \quad (\text{III.4})$$

где V - вариантность системы.

Если состояние системы определяется не двумя внешними параметрами, а большим числом, например, m , то правило фаз запишется следующим образом:

$$V = k + m - \phi. \quad (\text{III.5})$$

И, наоборот, если один из двух параметров, принимает постоянное значение (p или $T = \text{const}$), то мы получаем, так называемое, **условное** правило фаз, т.е. при условии постоянства одного из параметров:

$$V = k + 1 - \phi. \quad (\text{III.6})$$

Вариантность системы может принимать только целочисленные и положительные значения, включая ноль. По значению вариантности состояние системы определяется как при $V=0$ - невариантное

(нульвариантное), при $V=1$ - моновариантное (одновариантное) при $V=2$ - дивариантное (бивариантное) и т.д.

1.2. Химический потенциал и условия равновесия гетерогенных систем

Любую гетерогенную систему в целом можно считать закрытой системой, однако, каждую из фаз этой системы можно рассматривать как открытую по отношению к другим фазам этой же системы, так как между фазами может происходить обмен веществом. Между компонентами, находящимися в разных фазах, могут проходить и химические реакции. При любых видах взаимодействия между фазами все экстенсивные свойства изменяются с изменением массы вещества в фазе. Поскольку U , H , A , G и др. являются экстенсивными функциями, то при любых взаимодействиях компонентов происходит изменение и термодинамических функций, связанные с изменением масс компонентов в фазах. Таким образом, для открытых систем термодинамические функции становятся зависимыми не только от своих естественных переменных, но и еще от количества вещества (или масс) участвующих в системе компонентов:

$$\begin{aligned} U &= f(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \\ H &= f(S, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \\ A &= f(V, T, n_1, n_2, \dots, n_k) \\ G &= f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_k), \end{aligned} \quad (III.7)$$

где n_1, n_2, \dots, n_k - количество вещества каждого из компонентов системы.

Поскольку все эти функции являются функциями состояния, то для них можно записать выражение полного дифференциала (рассмотрим на примере энергии Гиббса):

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_k} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_k} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots} dn_k = \quad (III.8) \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i \end{aligned}$$

где $N = \sum_{i=1}^k n_i$, количество вещества всех участников системы,
 n_j - количество вещества всех компонентов, кроме i -го.

Студентам предлагается написать подобные уравнения для внутренней энергии, энтальпии и энергии Гельмгольца.

Частная производная любой термодинамической функции состояния по количеству вещества i -го компонента при постоянстве ее естественных переменных и количеству вещества всех остальных компонентов системы названа Гиббсом **химическим потенциалом данного компонента**:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (\text{III.9})$$

Химический потенциал μ - функция состояния системы и имеет определенное величину при данных значениях естественных переменных функции состояния и концентрации веществ, и значение величины его не зависит от того, через какую термодинамическую функцию оно вычислено. Однако, нет возможности измерить его величину, но понятие о химическом потенциале имеет важное теоретическое значение. С его помощью выводят многие законы и описывают состояния различных систем. Особое значение понятие о химическом потенциале приобретает при описании состояния равновесия в гетерогенных системах.

Поскольку мы чаще всего рассматриваем процессы, протекающие при $P, T = \text{const}$, то основной термодинамической функцией, описывающей поведение системы, является энергия Гиббса.

В этом случае химический потенциал есть приращение энергии Гиббса системы при введении в нее бесконечно малого количества данного компонента при постоянстве давления и температуры и количества вещества всех остальных компонентов.

Гетерогенная система находится в тепловом и механическом равновесии, если температура и давление во всех фазах одинаковы. Но даже при выполнении этих условий возможен переход вещества из фазы в фазу, что вызывает изменение концентраций веществ в фазах. Термодинамическое равновесие предполагает сохранение неизменными всех параметров, в том числе и концентраций. Следовательно, в системе не должно происходить перехода вещества из одной фазы в другую, а это возможно при равенстве химических потенциалов данного вещества во всех фазах. Поэтому условия равновесия для гетерогенной системы запишутся так:

$$\begin{aligned}
 T_i^I &= T_i^{II} = \dots = T_i^{\Phi} \\
 p_i^I &= p_i^{II} = \dots = p_i^{\Phi} , \\
 \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\Phi}
 \end{aligned}
 \tag{III.10}$$

где нижний индекс указывает номер компонента, а верхний - номер фазы, содержащей данный компонент.

1.3. Физико-химический анализ и диаграмма состояния

Исследование взаимодействия компонентов системы проводится с помощью методов физико-химического анализа. Термин физико-химический анализ введен Н.С. Курнаковым в 1913 г. и, по его определению, представляет раздел химии, который изучает зависимости между свойствами системы и ее составом. При исследовании систем, состоящих из двух и более химических веществ, главную роль играет зависимость свойств системы от состава. В настоящее время физико-химический анализ широко использует множество экспериментальных и теоретических методов исследования от определения температур кипения (плавления) смесей различного состава, самых современных спектральных методов, дающих возможность определять не только характер взаимодействия компонентов, но и устанавливать структуру образующихся в системе фаз до квантово-химических расчетов.

Известно, что на границах раздела фаз, составляющих гетерогенную систему, наблюдаются резкие скачкообразные изменения какого-либо свойства. Примером гетерогенной системы может служить смесь воды со льдом. На поверхности раздела между водой и льдом имеет место скачкообразное изменение свойств, таких как плотность, теплоемкость, структура фазы и др. Изучение свойств и изменения свойств различных фаз является целью физико-химического анализа. Результатом этих исследований является диаграмма состояния, построенная в координатах состав - свойство. Следовательно,

диаграмма - это графический образ системы, отражающий все виды взаимодействий компонентов системы и области существования различных равновесных фаз.

Построение диаграмм состояния системы проводится на основе экспериментальных данных, а вид диаграмм зависит от характера взаимодействия компонентов и практически не зависит от типа равновесия: жидкость - пар или твердое - жидкость. Рассмотрим некоторые типы диаграмм состояния для различных систем.

1.4. Равновесие жидкий раствор - пар в двухкомпонентных системах

1.4.1. Общие положения.

Растворами называют фазы переменного состава, т. е. это однородные смеси двух и более веществ, между которыми возникают физические и нередко химические взаимодействия.

Основными параметрами состояния раствора, наряду с давлением и температурой (или другими внешними параметрами), является состав раствора. Состав раствора или его концентрацию чаще всего выражают в молях растворенного вещества в литре раствора (молярная концентрация), в молях растворенного вещества в 1000 г растворителя (моляльная концентрация), в молярных долях или процентах. В термодинамике растворов чаще всего концентрации компонентов выражают через молярные доли.

Молярной долей данного компонента называют отношение количество его вещества к сумме количеств вещества всех компонентов раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (\text{III.11})$$

Рассмотрим двухкомпонентные (бинарные) растворы, образованные двумя жидкостями. По своим свойствам они очень разнообразны. Растворимость одного компонента в другом зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, давления, присутствия посторонних веществ. Существуют растворы с неограниченной растворимостью, ограниченной взаимной растворимостью и с практически полной нерастворимостью жидкостей друг в друге.

Рассмотрим растворы, образованные двумя жидкостями с неограниченной растворимостью. Над раствором устанавливается определенное давление насыщенного пара. Паровая фаза также содержит оба компонента. Диаграмма состояния такой системы должна быть построена в трехмерном пространстве. Однако построение пространственной диаграммы сопряжено с определенными трудностями. Большой практический интерес представляют плоские диаграммы, полученные как сечения трехмерной диаграммы при $p=\text{const}$ или $T=\text{const}$ (рис. III.1).

При построении плоской диаграммы состояния на оси ординат откладываются давление или температура (или какое-либо другое свойство), а на оси абсцисс - состав. Ось состава имеет ограниченную протяженность - от нуля до 100% (или от нуля до единицы, если состав выражается в молярных долях), это свойство оси состава подчеркивается построением у правого края

ее второй оси ординат с параметром p или T (рис. III.2). При этом над диаграммой указывается параметр, который сохраняет постоянное значение.

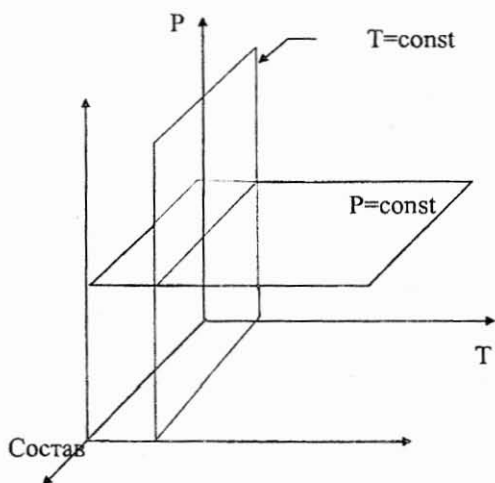


Рис. III.1. Система координат для построения пространственной диаграммы состояния с сечениями при определенных значениях параметров

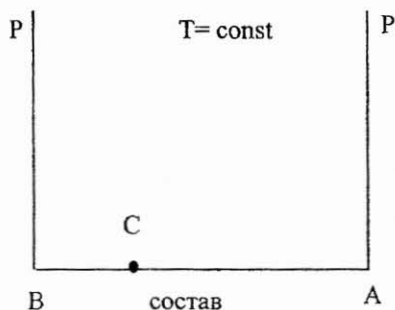


Рис. III.2. Система координат для построения плоской двухкомпонентной диаграммы с двумя осями ординат

Молярная доля компонента А максимальна у правой оси ($x_A = 1$) и убывает до нуля к левой, а молярная доля компонента В имеет максимальное значение у левой оси и убывает до нуля к правой. Любая точка на оси состава позволяет указать содержание обоих компонентов в смеси. В точке С смесь имеет состав: $x_A = 0,3$, $x_B = 0,7$.

При обсуждении систем, изображенных на плоскости, используется правило фаз, соответствующее формуле (III.6).

1.4.2. Идеальные растворы

В простейшем случае зависимость парциального давления пара компонента над раствором может быть выражена соотношением

$$p_i = p_i^0 x_i, \quad (\text{III.12})$$

где p_i - парциальное давление пара i -го компонента над раствором, p_i^0 - давление пара i -го компонента над чистым компонентом, x_i - молярная доля i -го компонента в растворе. Это соотношение, найденное Раулем в 1884 г., носит название закона Рауля. Для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В:

$$p_A = p_A^0 x_A, \quad p_B = p_B^0 x_B, \quad (\text{III.13})$$

Растворы, которые подчиняются закону Рауля, называются идеальными или совершенными.

В идеальных растворах силы взаимодействия между молекулами разных компонентов А - В равны силам, действующим между молекулами одного вида А - А и В - В, и данной молекуле совершенно безразлично, какие молекулы находятся в ее ближайшем окружении. Поэтому образование идеальных растворов из компонентов не сопровождается тепловым эффектом, т. е. $\Delta U=0$, и объем раствора равен сумме объемов отдельных компонентов:

$$V_{p-pa} = V_A + V_B \text{ и } \Delta V=0, \text{ следовательно } \Delta H = \Delta U + P\Delta V = 0.$$

Закон Рауля можно записать и в другом виде:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = x_B, \quad \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = x_A, \quad (\text{III.14})$$

Эти выражения показывают, что относительное понижение давления насыщенного пара данного компонента над бинарным раствором равно молярной доле второго компонента.

Из закона Рауля (III.13) следует, что давление пара над раствором является линейной функцией концентрации раствора. Эта зависимость может быть изображена графически (рис. III.3).

На оси абсцисс откладывается состав раствора, а на оси ординат - давление насыщенного пара. Точка p_A^0 отвечает давлению пара над чистым компонентом А, точка p_B^0 - давлению пара над чистым компонентом В. Прямая p_A^0 В выражает зависимость парциального давления пара компонента А от состава раствора. Линия p_B^0 А указывает парциальное давление пара

компонента В в зависимости от состава раствора. Изменение общего давления пара над раствором отображается прямой $p_A^0 p_B^0$.

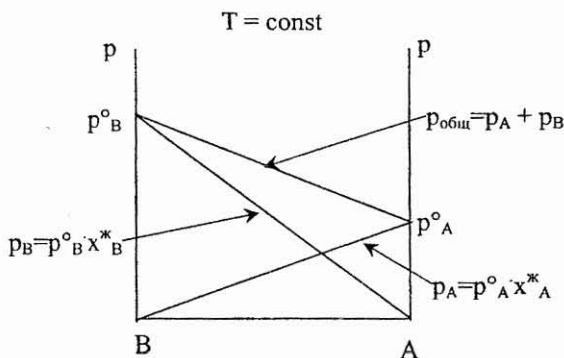


Рис. III.3.
Зависимость давления от состава раствора

Одним из основных свойств растворов является отличие состава раствора от состава равновесного с ним пара. Связь между составом раствора x_i и равновесного с ним пара y_i выражается уравнением:

$$y_A = \frac{ax_A}{1 + (1-a)x_A}, \quad (\text{III.15})$$

где $a = p_A^0 / p_B^0$. Из (III.15) следует, что только при $p_A^0 = p_B^0$ состав пара одинаков с составом жидкости.

Изучая диаграммы состояния бинарных растворов, Гиббс и Коновалов независимо друг от друга сформулировали два закона, которые справедливы для идеальных и неидеальных систем.

Первый закон Гиббса - Коновалова:

пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, богаче тем компонентом, прибавление которого повышает общее давление пара над системой при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

В соответствии с первым законом Гиббса - Коновалова диаграмма состояния идеальной системы будет иметь вид, представленный на рис. III.4.

Линии, характеризующие составы соответствующих фаз, делят диаграмму на три части. Под линией конденсации насыщенного пара p_B^0 и p_A^0 находится поле перегретого пара. Над линией кипения p_B^0 и p_A^0 - поле жидкости. Для этих полей правило фаз имеет вид: $V = 2 + 1 - 1 = 2$, т.е. однофазные поля отвечают дивариантным равновесиям. Это значит, что в пределах этих полей можно оба параметра - давление и состав - задавать произвольно до границ этих полей. Если повышать давление, двигаясь от

точки y , то первая капля жидкости появится при давлении p_1 , что соответствует точке m на линии $p_B^0 m p_A^0$, т.е. линия отвечает двухфазному состоянию. На линии $p_B^0 n p_A^0$ тоже сосуществуют две фазы - пар и жидкость. Правило фаз для этих случаев, $V = 2 + 1 - 2 = 1$, говорит о том, что система становится моновариантной, т.е. только один параметр можно задавать произвольно, а второй однозначно определяется заданным параметром. Если для точки m задано давление, то состав пара определен значением y , и наоборот. Между этими линиями располагается поле гетерогенного равновесия при $\phi = 2$, в каждой точке которого пар сосуществует с жидкостью. Для определения составов сосуществующих равновесных фаз через точку, лежащую в этой области, например, точку q , отвечающую смеси состава Q , необходимо провести ноду

Нода – линия, проходящая через любую фигуративную точку на диаграмме до границ поля, в котором эта точка расположена. При $T = \text{const}$ - это изобара, при $p = \text{const}$ - изотерма.

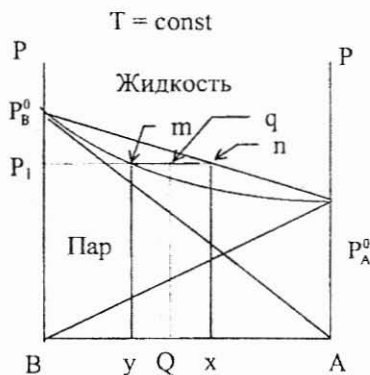


Рис. III.4.
Диаграмма состояния
бинарного идеального
раствора в координатах
давление - состав

Точки пересечения ноды с границами поля сосуществующих фаз укажут их составы. В нашем случае на рис. III.4 точка m определяет состав равновесного пара y , n - состав сосуществующей с ним жидкости x . Из приведенного примера видно, что состав равновесного пара обогащен по сравнению с жидкостью компонентом В, добавление которого к смеси повышает общее давление пара над системой, что соответствует первому закону Гиббса - Коновалова.

По диаграммам состояния можно определять не только составы, но и массы равновесных фаз, для этой цели используется правило рычага.

Отношение масс равновесных фаз равно отношению противолежащих отрезков, на которые выбранная в гетерогенной области точка делит ноду.

Из рассмотренного видно, что точка q , отвечающая смеси состава Q , делит ноду на две части: отрезок mq , противолежащий точке n , которая указывает состав жидкости x , и отрезок qn , противолежащий точке m , которая отвечает составу пара y . Если $g_{ж}$ - масса жидкости, а g_n - масса равновесного с ней пара, то $g_{см}$ - масса смеси состава Q , т.е. $g_{см} = g_{ж} + g_n$. Тогда можно записать

$$\frac{g_{ж}}{g_n} = \frac{mq}{qn}, \text{ или } \frac{g_{ж}}{g_{см} - g_{ж}} = \frac{mq}{mn - mq} = \frac{yQ}{Qx}. \quad (\text{III.16})$$

Полученное выражение дает возможность определять массы равновесных фаз, если известна масса исходной смеси.

При исследовании гетерогенных равновесий в качестве переменных чаще принимают температуру и состав, поэтому диаграмма, изображенная на рис. III.4, в координатах температура - состав при $p = \text{const}$, примет вид, показанный на рис. III.5.

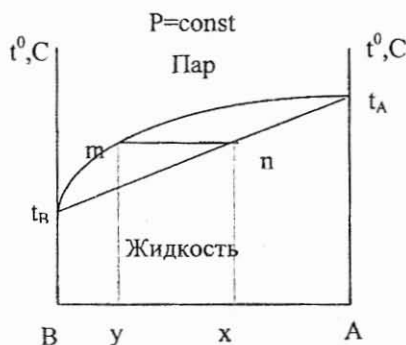


Рис. III.5. Диаграмма состояния бинарного идеального раствора в координатах температура-состав

Такую диаграмму можно построить, исходя из диаграммы, построенной в координатах давление - состав, если имеется несколько изотерм и учитывая, что температура кипения жидкости тем ниже, чем выше упругость ее пара над жидкостью. Точки t_A и t_B отвечают температурам кипения чистых жидкостей. На этой диаграмме прямая $t_B n t_A$ - линия кипения жидкости, ниже которой находится поле жидкости. Кривая $t_B m t_A$ отвечает температурам образования насыщенного пара, выше этой линии находится поле пара. Между этими линиями располагается поле гетерогенного равновесия, где сосуществуют пар и жидкость ($\varphi = 2$). Составы этих жидкостей и пара можно также определить, проведя ноду через любую точку, лежащую в этой области, до пересечения с линиями кипения жидкости (точка n) и насыщенного пара (точка m). Проекции этих точек на ось состава дадут составы жидкости x и пара y . Рассмотренная диаграмма отвечает идеальному раствору. Однако идеальные растворы встречаются крайне редко. Очень близки к идеальным

растворам системы: бензол - толуол, гексан - гептан, H_2O-D_2O . Большинство реальных растворов не подчиняются закону Рауля.

1.4.3. Неидеальные растворы

Отклонения от идеальности обусловлены наличием различных типов межмолекулярного взаимодействия, вызванного ван-дер-ваальсовыми силами, силами диполь-дипольного взаимодействия, образованием водородных связей и другими, которые приводят к ассоциации, диссоциации и сольватации. Все эти взаимодействия настолько переплетаются, что предугадать суммарный результат практически невозможно. Однако благодаря преобладанию одной из форм взаимодействия, можно провести классификацию растворов по типу отклонения от закона Рауля.

Если силы взаимодействия между одноименными молекулами меньше сил взаимодействия между разноименными молекулами, $F_{A-A}(F_{B-B}) < F_{A-B}$, то образование раствора происходит с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V < 0$). Поэтому теплота парообразования в этом случае оказывается больше, чем при образовании идеального раствора, а давление, следовательно, ниже (рис. III.6). В этом случае говорят об отрицательном отклонении от закона Рауля.

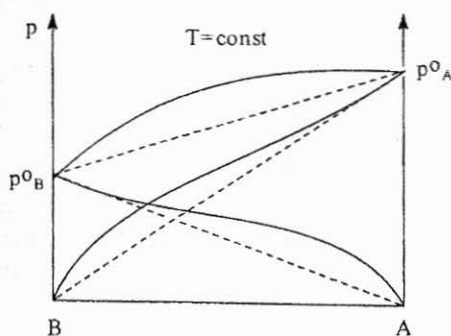


Рис. III.6. Зависимость давления пара неидеального раствора с отрицательным отклонением от закона Рауля (--- линии идеального раствора)

Если силы взаимодействия между одноименными молекулами больше сил взаимодействия между разноименными молекулами: $F_{A-A}(F_{B-B}) > F_{A-B}$ то процесс растворения протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и увеличением объема ($\Delta V > 0$). Это приводит к уменьшению теплоты парообразования, т.е. облегчает испарение, что приводит к увеличению давления пара над реальным раствором по сравнению с идеальным. В этом случае говорят о положительном отклонении от закона Рауля (рис. III.7).

И в случае отрицательного, и в случае положительного отклонения от закона Рауля диаграмма в координатах температура - состав будет сходна с диаграммой, изображенной на рис. III.5, за исключением того, что обе линии

(кипения жидкости и конденсации насыщенного пара) будут иметь криволинейный характер.

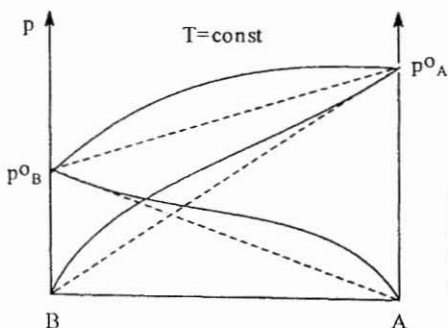


Рис III.7. Зависимость давления пара неидеального раствора с положительным отклонением от закона Рауля (--- линии идеального раствора)

Когда мы говорим о растворах, то подразумеваем, что он образован растворителем - веществом, которое присутствует в большем количестве, и растворенным веществом, присутствующем в меньшем количестве. В растворах, образованных двумя смешивающимися в любых соотношениях жидкостями, понятие растворителя и растворенного вещества при соизмеримых концентрациях становится относительным. Определенно о растворителе и растворенном веществе можно говорить в областях, прилегающих к чистым компонентам. Для растворенного вещества справедлив закон Генри, согласно которому:

$$p_i = k_i x_i . \quad (\text{III.17})$$

Давление пара данного компонента над раствором пропорционально количеству растворенного вещества.

Неидеальные растворы в широкой области концентраций компонентов не подчиняются законам Рауля и Генри. Однако в узких областях, прилегающих к чистым компонентам, закон Рауля выполняется для растворителя, а для растворенного вещества выполняется закон Генри

1.4.4. Азеотропные смеси, второй закон Гиббса - Коновалова

Иногда при отклонениях от закона Рауля на кривых давление - состав и температура - состав может появиться максимум или минимум в зависимости от того, положительные или отрицательные отклонения имеют растворы. В экстремальных точках кривая кипения жидкости обязательно соприкасается с кривой конденсации пара. Эта точка отвечает одинаковому составу равновесных жидкости и пара. Смеси, отвечающие экстремальным точкам, называются азеотропными, или нераздельно кипящими, или постоянно

кипящими, так как при кипячении таких смесей образуется пар того же состава, что и исходная жидкость.

Второй закон Гиббса - Коновалова относится к системам, образующим максимумы или минимумы на кривых общего давления (для диаграмм в координатах давление - состав) или температур кипения смесей (для диаграмм в координатах температура - состав):

экстремумы на кривых полного давления пара (или температур кипения) отвечают равновесию между раствором и насыщенным паром, при котором составы обеих фаз одинаковы, при этом максимум на кривой давления отвечает минимуму на кривой температуры и наоборот.

Образование азеотропа (рис. III.8) в системе определяется двумя факторами: 1 - соотношением давлений пара (или соответственно температур кипения) компонентов в чистом состоянии и 2 - степенью отклонения системы от идеальности.

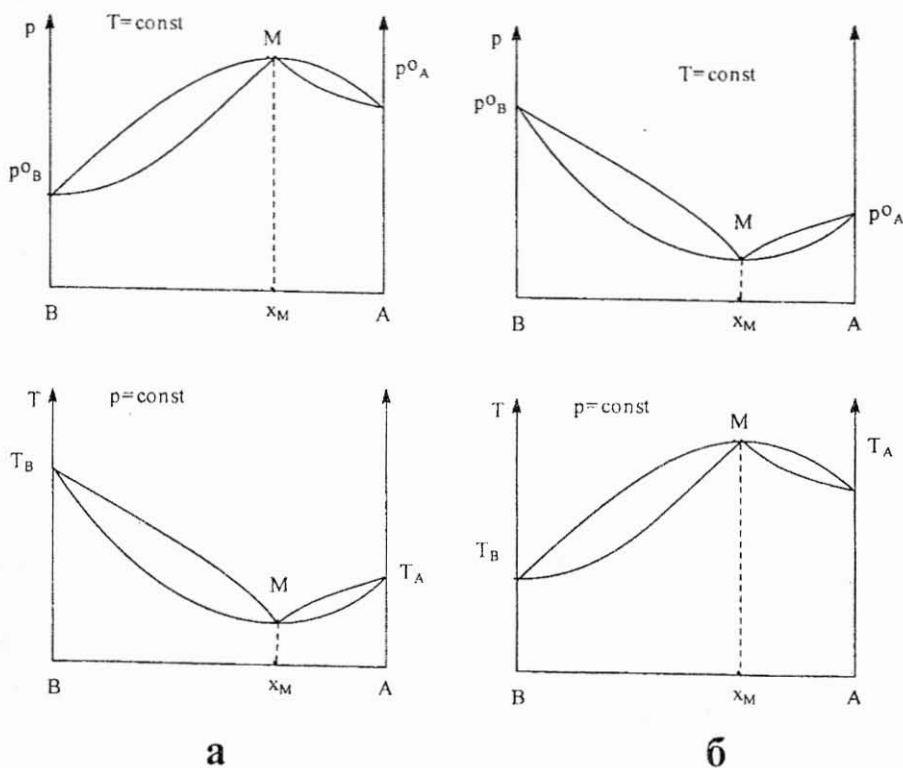


Рис. III.8 Диаграммы с образованием азеотропных смесей при отклонении от закона Рауля положительном (а) и отрицательном (б)

Если давление пара чистых компонентов системы мало отличаются друг от друга, то даже небольшое отклонение от идеальности может привести к образованию азеотропной точки. При больших различиях в давлении пара компонентов требуется уже большее отклонение от идеальности для появления азеотропной точки. В случае близких значений давлений пара компонентов азеотропная точка лежит обычно в области средних концентраций, а при больших различиях - азеотропная точка смещена в область высоких концентраций одного из компонентов.

Азеотропная смесь для данных компонентов (при p или $T = \text{const}$) однозначно определяется параметрами системы, что может быть подтверждено правилом фаз. В азеотропной точке имеются в равновесии две фазы - жидкость и пар, составы которых одинаковы $C_{ж} = C_{п}$, следовательно, появляется дополнительное уравнение, связывающее концентрации компонентов, которое должно быть учтено при подсчете числа степеней свободы системы, т.е. его следует вычесть. Тогда получим:

$V = (2 - 1) + 1 - 2 = 0$. Таким образом, система в азеотропной точке невариантна, а это значит, что ни давление, ни состав не могут быть выбраны произвольно.

Несмотря на то, что азеотропная смесь при заданных условиях имеет строго определенный состав, она не является химическим соединением компонентов, образующих систему. Состав азеотропной смеси можно изменять, если проводить построение системы с азеотропной точкой в координатах давление - состав при $T = \text{const}$, меняя значения температур, что равносильно построению нескольких сечений в трехмерной диаграмме (см. рис. III.1), При этом можно наблюдать, что положение азеотропной точки изменится и по координате "давление" и по координате "состав". Сказанное справедливо и для диаграмм, построенных в координатах температура состав при $p = \text{const}$, если менять давление.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Построение диаграмм кипения жидких бинарных смесей

Цель работы Изучение равновесия между жидкостью и паром двух неограниченно смешивающихся компонентов и построение на основе экспериментальных данных диаграммы состояния в координатах температура кипения - состав.

Порядок выполнения работы. Для построения диаграммы кипения в координатах температура кипения - состав необходимо знать составы равновесных фаз (жидкости и пара), температуры кипения растворов и

чистых веществ. Получив от преподавателя задание, прежде всего заполняют таблицу III.1.

Таблица III.1.

Основные свойства компонентов системы

Компонент	Название и химическая формула	Молярная масса M , г/моль	Плотность ρ , г/см ³	Температура кипения, t , °C	Показатель преломления η
A					
B					

Затем приступают к приготовлению бинарных растворов. В сухие конические колбочки с притертыми пробками наливают из бюреток исходные вещества (A и B) в объемах, заданных преподавателем. Готовят 4-6 смесей, общий объем каждой смеси составляет 20-25 мл. И проводят расчет молярных долей компонентов по уравнению (III.11). Данные расчетов вносят в таблицу III.2.

Таблица III.2

Расчет молярных долей компонентов в растворе

№	Объем компонента, мл		Кол-во веш-ва, моль		Молярная доля	
	A	B	n_A	n_B	x_A	x_B
1						
2						
...
6						

Для построения диаграммы кипения необходимо знать состав пара, равновесного с исходным раствором. Состав конденсата, отвечающего составу равновесного пара, определяют рефрактометрическим методом по зависимости показателя преломления смесей от состава раствора в изучаемой системе. Для установления этой зависимости проводят измерения показателя преломления исходных чистых компонентов и всех приготовленных растворов. Все измерения показателя преломления проводят по возможности быстро во избежание изменения состава раствора за счет испарения легколетучих веществ. Для каждой смеси делают 3-5 измерений. Причем перед измерением показателя преломления (независимо от того, берется та же смесь или новая) необходимо тщательно удалить с помощью фильтровальной бумаги с призмы рефрактометра предыдущую пробу и промыть призму эфиром. Результаты измерений заносят в табл. III.3. По полученным данным

строят график - на оси ординат откладывают показатель преломления, а на оси абсцисс - молярную долю. Для удобства работы с графиком масштаб выбирают таким образом, чтобы разность между показателями преломления чистых веществ занимала на графике не менее 6-7 см. Для оси состава наилучшим является масштаб $0,1x_1=1$ см. Пользуясь этим графиком, можно по показателю преломления сконденсированного пара определить его состав. Так как показатель преломления зависит от температуры, необходимо, чтобы в ходе измерений для всех проб температура раствора и конденсата была одинакова.

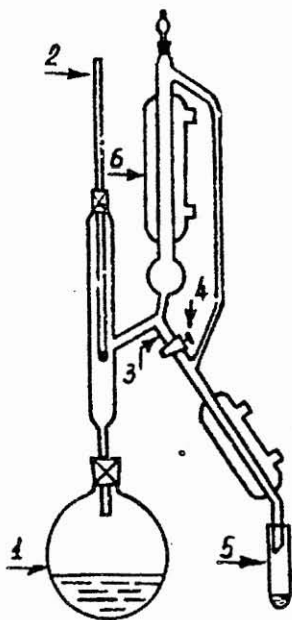


Рис.Ш.9. Прибор для определения температур кипения смесей органических

Точное определение температур кипения представляет значительные трудности, так как жидкость может перегреваться, а пар охлаждается. Для определения температур кипения используют аппараты разной конструкции. В данной работе используют прибор, изображенный на рис.Ш.9. В колбу для кипения 1 наливают 15-20 мл раствора. Во избежание перегрева раствора для обеспечения равномерного кипения в колбу помещают мелкие кусочки неглазурованного фарфора. Колбу присоединяют к прибору и устанавливают ее в колбонагреватель. В холодильник 6 пускают воду и начинают нагревать раствор.

После того как раствор закипит, и температура нагреваемой жидкости стабилизируется (по термометру 2), записывают ее значения ($t_{нач}$) и с помощью крана 4 отбирают семь-десять капель конденсата из "кармана" 3 в приемник-пробирку 5. Пробирку немедленно закрывают пробкой. Отобрав пробу конденсата, вновь кипятят смесь до

установления равновесия (2-3 мин) и снова записывают температуру ($t_{кон}$). Затем нагревание прекращают, колбу 1 после охлаждения отсоединяют от прибора, и содержимое выливают в колбу с остатком исходного раствора. Таким образом проводят кипячение всех приготовленных растворов. Перед каждым опытом кусочки фарфора заменяют, колбу и холодильник 6 продувают воздухом. Все результаты опытов заносят в таблицу Ш.3.

Результаты измерений

№ р-ра	Молярная доля комп А р- ра, x_A	Показатель преломления р-ра, $n_{р-ра}$	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$			Показатель преломления пара, $n_{пара}$	Молярная доля комп А пара, u_A
			$t_{нач}$	$t_{кон}$	$t_{ср}$		

По результатам измерений и расчетов строят два графика. Первый - зависимость показателя преломления от состава смеси. Второй строят в координатах температура кипения - состав, причем нижнюю кривую строят по температурам кипения до отбора пробы ($t_{нач}$) и по молярным долям компонентов в растворе, а верхнюю по средним температурам кипения ($t_{ср}$) и составу пара, который определяют по первому графику. Если $t_{нач}$ и $t_{кон}$ различаются не более, чем на 1°C , то можно обе линии диаграммы строить по начальной температуре. Для этого на изотерме, отвечающей $t_{нач}$ данного раствора, отмечают разными знаками (например, точками - пар, крестиками - раствор) составы равновесных фаз. Затем одноименные точки соединяют линиями, которые должны сойтись в точка, отвечающих температурам кипения чистых компонентов. При наличии в системе азеотропной смеси из графика определяют ее состав и температуру кипения.

По заданию преподавателя на полученной диаграмме состояния для разных точек, определяют составы равновесных фаз, количественное соотношение фаз, число степеней свободы, характер отклонения от идеальности.

РАЗДЕЛ IV. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

1.1. Основные положения

Гальванический элемент - это система, в которой осуществляется прямое превращение энергии химических реакций в электрическую. Гальванический элемент состоит из двух или более полуэлементов, каждый из которых представляет собой электрод с электронной проводимостью, погруженный в раствор электролита. Растворы электролитов двух полуэлементов обычно соединяют друг с другом электролитическим солевым

мостиком, который обеспечивает электрический контакт между растворами, но препятствует их взаимной диффузии. После соединения электродов металлическим проводником в цепи возникает электрический ток и может быть получена электрическая работа. Возникновение электрического тока связано в основном с протеканием химических реакций на границах соприкосновения электродов с соответствующими растворами электролитов.

Изучение гальванических процессов дает ценную информацию о состоянии и свойствах растворенных веществ, участвующих в электрохимических реакциях, и позволяет с помощью простых электрических измерений определить все термодинамические характеристики этих химических реакций.

1.2. Особенности растворов сильных электролитов

В гальванических элементах обычно используют растворы сильных электролитов. Поведение ионов в растворах сильных и слабых электролитов существенно различаются.

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы, концентрации ионов велики, электростатическое взаимодействие между ионами достаточно сильное, поэтому идеальные законы в таких случаях не применимы.

Чтобы сохранить простую форму термодинамических уравнений, описывающих свойства равновесных систем, Льюисом была введена новая функция, заменяющая концентрацию, названная активностью:

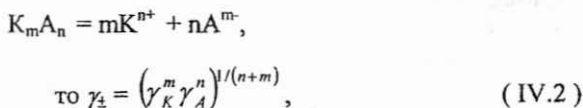
$$a = \gamma C, \quad (IV.1)$$

где a - активность ионов в растворе,
 γ - коэффициент активности ионов,
 C - концентрация ионов.

Коэффициент активности является мерой отклонения реальных систем от идеальных. Коэффициент активности «поправляет» концентрацию так, чтобы уравнения, полученные для идеальных систем, были справедливы и для реальных. В очень сильно разбавленных растворах взаимодействие между ионами незначительно и активность почти равна концентрации, а коэффициент активности стремится к единице.

Поскольку приготовить раствор, содержащий ионы только одного вида невозможно, то и определить активность и коэффициент активности отдельных ионов не представляется возможным. Поэтому вводятся понятия среднего коэффициента активности.

Если реакция диссоциации электролита проходит по уравнению:



где γ_{\pm} - средний коэффициент активности иона в растворе.

Зная средний коэффициент активности, можно рассчитать активность каждого иона:

$$a_K = \gamma_{\pm} c_K \quad a_A = \gamma_{\pm} c_A \quad (IV.3)$$

В случае, если $m = n$, выражения для среднего коэффициента активности, средней активности и средней концентрации примут вид:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_K \gamma_A} \quad a_{\pm} = \sqrt{a_K a_A} \quad c_{\pm} = \sqrt{c_K c_A} \quad (IV.4)$$

Для электролита типа KA, полностью диссоциированного,

$$c_K = c_A = c; \quad c_{\pm} = \sqrt{c^2} = c, \quad (IV.5)$$

т.е. средняя концентрация ионов совпадает с концентрацией электролита.

По теории Льюиса коэффициенты активности зависят от заряда иона и ионной силы раствора, но слабо зависят от природы иона. Это значит, что для различных ионов с одинаковыми зарядами при равной ионной силе раствора коэффициенты активности примерно одинаковы. Ионная сила раствора I характеризует суммарное воздействие электрических зарядов всех ионов на любой ион и равна полусумме произведений концентрации иона на квадрат его заряда для всех ионов, находящихся в растворе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (IV.6)$$

Например, для раствора $C(\text{BaCl}_2) = 0,1$ моль/л $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,1$, $C(\text{Cl}^{1-}) = 0,2$, $z_{\text{Ba}^{2+}} = 2$, $z_{\text{Cl}^{1-}} = 1$, поэтому

$$I = 1/2 (0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,3.$$

Теория сильных электролитов, развитая Дебаем и Хюккелем, приводит к следующему уравнению, связывающему коэффициент активности с ионной силой раствора (предельный закон Дебая-Хюккеля):

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \quad (IV.7)$$

где A - коэффициент, зависящий от свойств растворителя, для водных растворов $A = 0,509$ (л/моль)^{1/2},

γ_i , z_i - коэффициент активности и заряд данного иона.

К сожалению, закон выполняется для сильно разбавленных растворов, для которых $I \leq 0,005$.

Для определения коэффициентов активности можно также использовать опытную зависимость их от ионной силы раствора, приведенную в таблице IV.1

Зависимость коэффициента активности однозарядного иона от ионной силы раствора

Ионная сила	Коэффициент активности однозарядного иона
0,005	0,93
0,01	0,90
0,02	0,87
0,05	0,82
0,1	0,78
0,2	0,75

1.3. Термодинамика гальванических процессов.

При обратимом изотермическом процессе система может совершать полезную работу. Электрическая работа является одним из видов полезной работы, тогда при отсутствии других видов работы, можно записать

$$W_{\text{п}} = W_{\text{эл}} = -\Delta G = z F E, \quad (\text{IV.8})$$

где E - электродвижущая сила, В,

F - число Фарадея, 96500 К/моль

z - число электронов, отдаваемых или принимаемых каждым из электродов.

Уравнение будет выполняться при условии, что

1. Процесс должен являться термодинамически обратимым,
2. Процесс должен быть изотермическим.

Исходя из выражения для энергии Гиббса, это же уравнение может быть записано так:

$$W_{\text{пол}} = W_{\text{эл}} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S = zEF; \quad (\text{IV.9})$$

$$\text{или} \quad E = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta H}{zF} + \frac{T\Delta S}{zF} \quad (\text{IV.10})$$

Поскольку ΔH и ΔS слабо зависят от температуры, то последнее уравнение выражает линейную зависимость E от T

$$E = a + bT, \text{ где } a = -\frac{\Delta H}{zF}, \quad b = \frac{\Delta S}{zF} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{IV.11})$$

где $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ - температурный коэффициент ЭДС.

Используя уравнение изотермы химической реакции и уравнение Нернста для электродных потенциалов можно получить выражение для ЭДС гальванического элемента. Рассмотрим этот вывод на примере элемента Якоби-Даниэля.



В элементе протекает реакция $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Выражение для ЭДС можно представить в виде разности двух электродных потенциалов:

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} \quad (\text{IV.12})$$

или

$$E = \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = \\ = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (\text{IV.13})$$

Таким образом:

$$E = E_{\text{Cu}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}, \quad (\text{IV.14})$$

где E^0 – стандартная ЭДС элемента;

a_i – активности ионов в растворе.

1.4. Правила записи схемы электрохимической цепи и термодинамического уравнения ЭДС гальванического элемента

Любую электрохимическую систему записывают следующим образом: сначала указывают материал более отрицательного электрода (с меньшим значением стандартного электродного потенциала), затем примыкающий к нему раствор, далее раствор, контактирующий со вторым электродом, и, наконец, материал второго электрода, выполняющего роль положительного. При такой схеме записи электрод отделяется от раствора одной вертикальной чертой, а различные растворы - двумя вертикальными чертами в том случае, если диффузионный потенциал между ними полностью устранен, или штриховой линией, если он остается. Если электрод или раствор содержат несколько веществ, то их перечисляют, отделяя запятыми. Допустим, что имеется гальванический элемент, состоящий из медного и цинкового электродов. Чтобы правильно записать формулу гальванического элемента, необходимо по таблице стандартных электродных потенциалов определить, какой электрод имеет меньший стандартный потенциал. С него и надо начинать запись формулы элемента. Для электродов рассматриваемого элемента найдем в таблице IV.2:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$$

Таблица IV.2

Стандартные электродные потенциалы при 25°C

Электрод	Реакция на электроде	φ^0 , В
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + 1e = 1/2 \text{H}_2$	0
$\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + 1e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222*
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 1e = \text{Hg} + \text{Cl}^-$	0,268*
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,366
$\text{OH}^- \text{O}_2, \text{Pt}$	$1/4 \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} + 1e = \text{OH}^-$	0,401
$\text{I}^- \text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2e = 2 \text{I}^-$	0,536
$\text{H}^+ \text{xr}, \text{Pt}$	$1/2 \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}^+ + 1e = 1/2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,700
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + 1e = \text{Ag}$	0,799
$\text{Cl}^- \text{Cl}_2, \text{Pt}$	$1/2 \text{Cl}_2 + 1e = \text{Cl}^-$	1,360

Согласно правилу, принятом международной конвенцией, формулу такого гальванического элемента записывают следующим образом



если диффузионный потенциал устранен.

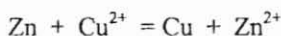
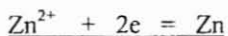
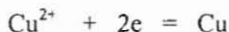
Для такого элемента ЭДС равна потенциалу правого электрода минус потенциал левого электрода.

Чтобы правильно написать реакцию в гальваническом элементе, нужно:

1) записать реакции, протекающие на электродах как процессы восстановления,

2) из реакции, протекающей на правом электроде, вычтешь реакцию, идущую на левом

Полученная таким образом реакция будет выражать химический процесс, протекающий в элементе.



Именно в таком направлении реакция будет протекать при проведении ее вне гальванического элемента, так как ЭДС получается положительной, и, следовательно, ΔG - отрицательна.

1.5. Электроды сравнения

Приведенные в таблице IV.2 значения стандартных электродных потенциалов определены по отношению к стандартному водородному электроду. Работать с ним не всегда удобно. Поэтому на практике обычно используют другие электроды сравнения. Электроды сравнения удобны тем, что имеют устойчивое значение электродного потенциала точно определенное по отношению к стандартному водородному электроду. Одним из наиболее широко применяемых электродов сравнения является хлорсеребряный электрод, обратимый относительно аниона:



на котором протекает реакция:

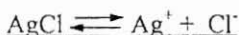
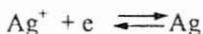


Уравнение для электродного потенциала (φ_{Ag}):

$$\varphi_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{AgCl}}^0 + 0,059 \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{IV.15})$$

Хлорсеребряный электрод устроен следующим образом: в стеклянный сосуд помещают раствор соляной кислоты и добавляют к нему несколько капель раствора AgNO_3 до появления на дне небольшого количества осадка AgCl . В полученный раствор погружают электрод в виде серебряной пластинки или проволоки.

Электродную реакцию можно записать так:



Принимая восстановление ионов серебра за первичный процесс, можно использовать для потенциала хлорсеребряного электрода и следующее выражение:

$$\varphi_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (\text{IV.16})$$

Поскольку AgCl трудно растворимая соль, то при наличии высокой и постоянной активности ионов хлора, активность ионов серебра будет определяться только произведением растворимости AgCl.

$$L_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}; \quad a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ПП}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{IV.17})$$

Таким образом, выражение для потенциала хлорсеребряного электрода принимает следующий вид:

$$\varphi_{\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ПП}}{a_{\text{Cl}^-}} = \left(\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{IV.18})$$

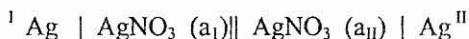
По форме это выражение для φ_{AgCl} аналогично записанному первоначально, и сравнение их показывает, что стандартные потенциалы серебряного и хлорсеребряного электродов взаимосвязаны:

$$\varphi_{\text{AgCl}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \text{ПП}_{\text{AgCl}} \quad (\text{IV.19})$$

Для определения потенциала φ_x какого-либо электрода составляют цепь из исследуемого и хлорсеребряного электродов и измеряют ЭДС.

1.6. Концентрационные гальванические элементы

Электродвижущая сила может быть получена не только в результате химической реакции, но и за счет разности концентрации ионов у электродов, составляющих гальванический элемент. Такие элементы называются **концентрационными**. Концентрационные элементы состоят из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы, содержащие одноименные ионы различной концентрации. Примером такого элемента является серебряный элемент, состоящий из двух серебряных электродов, помещенных в растворы азотнокислого серебра, имеющих различную активность ионов Ag^+ :



причем, a_I - активность ионов серебра в более разбавленном растворе,
 a_{II} - активность ионов серебра в более концентрированном растворе,
 т.е. $a_{II} > a_I$.

Потенциал первого электрода равен:

$$\varphi_{\text{Ag}}^{\text{I}} = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1, \quad (\text{IV.20})$$

потенциал второго:

$$\varphi_{\text{Ag}}^{\text{II}} = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{II}}. \quad (\text{IV.21})$$

Электродвижущая сила $E = E_{\text{II}} - E_{\text{I}}$ и, следовательно,

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{II}}}{a_1}. \quad (\text{IV.22}).$$

При замыкании цепи у первого электрода происходит растворение серебра и увеличение количества катионов Ag^+ в растворе, а на втором происходит их восстановление и выделение из раствора. В результате работы элемента активность a_1 ионов Ag^+ будет возрастать, а a_{II} – уменьшаться. В таком элементе идет процесс выравнивания концентраций. Если же присоединить внешний источник тока, ЭДС которого незначительно превышает ЭДС концентрационного элемента, процесс у электродов пойдет в обратном направлении и a_1 – будет уменьшаться, a_{II} – увеличиваться, т.е. этот процесс является обратимым. За счет такого обратимого процесса выравнивания активностей и возникает электродвижущая сила.

На границе соприкасающихся растворов возникает диффузионный потенциал, зависящий от различной подвижности катионов и анионов. Поэтому для точного определения величины ЭДС концентрационного элемента (как и в случае химического) применяют солевой мостик с раствором соли, катион и анион которой обладает близкой подвижностью – KCl или KNO_3 .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Изучение зависимости среднего коэффициента активности ионов от концентрации электролита

В работе измеряют активности ионов металлов – меди или цинка – в растворах их сульфатов. Найденные активности используют для вычисления коэффициентов активностей ионов меди или цинка. При одинаковых зарядах катиона и аниона их коэффициенты активностей примерно одинаковы и совпадают со средним значением коэффициента активности изучаемого элемента.

Исследуемый полуэлемент представляет собой медный или цинковый электрод, погруженный в раствор соответствующего сульфата.

Гальванический элемент составляют из исследуемого элемента и электрода сравнения - хлорсеребряного или каломельного

Исследуемый раствор сульфата меди или цинка с заданной преподавателем начальной концентрацией C_0 используют для приготовления пяти растворов более низкой концентрации. Рекомендуются следующие разбавления:

для $ZnSO_4$ - 25 мл исходного раствора и 25 мл воды;

для $CuSO_4$ - 40 мл исходного раствора и 25 мл воды.

Каждый из приготовленных растворов может быть использован для приготовления раствора еще более низкой концентрации путем разбавления водой в тех же пропорциях.

Металлические электроды должны быть подготовлены к работе. Поверхность металла очищают наждачной бумагой и промывают водой, затем на поверхности электрода осаждают электролитически свежий слой металла. Для этого исследуемый электрод опускают в стакан с соответствующим раствором, например, медный электрод - в раствор сульфата меди, и подключают его к отрицательному полюсу выпрямителя. Второй электрод из этого же металла подключают к положительному полюсу. Устанавливают силу тока в пределах 80-120 мА и пропускают ток в течение 1 минуты. Затем электрод промывают и проверяют его пригодность.

Для проверки составляют гальванический элемент из цинкового или медного электрода с раствором сульфата определенной концентрации в паре с электродом сравнения. При использовании хлорсеребряного электрода сравнения и растворов сульфатов меди и цинка с концентрацией, равной 1 моль/л, ЭДС должна иметь следующие значения: 0,1004 В при работе с медным электродом и 0,9999 В при работе с цинковым.

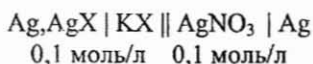
Используя приготовленные ранее растворы сульфатов разных концентраций и хлорсеребряный электрод сравнения, составляют гальванические элементы и измеряют значения ЭДС. Затем рассчитывают потенциалы исследуемого электрода φ_x при различных концентрациях электролита и активности ионов металла в растворе, используя при расчете табличные значения стандартных потенциалов медного или цинкового электрода. Измерение ЭДС для каждой концентрации электролита проводят несколько раз и используют средние арифметические значения для каждой концентрации раствора. Из найденных активностей вычисляют коэффициенты активности и строят график зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} . Результаты измерений и вычислений должны быть сведены в таблицу IV.3

Результаты измерений и расчетов

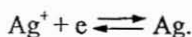
№ п/п	C, моль/л	E, В	φ_x , В	$\lg a_M^{2+}$	a_M^{2+}	γ_{\pm}	$\lg \gamma_{\pm}$	\sqrt{I}
1								
2								
...
6								

2.2. Определение произведения растворимости труднорастворимой соли в воде с помощью концентрационного элемента

Для определения произведения растворимости изучают растворы солей типа AgX ($X = Cl, Br, I$). В работе используют серебряный концентрационный элемент, состоящий из двух серебряных электродов, один из которых помещают в 0,1 М раствор хорошо растворимой соли серебра $AgNO_3$, а другой – в 0,1 М раствор KX , насыщенный AgX :



Солевым мостиком для уменьшения диффузионного потенциала служит насыщенный раствор KNO_3 . Каждый из двух электродов можно рассматривать как обратимый серебряный электрод, на котором протекает реакция:



Выражение для электродного потенциала каждого электрода:

$$\varphi_{Ag^+ / Ag} = \varphi_{Ag^+ / Ag}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+},$$

$$\text{где } 0,059 \lg = \frac{RT}{F} \ln \text{ при } T=298 \text{ К.}$$

Потенциал галогенид-серебряного электрода может быть выражен с учетом произведения растворимости соли AgX :

$$\varphi_{X^- | AgX, Ag} = \varphi_{Ag^+ | Ag}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+}; \quad a_{Ag^+} = \frac{ПП_{AgX}}{a_{X^-}},$$

$$\varphi_{X^- | AgX, Ag} = \varphi_{Ag^+ | Ag}^0 + 0,059 \lg \frac{ПП_{AgX}}{a_{X^-}} = \varphi_{X^- | AgX, Ag}^0 + 0,059 \lg \frac{1}{a_{X^-}},$$

$$\text{где } \varphi_{X^- | AgX, Ag}^0 = \varphi_{Ag^+ | Ag}^0 + 0,059 \lg ПП_{AgX}$$

Электродвижущая сила рассматриваемого концентрационного элемента равна:

$$E = 0,059 \lg \frac{a_1}{a_2},$$

где a_1 - активность ионов Ag^+ в растворе AgNO_3 ,

a_2 - активность ионов Ag^+ в растворе КХ, насыщенном AgX .

Средние коэффициенты активности для однозарядных ионов Ag^+ и NO_3^- в первом и втором растворах находят по табл. IV.1, по рассчитанной ионной силе раствора. Затем, используя концентрацию первого раствора, находят активность ионов серебра a_1 . Активность ионов серебра a_2 в растворе вычисляют используя a_1 и опытное значение ЭДС. Для расчета произведения растворимости L_{AgX} используют найденную активность ионов серебра в исследуемом растворе и активность ионов X^- , вычисленную из концентрации КХ и коэффициента активности этого раствора.

Если соль AgX растворена в чистой воде, то ввиду отсутствия других электролитов выполняется равенство $a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{X}^-}$. Вследствие того, что AgX является труднорастворимой солью, концентрации ионов в растворе очень малы, и можно считать, что в этих условиях коэффициенты активности равны единице, а поэтому

$$a_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}^+} = C, \quad a_{\text{X}^-} = C_{\text{X}^-} = C, \quad PP_{\text{AgX}} = C^2$$

где C - концентрация растворенной соли.

Растворимость S соли в чистой воде равна концентрации каждого из ионов:

$$S = C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{X}^-} = \sqrt{PP_{\text{AgX}}}. \quad (\text{IV.23})$$

Порядок выполнения работы

Собрать гальванический элемент из двух серебряных электродов, опущенных в растворы AgNO_3 и AgX . Для уменьшения диффузионного потенциала между электродами вставить солевой мостик - стаканчик с насыщенным раствором KNO_3 .

Измерить ЭДС и результаты записать в таблицу IV.4

Таблица IV.4

Определение произведения растворимости трудно растворимой соли

№ п/п	E, В	$\lg a_1/a_2$	a_1/a_2	a_2	Пр	S, моль/л

2.3. Определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в гальваническом элементе

Термодинамические характеристики химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, ΔH , ΔG , ΔS , можно получить, изучая зависимость ЭДС от температуры. Для этого воспользуемся уравнениями:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -zFE, \\ \Delta S &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \\ \Delta H &= \Delta G + T\Delta S\end{aligned}\quad (IV.24)$$

Температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ можно определить, измеряя ЭДС элемента при разных температурах.

Порядок выполнения работы

Для составления гальванического элемента могут быть использованы любые электроды, например цинковый, хлорсеребряный, окислительно-восстановительный железный электрод и другие. Каждый из элементов оформлен в виде U-образной трубки с краном в нижней ее части, разделяющим два полуэлемента. Закрепленную в штативе трубку с соответствующими растворами электролитов погружают в термостат. Студент должен у преподавателя узнать, какие электроды составляют полученный элемент. В лабораторном журнале следует записать реакции, протекающие на электродах и в элементе и выражение для ЭДС элемента.

Первое измерение ЭДС проводят при температуре, близкой к комнатной, после выдерживания элемента в термостате в течение 10 мин. Измерения повторяют через 3-5 мин. для установления постоянных значений ЭДС. Затем проводят описанным способом еще 5-6 измерений ЭДС при других температурах в пределах от комнатной до 40-50 °С, поднимая каждый раз температуру термостата на 3-5°. По окончании измерений нужно с помощью дежурного лаборанта охладить воду в термостате до комнатной температуры.

По экспериментальным значениям ЭДС строят график зависимости ЭДС от температуры и определяют значение производной

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \cong \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

Полученное значение температурного коэффициента, найденное не по стандартным значениям ЭДС, не может служить непосредственно для расчета

стандартных термодинамических характеристик химической реакции, протекающей в гальваническом элементе. Для нахождения ΔS° , ΔG° и ΔH° необходимо провести дополнительную обработку экспериментальных данных.

1) По графику $E = f(T)$ вычислить $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ и значение E при 298 К (25 $^\circ$ С).

2) Найти в таблице IV.2 стандартные потенциалы двух электродов, составляющих исследуемый элемент, и вычислить стандартное значение ЭДС:

$$E^0 = \varphi_2^0 - \varphi_1^0$$

3) Вычислить из уравнения для ЭДС элемента значение члена, содержащего активности ионов в исследуемых растворах. Для небольшого интервала температур, который используется в данной работе, можно считать, что активности не зависят от температуры. Поэтому уравнение

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \Pi_a,$$

где Π_a произведение активностей ионов в элементе, выражает линейную зависимость:

$$E = E^0 + bT,$$

$$\text{где } b = \frac{R}{zF} \ln \Pi_a.$$

Зная E и E^0 при 298 К, можно найти значение b .

4) Используя значение b и найденное из графика $E=f(T)$ значение $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, найти $\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p$. Для этого можно использовать следующие соотношения:

$$E = E^0 + bT,$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p + b, \quad \left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - b$$

5) Используя $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ и E^0 при 25 $^\circ$ С, рассчитать значения ΔS° , ΔG° , ΔH° .

6) Сделать выводы относительно источников электрической работы данного элемента и обосновать с точки зрения статистической термодинамики ~~знак~~ ΔS° , для реакции, протекающей в гальваническом элементе.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.
2. Физическая химия. В 2 кн. / Под ред. К.С. Краснова – 3 изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001.
3. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
4. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
5. Лекции по разделу «химическая термодинамика».

ОГЛАВЛЕНИЕ

РАЗДЕЛ I. ТЕРМОХИМИЯ.....	3
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	3
1.1. Основные понятия.....	3
1.2. Первый закон термодинамики и закон Гесса.....	4
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	7
2.1. Общие положения.....	7
2.1.1. Калориметрия.....	7
2.1.2. Порядок работы с калориметром.....	9
2.1.3. Определение постоянной калориметра.....	11
2.1.4. Обработка результатов калориметрических измерений и проведение расчетов.....	12
2.2. Выполнение лабораторных работ.....	14
2.2.1. Определение теплоты растворения соли в воде.....	14
2.2.2. Определение теплоты реакции нейтрализации.....	15
2.2.3. Определение теплоты образования кристаллогидрата.....	17
РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	19
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	19
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	22
2.1. Определение констант равновесия реакции комплексообразования.....	22
2.1.1. Общие положения.....	22
2.1.2. Цель работы:.....	25
2.1.3. Порядок выполнения работы.....	25
2.2. Влияние температуры на равновесие в системе жидкость-пар.....	28
2.2.1. Цель работы:.....	28
2.2.2. Общие положения.....	28
2.2.3. Порядок работы на установке №1.....	29
2.2.4. Порядок работы на установке №2.....	31
2.2.5. Обработка экспериментальных данных.....	33
2.3. Влияние температуры на растворимость твердого вещества.....	34
2.3.1. Цель работы:.....	34
2.3.2. Общие положения.....	34
2.3.3. Порядок выполнения работы.....	35

РАЗДЕЛ III. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	37
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	37
1.1. Основные положения и правило фаз Гиббса.....	37
1.2. Химический потенциал и условия равновесия гетерогенных систем.....	40
1.3. Физико-химический анализ и диаграмма состояния.....	42
1.4. Равновесие жидкий раствор - пар в двухкомпонентных системах.....	43
1.4.1. Общие положения.....	43
1.4.2. Идеальные растворы.....	45
1.4.3. Неидеальные растворы.....	49
1.4.4. Азеотропные смеси, второй закон Гиббса - Коновалова.....	50
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1. Построение диаграмм кипения жидких бинарных смесей.....	52
РАЗДЕЛ IV. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	55
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	55
1.1. Основные положения.....	55
1.2. Особенности растворов сильных электролитов.....	56
1.3. Термодинамика гальванических процессов.....	58
1.4. Правила записи схемы электрохимической цепи и термодинамического уравнения ЭДС гальванического элемента.....	59
1.5. Электроды сравнения.....	61
1.6. Концентрационные гальванические элементы.....	62
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	63
2.1. Изучение зависимости среднего коэффициента активности ионов от концентрации электролита.....	63
2.2. Определение произведения растворимости труднорастворимой соли в воде с помощью концентрационного элемента.....	65
2.3. Определение термодинамических характеристик реакции, протекающей в гальваническом элементе.....	67
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	69
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	70

Лабораторный практикум.

Беляев Борис Александрович,
Зобнина Аэлита Николаевна,
Минина Наталия Евгеньевна,
Ткаченко Олег Юрьевич.

Лабораторный практикум по химической термодинамике. Под
общей редакцией проф. Белова А.П.

Техническое редактирование, верстка, оригинал-макет Ткаченко О.Ю.

Сдано в печать 04.07.02. Формат 60x90/16

Бум. офсетн. Отпечатано на резографе.

Уч. изд. листов _____

Тираж 200

Заказ N 159

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова