

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
“УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ”

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

К ЛАБОРАТОРНОМУ ПРАКТИКУМУ ДЛЯ ИНОСТРАННЫХ
СТУДЕНТОВ-БАКАЛАВРОВ НАПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВКИ

6.051301 – «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ».

ДИСЦИПЛИНА «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ».

РАЗДЕЛЫ «ТЕРМОДИНАМИКА», «ХИМИЧЕСКИЕ И
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ», «РАСТВОРЫ», «ПОВЕРХНОСТНЫЕ
ЯВЛЕНИЯ»

Утверждено на заседании
кафедры физической химии.
Протокол № 4 от 04.12.14.

Методические указания к лабораторному практикуму для иностранных студентов-бакалавров направления подготовки 6.051301 – «Химическая технология». Дисциплина «Физическая химия». Разделы «Термодинамика», «Химические и фазовые равновесия», «Растворы», «Поверхностные явления» / Сост.: Д.В. Гиренко, О.И. Касьян, Б.В. Мурашевич. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2015. – 47 с.

Составители: Д.В. Гиренко, канд. хим. наук
О.И. Касьян, канд. хим. наук
Б.В. Мурашевич, канд. хим. наук

Ответственный за выпуск А.Б. Величенко, доктор химических наук

Учебное издание

Методические указания к лабораторному практикуму для иностранных студентов-бакалавров направления подготовки 6.051301 – «Химическая технология». Дисциплина «Физическая химия». Разделы «Термодинамика», «Химические и фазовые равновесия», «Растворы», «Поверхностные явления»

Составители: ГИРЕНКО Дмитрий Вадимович
КАСЬЯН Ольга Ивановна
МУРАШЕВИЧ Богдан Валериевич

Редактор Л.М. Тонкошкур
Корректор Л.Я. Гоцуцова

Подписано к печати 25.12.14. Формат 60×84 1/16. Бумага ксерокс. Печать ризограф. Услов.-печ. лист. 2,09. Учет.-изд. лист. 2,14. Тираж 100 экз. Зак. № 65. Свидетельство ДК № 303 от 27.12.2000.

ГВУЗ УГХТУ, 49005, г. Днепропетровск-5, просп. Гагарина, 8.

Издательско-полиграфический комплекс ИнКомЦентра

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ	5
1.1. Общие положения калориметрии.....	5
1.2. Работа с простейшим калориметрическим прибором.....	6
1.3. Работа с электронным калориметром	9
Лабораторная работа № 1. Определение интегральной теплоты растворения и теплоты гидратообразования соли	10
Лабораторная работа № 2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильных и слабых кислот.....	15
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	19
Лабораторная работа № 3. Определение константы равновесия реакции взаимодействия FeCl_3 и KI	19
Лабораторная работа № 4. Определение теплоты диссоциации слабого электролита	23
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	26
Лабораторная работа № 5. Определение теплоты парообразования воды	27
Лабораторная работа № 6. Криоскопия	32
Лабораторная работа № 7. Изучение взаимной растворимости в двухкомпонентной системе.....	35
Лабораторная работа № 8. Термический анализ.....	38
Лабораторная работа № 9. Изучение адсорбции на границе раствор-воздух.....	41
Литература	44
Приложение 1. Пример оформления лабораторной работы.....	45

ВВЕДЕНИЕ

Предмет учебной дисциплины “Физическая химия” состоит в установлении взаимосвязи химических и физических явлений в различных системах. Современная физическая химия является фундаментом химической технологии и предоставляет количественный аппарат для моделирования и расчетов химических процессов различного профиля с целью усовершенствования технологических схем, внедрения новых технологий, конструкционных материалов и реагентов. Основной задачей физической химии является теоретический выбор оптимальных параметров для проведения технологических процессов. Изучение физической химии – одна из важнейших составляющих теоретической и практической подготовки современного инженера-химика.

Освоение физической химии на уровне самостоятельного применения требует от студента не только качественной теоретической подготовки, но и скрупулезной экспериментальной работы. В процессе выполнения лабораторного практикума по химической термодинамике студент знакомится с основными экспериментальными методами определения термодинамических величин, исследования равновесия химических процессов, учится использовать необходимое для этого оборудование.

В результате изучения теоретических основ химической термодинамики и проведения лабораторного практикума по химической термодинамике студент должен УМЕТЬ:

1. Используя справочные данные о теплотах образования или сгорания веществ, которые принимают участие в химическом или физическом процессе, а также теоретические основы первого начала термодинамики, рассчитывать тепловые эффекты при стандартных условиях и при любых температурах.
2. Используя справочные данные и теоретические основы второго начала термодинамики, рассчитывать изменение энтропии для химических процессов и абсолютную энтропию вещества при любых температурах.
3. Освоить основные экспериментальные методы определения термодинамических величин (теплоемкости, тепловые эффекты, теплоты растворения, плавления, испарения, изменение энтальпии в зависимости от температуры) и необходимое для этого оборудование.
4. Используя теоретические основы химической термодинамики в условиях лаборатории или производства научиться рассчитывать возможность протекания процесса, прогнозировать влияние температуры, давления, присутствия инертных газов на выход продукта, обосновывать выбор параметров процесса с точки зрения выхода продукта и его чистоты.
5. Определять концентрации (активности) компонентов в условиях равновесия с целью расчета констант равновесия и термодинамических параметров.

1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

1.1. Общие положения калориметрии

Термохимия – раздел химической термодинамики, связанный с изучением тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов.

Тепловым эффектом реакции называют максимальное количество теплоты, отнесенное к 1 моллю вещества, которое поглощается или выделяется в результате реакции при условии, что:

- реакция протекает необратимо при постоянном давлении или объеме;
- в системе не совершается никакой работы кроме работы расширения ($A=P\cdot\Delta V$);
- реагенты и продукты реакции имеют одинаковую температуру.

Калориметрия – это совокупность методов определения количества теплоты, которая поглощается или выделяется в различных физико-химических процессах. Калориметрические (термохимические) измерения позволяют экспериментально определить тепловые эффекты различных физико-химических процессов, а также теплоемкости систем. Расчеты тепловых эффектов по экспериментальным данным проводят на основе законов Гесса и Кирхгофа.

Теплоемкостью (С) вещества называют количество теплоты, которое необходимо передать системе для нагревания ее на один градус. Теплоемкость измеряется в Дж/К. **Удельная** теплоемкость относится к 1 кг вещества (Дж/кг·К), а **молярная** теплоемкость – к 1 моллю вещества (Дж/моль·К).

Величина теплоемкости зависит от температуры, поэтому различают истинную и среднюю теплоемкости. Истинная теплоемкость – это отношение бесконечно малого количества теплоты к бесконечно малому приращению температуры. Таким образом, $C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_v$ – изохорная теплоемкость; $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$ – изобарная теплоемкость. Средняя теплоемкость для данного интервала температур (T_1-T_2) – это отношение некоторого количества теплоты к разности этих температур: $\bar{C} = Q/T_2 - T_1$.

Большинство калориметрических измерений сводится к тому, что процесс, тепловой эффект которого необходимо установить, проводят в специальном приборе – калориметре и наблюдают обусловленное этим процессом изменение температуры ΔT .

Тепловые эффекты связывают с изменением температуры уравнением теплового баланса:

$$Q_p = (m_1C_1+m_2C_2+m_3C_3+.....+m_nC_n)\Delta T, \quad (1.1)$$

где $m_{1,2,3,...,n}$ – массы (г), а $C_{1,2,3,...,n}$ – молярные теплоемкости (Дж/моль·К) компонентов реакционной системы, которая исследуется, и всех частей калориметра, которые принимают участие в теплообмене с окружающей средой. Если в условиях эксперимента величины m и C не изменяются в пределах точности, то уравнение (1.1) можно записать в виде:

$$Q_p = K \cdot \Delta T, \quad (1.2)$$

где **K** – **постоянная калориметра**, т.е. количество теплоты, которое необходимо передать реакционной системе и всем частям калориметра для нагревания их на один градус.

Необходимо помнить, что термодинамическая теплота, которую обозначают через ΔH или ΔU , имеет противоположный знак по отношению к термохимической теплоте Q_p , т.е. $Q_p = -\Delta H$. Молярный тепловой эффект реакции (или теплоту) ΔH (Дж/моль) находят из соотношения:

$$\Delta H = -\frac{Q_p}{n} = -\frac{K \cdot \Delta T}{n}, \quad (1.3)$$

где n – количество вещества (моль), которое принимает участие в исследуемом процессе.

Существует несколько методов определения **постоянной калориметра** (K). Постоянную калориметра определяют путем передачи калориметру и исследуемой системе некоторого количества теплоты (Q) и измеряют при этом изменение температуры (ΔT). Точно известное количество теплоты можно получить в результате проведения физико-химического процесса с известным тепловым эффектом, например, при растворении навески KCl в воде. В электронном калориметре известное количество теплоты можно также задавать при помощи электрического нагревателя известной мощности.

1.2. Работа с простейшим калориметрическим прибором

1.2.1. Калориметрический прибор

Простейший калориметрический прибор для исследования процессов в растворах (рис. 1.1) состоит из воздушного термостата и помещенного в него стакана. В зависимости от цели исследования калориметр наполняют водой, щелочью и т.д. Через отверстие в крышке в калориметр ставят электрическую мешалку. На крышке калориметра есть отверстие для ампулы с исследуемым веществом. Температуру измеряют при помощи термометра Бекмана (рис. 1.2).

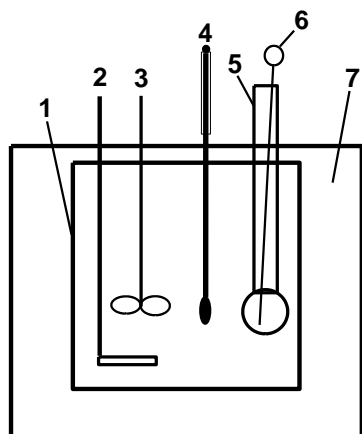
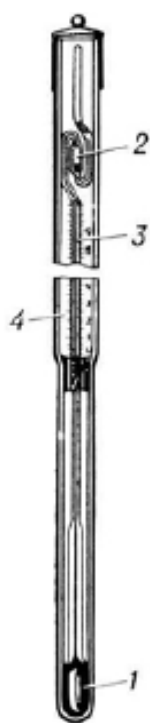


Рис. 1.1. Калориметрический прибор:

- 1 – калориметрический стакан;
- 2 – нагреватель;
- 3 – мешалка;
- 4 – термометр Бекмана;
- 5 – пробирка или ампула;
- 6 – стеклянная палочка для разбивания пробирки;
- 7 – изотермическая оболочка

1.2.2. Измерение температуры



Метастатический термометр Бекмана позволяет измерять изменение температуры на уровне $1-3^{\circ}$. Он состоит из двух резервуаров, соединенных капилляром. С помощью дополнительного резервуара можно изменять количество ртути в основном резервуаре, это позволяет измерять повышение или понижение температуры в пределах $1-3^{\circ}$. Шкала термометра разделена на 5° с ценой деления $0,01^{\circ}$. При использовании лупы можно измерять температуру с точностью $0,002-0,003^{\circ}$. Если изучается процесс, связанный с выделением тепла, то ртуть в капилляре должна находиться в пределах $1-2^{\circ}$, а если процесс сопровождается поглощением тепла, ртуть должна находиться между $4-5^{\circ}$.

Рис. 1.2. Метастатический термометр Бекмана ТЛ-1:

- 1 – основной ртутный резервуар;
- 2 – дополнительный ртутный резервуар;
- 3 – капилляр;
- 4 – шкала

1.2.3. Проведение калориметрических измерений

Калориметрический опыт с целью определения ΔT химического процесса проводят следующим образом.

1. В стакан наливают необходимый объем жидкости (вода, раствор кислоты, щелочь и т.д.) при температуре термостата.
2. В отверстие вставляют ампулу с навеской или определенным объемом исследуемого вещества.
3. Включают мешалку.
4. Ждут 5-7 минут, в течение которых прибор прогревается.
5. Начинают отсчет температуры через каждые 10-30 с. При этом наблюдается повышение или понижение температуры вследствие теплообмена с окружающей средой. Выполняют 9 отсчетов температуры (начальный период).
6. На десятом отсчете разбивают ампулу с исследуемым веществом. В результате протекания процесса температура в стакане, где происходит реакция, резко снижается или повышается (главный период). Записывают температуру через каждые 10-30 с. Равномерное изменение T соответствует завершению главного периода.
7. Фиксируют еще 10-12 значений температуры (конечный период).
8. Результаты измерений заносят в таблицу 1.1.

Результаты калориметрического исследования реакции

Время, с	T, K

1.2.4. Определение скачка температуры графическим методом

Величину изменения температуры (скачок температуры ΔT) в ходе проведения эксперимента определяют графическим способом. Для этого экспериментальные данные представляют в виде графика зависимости температуры от времени. Через нанесенные экспериментальные точки проводят кривую, сглаживая ошибки эксперимента (рис. 1.3). Такую кривую можно разделить на три участка: участок АВ – начальный, ВС – главный, CD – конечный периоды. В момент времени, соответствующий точке В начинается термохимический опыт, который завершается к моменту времени С. Начальный и конечный периоды характеризуются линейным изменением температуры во времени.

Если теплообмен изучаемой системы незначительный, или скорость протекания процесса достаточно высока (до нескольких минут), то для определения величины скачка температуры ($\Delta T_{\text{эксп.}}$) можно пользоваться упрощенным методом. Для этого проводят прямые через начальный и конечный периоды, а также через линейный участок главного периода. Из точек пересечения Е и F опускают проекции на ось ординат, и находят величину $\Delta T = T_2 - T_1$ (рис. 1.3).

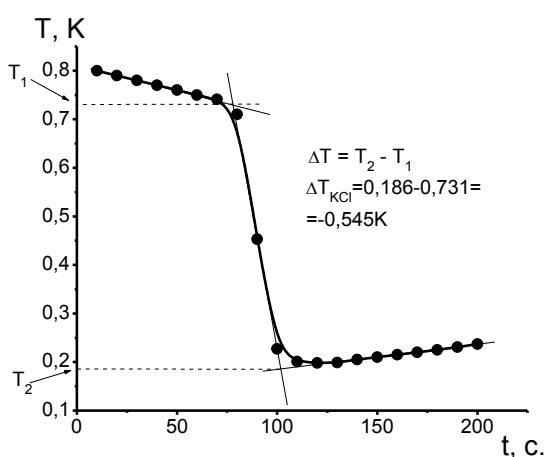


Рис. 1.3. Термохимическая кривая растворения навески KCl в воде, полученная в калориметре без существенного теплообмена системы с окружающей средой

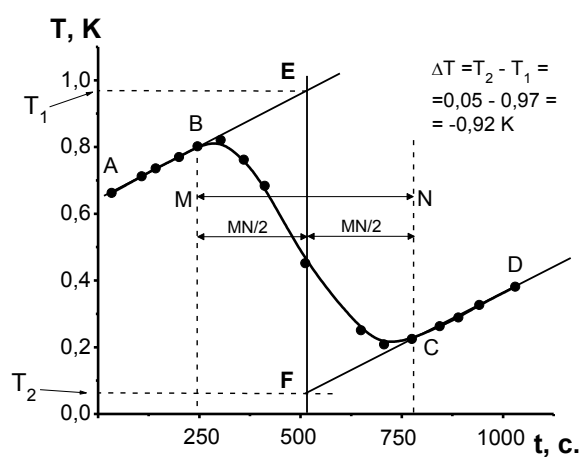


Рис. 1.4. Термохимическая кривая растворения навески KCl в воде, полученная в калориметре с существенным теплообменом системы с окружающей средой или медленным протеканием процесса

В случае, когда исследуемый процесс протекает медленно или (и) существует определенный теплообмен системы с окружающей средой, то присутствующую погрешность эксперимента за счет теплообмена исключают графическим методом (рис. 1.4).

1.3. Работа с электронным калориметром

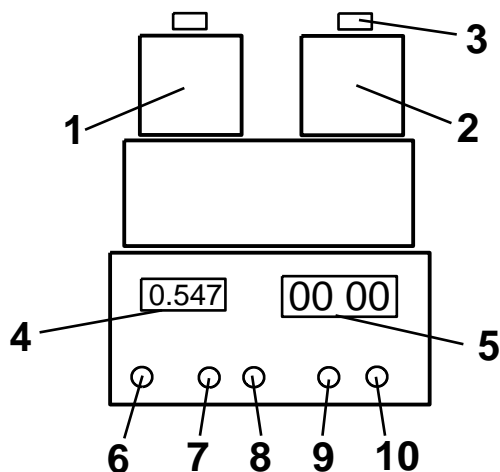


Рис. 1.5. Схема электронного калориметра: 1 – левая часть калориметра; 2 – правая часть калориметра; 3 – рукоятка устройства для разрушения ампулы; 4 – индикатор, который показывает разницу в температурах (ΔT) между левой и правой частями калориметра; 5 – индикатор таймера; 6 – выключатель мешалки; 7 – выключатель нагревателя для определения постоянной калориметра; 8 – выбор нагревателя в левой или правой части калориметра; 9 – пуск таймера; 10 – обнуление таймера

1.3.1. Правила работы с электронным калориметром

При использовании электронного калориметра следует придерживаться следующих правил при определении ΔT .

1. Включают электронный калориметр. При этом включаются табло таймера (5) и температуры (4).

2. Прогревают прибор 10 минут.

3. В калориметрические стаканы 1 и 2 наливают по 300 мл воды, раствора кислоты, щелочи и т.д., помещают их в калориметр.

4. В специальном держателе закрепляют пробирку с веществом или раствором.

5. Закрывают крышки правой и левой частей калориметра.

6. Включают мешалку.

7. После того, как значение ΔT перестанет изменяться во времени, включают секундомер "пуск", записывают 10 значений ΔT через каждые 10 секунд по звуковому сигналу (начальный период).

8. На одиннадцатом отсчете времени разбивают ампулу с исследуемым веществом поворачивая по часовой стрелке рукоятку (3) на крышке той части калориметра, где размещена пробирка. В результате протекания химического процесса ΔT резко меняется (главный период). Записывают 10 значений ΔT

через каждые 10 секунд (всего 100 с). Равномерное изменение температуры соответствует завершению главного периода.

9. Фиксируют еще 10-20 значений ΔT к тому времени, когда скорость изменения ΔT **НЕ БУДЕТ** превышать 0,01–0,02⁰С за отсчет (конечный).

10. Результаты измерений записывают в таблицу 1.1, строят график зависимости ΔT от времени и определяют $\Delta T_{\text{эксп}}$ (см. раздел 1.2.4).

Лабораторная работа № 1

Определение интегральной теплоты растворения и теплоты гидратообразования соли

Цель работы – вычислить теплоту гидратообразования сульфата меди по величинам теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата.

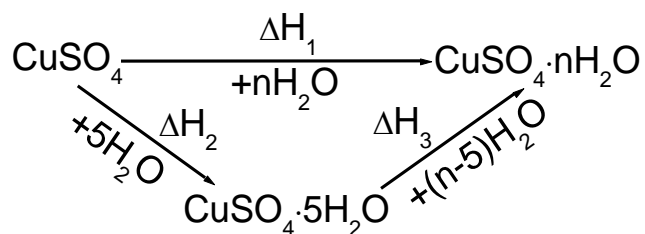
Краткие теоретические сведения по работе

Растворение вещества в растворителе во многих случаях сопровождается выделением или поглощением теплоты. Этот тепловой эффект обусловлен прежде всего процессами гидратообразования, разрушения кристаллической решетки, диссоциации и сольватации ионов. Количественно этот процесс характеризуется интегральной или дифференциальной теплотой растворения.

Интегральная теплота (энтальпия) растворения соли – тепловой эффект растворения 1 г или 1 моль вещества в таком количестве растворителя, чтобы при этом образовался раствор заданной концентрации.

Дифференциальная теплота (энтальпия) растворения соли – тепловой эффект растворения 1 г или 1 моль вещества в таком большом количестве растворителя, чтобы изменение его концентрации при растворении соли было близко к нулю.

Теплоту гидратообразования сульфата меди(II) рассчитывают по теплоте растворения безводной соли и кристаллогидрата в воде согласно закону Гесса. Схематически процесс растворения безводной соли CuSO_4 может быть представлен следующей схемой:



ΔH_1 – теплота растворения безводной соли CuSO_4 , Дж/моль, ΔH_2 – теплота гидратообразования; ΔH_3 – теплота растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Согласно закону Гесса:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3, \text{ и } \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3. \quad (1.10)$$

Поэтому теплоту гидратообразования CuSO_4 ($\Delta H_{\text{гидрат}}$) можно рассчитать как:

$$\Delta H_{\text{гидрат}} = \Delta H_{\text{раств.}}(\text{CuSO}_4) - \Delta H_{\text{раств.}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}). \quad (1.11)$$

Теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата ($\Delta H_{\text{раств.}}(\text{CuSO}_4)$ и $\Delta H_{\text{раств.}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$) устанавливают экспериментально калориметрическим методом.

Определение постоянной калориметра по растворению KCl в воде

Постоянную калориметра обычно определяют по снижению температуры (ΔT) при растворении навески KCl в воде (эндотермическая реакция).

Обработку данных калориметрических измерений для растворения KCl проводят по уравнению теплового баланса:

$$\Delta H_{\text{KCl}} = -K \cdot \frac{\Delta T \cdot M_{\text{KCl}}}{g_{\text{KCl}}}, \quad (1.6)$$

где ΔH_{KCl} – интегральная теплота растворения навески KCl, Дж/моль; g_{KCl} – навеска KCl, г; ΔT – изменение температуры в процессе растворения навески KCl; K – постоянная калориметра; M_{KCl} – молярная масса KCl, равная 74,5 г/моль.

Из уравнения 1.6 может быть выражена постоянная калориметра K :

$$K = -\frac{\Delta H_{\text{KCl}} \cdot g_{\text{KCl}}}{\Delta T \cdot M_{\text{KCl}}}. \quad (1.7)$$

В справочной литературе $\Delta H_{\text{мол.}}$ приведена в зависимости от моляльной концентрации растворов. Величину молярной теплоты растворения, что соответствует концентрации образовавшегося раствора KCl, находят методом численной интерполяции, используя данные интегральной теплоты растворения (таблица 1.2).

Таблица 1.2

Интегральная теплота растворения хлорида калия в воде

m , моль/кг	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ΔH , кДж/моль	17,55	17,57	17,55	17,50	17,43

Последовательность калориметрического определения константы K .

1. В калориметрический стакан наливают 300 мл воды и помещают в калориметр.
2. В отверстие вставляют ампулу с навеской KCl.
3. Включают мешалку и выжидают 5-7 минут, в течение которых прибор прогревается.

4. Начинают отсчет T через каждые 30 с. При этом наблюдается снижение температуры вследствие теплообмена с окружающей средой. Выполняют 9-10 отсчетов температуры (*начальный период*).

5. На десятом отсчете разбивают ампулу с навеской KCl . В результате протекания процесса растворения KCl температура в стакане, где происходит реакция, резко снижается (*главный период*). Продолжают записывать T . Равномерное изменение T соответствует завершению главного периода.

6. Фиксируют еще 10-12 значений температуры (*конечный*).

7. Результаты измерений заносят в таблицу:

Результаты калориметрического исследования растворения KCl ; $g_{KCl} =$ г.

Время, с	T , К

Пример расчета K в результате процесса растворения KCl

Предположим, что растворяется 3,14 г KCl в 300 мл воды.

Рассчитаем моляльную концентрацию (m_{KCl} , моль/кг) раствора KCl , который образуется:

$$m_{KCl} = \frac{m_{KCl}}{M_{KCl} \cdot g_{H_2O}}, \quad m_{KCl} = \frac{3,14 \text{ г}}{74,5 \text{ г/моль} \cdot 0,3 \text{ кг}} = 0,14 \text{ моль/кг}$$

Методом численной интерполяции справочных величин (таблица 1.2) находим теплоту растворения хлорида калия моляльностью 0,14 моль/кг.

$$\Delta H_{\text{мол.}, KCl} = 17,56 \text{ кДж/моль.}$$

На рис. 1.3 приведена термохимическая кривая растворения навески KCl ($g_{KCl} = 3,14 \text{ г}$) в воде ($g_{H_2O} = 300 \text{ г}$).

Скачек температуры составил $\Delta T_{KCl} = -0,545^\circ$. Ход кривой указывает на эндотермический характер процесса растворения хлорида калия в воде: $\Delta T < 0$.

Рассчитаем по уравнению теплового баланса (1.7) постоянную калориметра K .

$$K = -\frac{17,56 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \cdot 3,14 \text{ г}}{-0,545 \text{ К} \cdot 74,5 \text{ г/моль}} = 1358 \text{ Дж/К}$$

Особенности определения постоянной электронного калориметра по растворению навески KCl

Постоянная калориметра может определяться по снижению температуры (ΔT) при растворении навески KCl в воде из уравнения (1.7).

Калориметрическое определение постоянной K' проводят в следующей последовательности.

1. Включают электронный калориметр. При этом включаются табло секундомера и температуры.

2. Прогревают прибор 10 минут.

3. В калориметрические стаканы 1 и 2 наливают по 300 мл воды, помещают их в калориметр, закрывают крышку калориметра.

4. В специальном держателе закрепляют пробирку с навеской KCl (3-4 г) и включают мешалку.

5. После того, как ΔT для стаканов НЕ БУДЕТ превышать $0,1^{\circ}$, включают секундомер "пуск", записывают 9 значений ΔT через каждые 10 секунд по звуковому сигналу (начальный период).

6. На десятом отсчете времени разбивают ампулу с навеской KCl. В результате протекания процесса растворения KCl температура в стакане снижается (главный период).

7. Фиксируют еще 10-20 отсчетов ΔT к тому времени, когда скорость изменения ΔT НЕ БУДЕТ превышать $0,01 - 0,02^{\circ}\text{C}$ за отсчет (конечный).

8. Результаты измерений заносят в таблицу, строят график зависимости ΔT от времени и определяют $\Delta T_{\text{экс.}}$.

Ход работы

При подготовке к лабораторной работе следует прочитать и тщательно законспектировать общие положения калориметрии и принципы работы с калориметрическими устройствами (разделы 1.1 - 1.3).

Работа состоит из трех экспериментальных и расчетной частей.

1. Определение постоянной калориметра K по растворению навески KCl проводят экспериментально, как указано выше.

2. Определение теплоты растворения безводной соли CuSO_4 (ΔH_1). Теплоты растворения солей определяют экспериментально, для чего в калориметрический стакан наливают 300 мл дистиллированной воды, помещают в отверстие крышки ампулу с 3-6 г CuSO_4 и проводят определение $\Delta T_{\text{экс.}}$ по методике, которая изложена в разделах 1.2.3 и 1.3.1. Заносят экспериментальные данные в таблицу 1.1 и строят термохимическую кривую (рис. 1.6). Графически определяют $\Delta T_{\text{экс.}}$ (см. пункт 1.2.4).

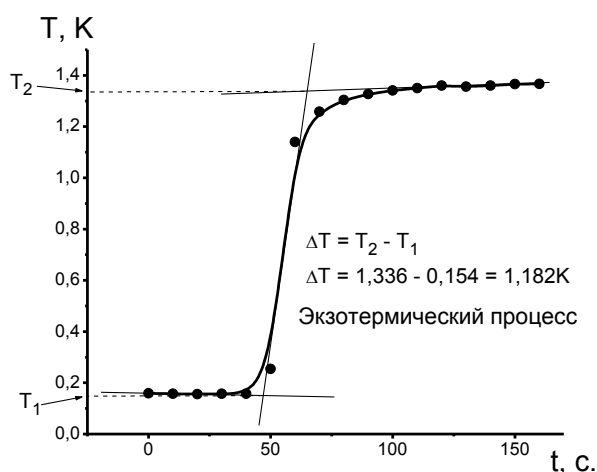


Рис. 1.6. Термохимическая кривая растворения навески CuSO_4 в воде

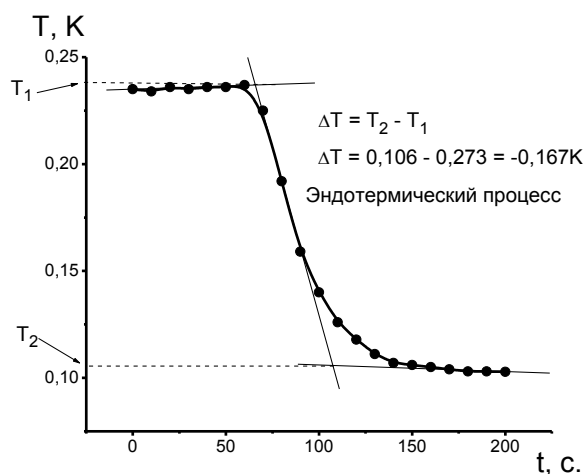


Рис. 1.7. Термохимическая кривая растворения навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде

3. Определение теплоты растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ΔH_3) проводят идентично предыдущему опыту, за исключением того, что в ампулу

помещают навеску (3-6 г) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. На рис. 1.7 представлена графическая обработка экспериментальных данных.

Обработка данных калориметрических измерений проводится по уравнениям теплового баланса:

$$\Delta H_{\text{мол}} = -K \cdot \frac{\Delta T \cdot M_{\text{соли}}}{g_{\text{соли}}},$$

где $\Delta H_{\text{мол}}$ – молярная интегральная теплота растворения соли, Дж/моль; g – масса навески соли, г; ΔT – скачок температуры в процессе растворения навески соли; M – молярная масса соли, г; K – постоянная калориметра, Дж/К.

Определив теплоту растворения безводной соли $\Delta H(\text{CuSO}_4)$ и кристаллогидрата $\Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ по закону Гесса рассчитываем теплоту гидратообразования CuSO_4 :

$$\Delta H(\text{гидр}) = \Delta H(\text{CuSO}_4) - \Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Пример расчета:

Рассчитаем интегральную теплоту растворения безводной соли:

$$\Delta H(\text{CuSO}_4) = -1358 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot \frac{1,182\text{К} \cdot 160\text{г/моль}}{3\text{г}} = -85608 \text{ Дж/моль}.$$

Рассчитаем интегральную теплоту растворения кристаллогидрата:

$$\Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -1358 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot \frac{-0,167\text{К} \cdot 250\text{г/моль}}{3\text{г}} = +18900 \text{ Дж/моль}.$$

Определим по закону Гесса теплоту гидратообразования CuSO_4 :

$$\Delta H(\text{гидр}) = -8608 \text{ Дж/моль} - 18900 \text{ Дж/моль} = -104508 \text{ Дж/моль}.$$

Контрольные вопросы и задания к лабораторной работе № 1

1. В чем заключается суть калориметрического метода?
2. Что такое постоянная калориметра?
3. Способы определения постоянной калориметра?
4. Что такое тепловой эффект?
5. Что такое интегральная и дифференциальная теплоты растворения?
6. Чем термометр Бекмана отличается от обычного термометра?
7. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него. Каким следствием из закона Гесса Вы пользуетесь при выполнении этой лабораторной работы?

Лабораторная работа № 2

Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильных и слабых кислот

Цель работы – экспериментально определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной и слабой кислоты, и рассчитать теплоту диссоциации слабой кислоты.

Краткие теоретические сведения по работе

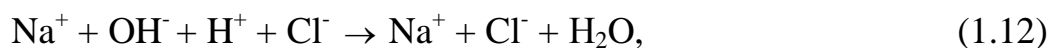
Молярной интегральной теплотой нейтрализации ($\Delta H_{\text{нейтр.}}$) называют количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии одного моля кислоты с одним молем основания. Поэтому зная $Q_{\text{нейтр.}}$ можно определить $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ по уравнению (1.5):

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -\frac{Q_{\text{нейтр.}}}{n},$$

где $Q_{\text{нейтр.}}$ – количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии n моль-эквивалентов кислоты или щелочи.

В 1842 г. Герман Иванович Гесс установил, что при нейтрализации 1 моль-эквивалента любой сильной кислоты щелочью всегда выделяется одинаковое количество теплоты (56 кДж).

Реакцию нейтрализации сильных кислот сильными основаниями в ионной форме можно записать следующим образом:

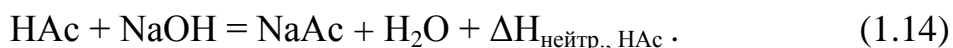


или в сокращенном ионном виде:



Из этого следует, что взаимодействие сильных кислот с сильными основаниями сопровождается выделением одинакового количества теплоты. По табличным данным в этом случае $\Delta H_{\text{нейтр.}} = -55,9 \cdot 10^3$ Дж/моль. При проведении эксперимента одновременно с нейтрализацией имеет место процесс разбавления, но значение теплоты разбавления небольшое, поэтому им пренебрегают.

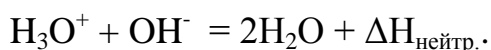
Величина теплового эффекта реакций нейтрализации слабой кислоты зависит от силы кислоты. В общем виде реакцию нейтрализации одноосновных слабых кислот, например уксусной, можно представить следующим образом:



Этот процесс состоит из реакции диссоциации слабой кислоты:



и самой нейтрализации (1.13):



Поэтому тепловой эффект нейтрализации слабой кислоты ($\Delta H_{\text{нейтр., НAc}}$) равен сумме теплот диссоциации и нейтрализации:

$$\Delta H_{\text{нейтр., НAc}} = \Delta H_{\text{дис., НAc}} + \Delta H_{\text{нейтр.}}. \quad (1.16)$$

Таким образом, если экспериментально определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной и слабой кислоты, то можно рассчитать теплоту диссоциации этой слабой кислоты:

$$\Delta H_{\text{дис., НAc}} = \Delta H_{\text{нейтр., НAc}} - \Delta H_{\text{нейтр., HCl}}. \quad (1.17)$$

Определение постоянной калориметра электрическим методом

Постоянную калориметра также определяют с помощью электрического нагревателя малой мощности из соотношения:

$$K = \frac{Q}{\Delta T},$$

где Q – количество теплоты, которое получает система от нагревателя, а постоянная калориметра K в этом случае – количество теплоты, которое необходимо передать всей системе (реакционной системе и всем частям калориметра) для нагрева их на один градус.

В свою очередь количество тепла, которое нагреватель отдает системе, может быть найдено по закону Джоуля:

$$Q = N \cdot \tau \quad \text{или} \quad Q = I \cdot U \cdot \tau,$$

где N – мощность электрического нагревателя, Вт; I – сила тока в цепи нагревателя, А; U – напряжение, В; τ – время, за которое в течение работы нагревателя температура выросла на ΔT , с.

Такими образом **постоянная калориметра** может быть рассчитана как:

$$K = \frac{N \cdot \tau}{\Delta T} \quad \text{или} \quad K = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{\Delta T}. \quad (1.8)$$

Если постоянную калориметра определяют электрическим способом с помощью нагревателя, то значение K находят из соотношения (1.8).

Скачек температуры ΔT за время τ определяют экспериментально:

1. Включают электронный калориметр. При этом включаются табло секундомера и температуры.

2. Прогревают прибор 10 минут.

3. В калориметрические стаканы 1 и 2 наливают по 300 мл воды, помещают их в калориметр, закрывают крышку калориметра и включают мешалку.

4. После того, как ΔT для стаканов НЕ БУДЕТ превышать $0,1^\circ\text{C}$, включают секундомер "пуск", записывают 5 значений ΔT через каждые 10 секунд по звуковому сигналу (*начальный период*).

5. На одиннадцатом измерении времени включают нагреватель одного из стаканов. В результате протекания процесса нагрева ΔT резко меняется (*главный период*). Записывают 10 отсчетов ΔT через каждые 10 секунд (всего 100 с).

6. Выключают нагреватель, фиксируют еще 5 значений ΔT , или до тех пор, пока скорость изменения ΔT НЕ БУДЕТ превышать $0,01-0,02^{\circ}\text{C}$ за отсчет (*конечный*).

7. Результаты измерений заносят в таблицу и строят график зависимости T от времени и определяют изменение температуры ΔT за время работы электрического нагревателя в течение τ секунд, как показано на рис. 1.8.

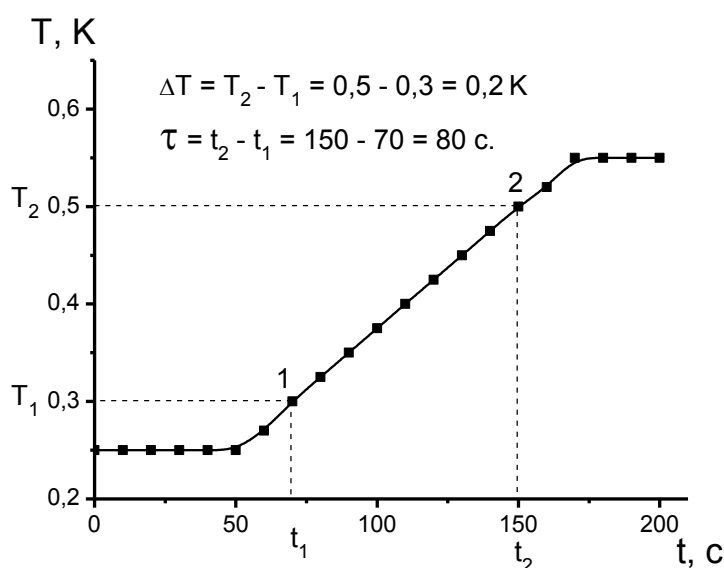


Рис. 1.8. Определение постоянной калориметра электрическим методом

Пример расчета постоянной калориметра электрическим методом

Строим график температура-время при работе нагревателя мощностью $N = 3,5 \text{ Вт}$ в течение 120 секунд. На линейном участке кривой отбираем 2 точки, как это показано на рис. 1.8. Находим изменение температуры ΔT за время τ .

Рассчитываем постоянную калориметра:

$$K = \frac{N \cdot \tau}{\Delta T} = \frac{3,6 \text{ Вт} \cdot 80 \text{ с}}{0,2 \text{ K}} = 1440 \frac{\text{Дж}}{\text{K}}$$

Ход работы

Методика проведения эксперимента состоит из трех экспериментальных и расчетной частей.

1. Определяют постоянную калориметра K электрическим методом.
2. Экспериментально определяют теплоту нейтрализации сильной кислоты. Для чего в калориметрический стакан заливают 300 мл $0,1 \text{ M NaOH}$, помещают стеклянную ампулу с 5-10 мл 2 M HCl . Включают мешалку, фиксируют 9-10 отсчетов начального периода. На следующем отсчете

разбивают ампулу, не прекращая измерение температуры в течение главного периода и еще 10 отсчетов конечного периода. Результаты измерений заносят в таблицу 1.1, строят график зависимости T от t и определяют ΔT (рис. 1.9).

Результаты калориметрического исследования реакции нейтрализации HCl

$$C_{HCl} = \text{моль/л}; V = \text{мл}$$

Время, с	T , К
0	
10	
20	
...	
...	
200	

3. Экспериментально определяют теплоту нейтрализации слабой кислоты. Для этого в калориметрический стакан заливают 300 мл 0,1 М NaOH, помещают стеклянную ампулу с 5-10 мл 2 М HAc. Включают мешалку, фиксируют 9-10 отсчетов начального периода. На следующем отсчете разбивают ампулу, не прекращая измерения температуры в течение главного периода и еще 10 отсчетов конечного периода. Результаты измерений заносят в таблицу 1.1, строят график зависимости T от времени и определяют ΔT (рис. 1.10).

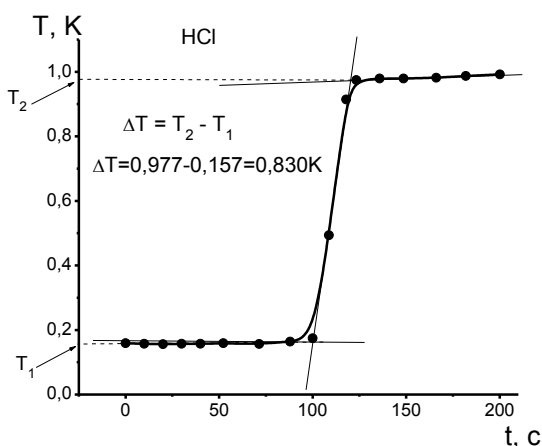


Рис. 1.9. Термохимическая кривая реакции нейтрализации HCl с NaOH

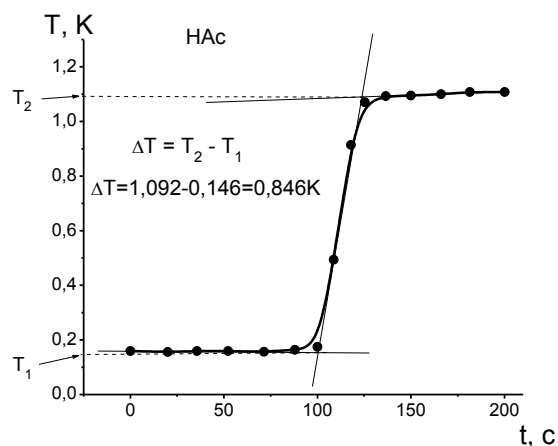


Рис. 1.10. Термохимическая кривая реакции нейтрализации HAc с NaOH

Результаты калориметрического исследования реакции нейтрализации HAc

$$C_{HAc} = \text{моль/л}; V = \text{мл}$$

Время, с	T , К
0	
10	
20	
...	
190	
200	

4. Рассчитывают $\Delta H_{\text{нейтр. HCl}}$, $\Delta H_{\text{нейтр. HAc}}$ по соотношению:

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = -K \cdot \frac{\Delta T}{V \cdot C}$$

где K – постоянная калориметра; ΔT – скачек температуры; C – концентрация кислоты, моль/л; V – объем пробы, мл.

5. Рассчитывают $\Delta H_{\text{дис., HAc}}$ по соотношению:

$$\Delta H_{\text{дис., HAc}} = \Delta H_{\text{нейтр., HAc}} - \Delta H_{\text{нейтр., HCl}}$$

Контрольные вопросы и задачи к лабораторной работе № 2

1. В чем заключается суть калориметрического метода?
2. Что такое постоянная калориметра?
3. Способы определения постоянной калориметра?
4. Что такое тепловой эффект?
5. Что такое теплота нейтрализации?
6. Почему теплоты нейтрализации слабой и сильной кислоты или щелочи отличаются?

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Лабораторная работа № 3. Определение константы равновесия реакции взаимодействия FeCl_3 с KI

Цель работы - определение константы равновесия и теплового эффекта реакции взаимодействия FeCl_3 с KI .

Краткие теоретические сведения по работе

При протекании химической реакции через некоторое время устанавливается равновесное состояние (химическое равновесие), которое определяется двумя признаками:

- 1) состав системы является постоянным во времени при неизменных внешних условиях;
- 2) при изменении внешних условий равновесие смещается и возвращается в исходное состояние в результате того, что внешние параметры приобретают исходные значения.

В этом состоянии скорости прямой и обратной реакции равны друг другу. Критерием равновесия (термодинамическое равновесие) в замкнутой системе является: $dG = 0$ при постоянных T , P или $dF = 0$ при постоянных T , V . Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями исходных веществ и продуктов реакции $aA + bB = dD + fF$ описывается законом действующих масс:

$$K_P = \frac{\bar{P}_D^{\bar{d}} \bar{P}_F^{\bar{f}}}{\bar{P}_A^{\bar{a}} \bar{P}_B^{\bar{b}}} ; K_C = \frac{\bar{C}_D^{\bar{d}} \bar{C}_F^{\bar{f}}}{\bar{C}_A^{\bar{a}} \bar{C}_B^{\bar{b}}} ; K_x = \frac{\bar{x}_D^{\bar{d}} \bar{x}_F^{\bar{f}}}{\bar{x}_A^{\bar{a}} \bar{x}_B^{\bar{b}}} ; K_n = \frac{\bar{n}_D^{\bar{d}} \bar{n}_F^{\bar{f}}}{\bar{n}_A^{\bar{a}} \bar{n}_B^{\bar{b}}} , \quad (2.1)$$

где K_P , K_C , K_n , K_x – константы равновесия химической реакции; $\bar{P}_i, \bar{C}_i, \bar{x}_i, \bar{n}_i$ – равновесное парциальное давление, концентрация, мольная доля и число молей соответственно.

Исходя из этого размерность констант определяется следующим образом: $[K_P] = \text{Па}^{\Delta n}$; $[K_n] = (\text{моль})^{\Delta n}$; $[K_C] = (\text{моль/м}^3)^{\Delta n}$ или $(\text{моль/л})^{\Delta n}$, Δn – разность между суммой стехиометрических коэффициентов для газообразных продуктов и суммой стехиометрических коэффициентов газообразных исходных веществ.

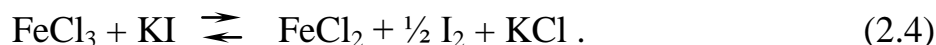
Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнениями изобары и изохоры Вант Гоффа:

$$\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} ; \left(\frac{d \ln K_C}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2} . \quad (2.2)$$

Если в исследуемом интервале температур тепловой эффект реакции остается постоянным, то уравнение изобары преобразовывается в:

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} . \quad (2.3)$$

В лабораторной работе рассматривается реакция взаимодействия хлорида железа(III) с йодидом калия:



В ионном виде эту реакцию можно представить следующим образом:



Константу равновесия через равновесные концентрации для этой реакции рассчитывают по уравнению:

$$K_C = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]} , \quad (2.6)$$

где $[]$ – равновесные концентрации участников реакции.

Поскольку реакция протекает в растворе, т. е. в конденсированной фазе, тепловые эффекты при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$ практически одинаковы, тогда определив K_C для двух разных температур, можно воспользоваться уравнением (2.3) для расчета теплового эффекта реакции при постоянном давлении по уравнению:

$$\ln \frac{K_{C,2}}{K_{C,1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) . \quad (2.7)$$

Ход работы

1. В три мерные колбы на 250 мл вносят по 100 мл 0,02 М раствора KI.
2. В колбу № 1 вливают 80 мл 0,02 М раствора FeCl₃ и доводят до метки 0,1 М раствором HCl, закрывают пробкой, интенсивно перемешивают и **обязательно фиксируют время начала эксперимента.**
3. В колбу № 2 вливают 90 мл 0,02 М раствора FeCl₃ и доводят до метки 0,1 М раствором HCl, закрывают пробкой, интенсивно перемешивают и **обязательно фиксируют время начала эксперимента.**
4. В колбу № 3 вливают 100 мл 0,02 М раствора FeCl₃ и доводят до метки 0,1 М HCl, закрывают пробкой, интенсивно перемешивают и **обязательно фиксируют время начала эксперимента.**
5. Проводят отбор проб растворов из колб № 1-3 объемом 25 мл через 10 минут после начала эксперимента. Затем через 30, 60, 80, 120 минут после начала эксперимента. **Момент слива раствора из пипетки в колбу для титрования принимают за время отбора пробы.** Сразу после отбора пробы выделяющийся в результате реакции йод титруют 0,01 М раствором Na₂S₂O₃ по реакции:



Титрование проводят до желтоватой окраски раствора. Затем добавляют 10 капель крахмала и титруют до исчезновения синего цвета. Считается, что в растворах установилось равновесие, если объем натрий тиосульфата, затрачиваемого на титрование проб начинает отличаться от предыдущего всего на 0,2-0,4 мл.

6. Экспериментальные данные записывают в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

Номер пробы	Время от начала эксперимента	Объем Na ₂ S ₂ O ₃ , затраченный на титрование пробы		
		Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3

Обработка результатов

1. Вычисление начальных концентраций исходных веществ C (Fe³⁺) и C (I⁻) после разбавления в реакционной смеси проводят по формуле:
 $C_1V_1 = C_2V_2$, где V₁ – общий объем реакционной смеси, 250 мл; C₂ – концентрация исходного раствора Fe³⁺ или I⁻, моль/л; V₂ – объем исходного раствора FeCl₃ или KI, взятый для приготовления реакционной смеси. Данные заносят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2

Реакционная смесь	Концентрация, моль/л					
	C(Fe ³⁺)	C(I ⁻)	[I ₂]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	[I ⁻]

2. Равновесную концентрацию йода $[I_2]$ в моль/л, выделившегося к данному моменту времени, вычисляют согласно реакции по уравнению:

$$[I_2] = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{2 \cdot V_{\text{пробы}}},$$

где $V(Na_2S_2O_3)$ – объем тиосульфата натрия, который расходуется на титрование йода в данной пробе, мл; $C(Na_2S_2O_3)$ – концентрация титранта $Na_2S_2O_3$, моль/л; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятой для титрования, мл.

3. На основании полученных результатов строят график зависимости $C(I_2)$ от времени.
4. Определяют равновесные концентрации $[Fe^{2+}]$. В результате реакции образуется в два раза больше ионов Fe^{2+} , чем йода, поэтому $[Fe^{2+}] = 2[I_2]$.
5. Равновесную концентрацию ионов Fe^{3+} , $[Fe^{3+}]$, вычисляют как разность между начальной концентрацией ионов Fe^{3+} и равновесной концентрацией ионов Fe^{2+} , которые образовались при восстановлении Fe^{3+} , поэтому: $[Fe^{3+}] = C(Fe^{3+}) - [Fe^{2+}]$. Аналогично определяют концентрацию йодид-ионов $[I^-] = C(I^-) - [Fe^{2+}]$. Данные вносят в таблицу.
6. Константу равновесия, K_c , для каждого раствора рассчитывают по уравнению (2.6). Вычисляют среднее значение K_c для двух-трех исследуемых растворов.
7. Опыты при повышенной температуре проводят в той же последовательности, как указано выше, термостатируя исследуемые растворы в термостате.
8. Рассчитывают K_c при температуре 35–40⁰С и тепловой эффект реакции по уравнению изобары Вант-Гоффа для двух температур (2.7).

Контрольные вопросы и задачи к лабораторной работе № 3

1. Как зависит константа равновесия от начальных концентраций KI и/или $FeCl_3$ при постоянной температуре?
2. Каким образом можно сместить равновесие исследуемой реакции?
3. Как влияет температура на равновесие данной реакции?
4. Влияет ли изменение давления на равновесную концентрацию йодид-ионов? Ответ обоснуйте.
5. Экзо- или эндотермической является реакция взаимодействия $FeCl_3$ и KI ? Ответ обоснуйте.
6. Напишите выражение K_p , K_n для реакции взаимодействия $FeCl_3$ и KI .
7. Как связаны величины K_c , K_p и K_n с термодинамической константой реакции K_0 ?
8. Какие факторы влияют на константу равновесия?
9. Какие из констант (K_c , K_p , K_n , K_x , K_0) зависят от общего давления?
10. Напишите уравнения изобары Вант-Гоффа в дифференциальном виде.
11. Напишите уравнения изобары Вант-Гоффа в интегральном виде.

Лабораторная работа № 4. Определение теплоты диссоциации слабого электролита

Цель работы — определить по данным кондуктометрических измерений константу равновесия и тепловой эффект реакции диссоциации слабого электролита.

Краткие теоретические сведения по работе

Для слабых электролитов, которые диссоциируют по схеме



константа равновесия (константа электролитической диссоциации) в этом случае определяется уравнением

$$K = \frac{[A^{n+}] \cdot [B^{n-}]}{[AB]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (2.9)$$

или если вместо концентрации C использовать обратную ей величину - разбавление V , тогда:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}. \quad (2.10)$$

где α – степень диссоциации, т.е. доля молекул, распавшихся на ионы, от общего количества растворенных молекул (ионизированных и неионизированных).

Уравнение (2.9) и (2.10) является законом разведения Оствальда.

Для слабых электролитов степень диссоциации можно рассчитать по соотношению:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad (2.11)$$

где λ – эквивалентная электрическая проводимость, а именно электропроводность объема электролита, содержащего 1 моль-экв растворенного вещества, между двумя параллельными электродами, которые расположены на расстоянии 1 м друг от друга; λ_0 – эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении (предельная электропроводность).

Согласно закону Кольрауша:

$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}, \quad (2.12)$$

где λ_{0+} и λ_{0-} – ионные эквивалентные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разбавлении.

Величины λ_{0+} и λ_{0-} не зависят от природы и заряда других ионов, которые присутствуют в растворе, и остаются неизменными при постоянной температуре. Зависимость ионной эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении от температуры определяется выражением:

$$\lambda_{0,t} = \lambda_{0,25} \cdot [1 + \beta \cdot (t - 25)] , \quad (2.13)$$

где $\lambda_{0,25}$ – ионная эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении при 25°C; β – температурный коэффициент электрической проводимости; t – температура раствора, °C.

Эквивалентную электропроводность рассчитывают по формуле:

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000} , \quad (2.14)$$

где χ – удельная электропроводность, Ом⁻¹м⁻¹ – электропроводность объема раствора между двумя параллельными электродами площадью 1 м², расположенными на расстоянии 1 м друг от друга; C – концентрация электролита, моль/л.

Для определения удельной электропроводности (χ) раствора, необходимо измерить его электрическое сопротивление R , которое связано с удельной электропроводностью соотношением:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S} , \quad (2.15)$$

где l – расстояние между электродами, а S – площадь поперечного сечения слоя электролита между электродами, а их отношение l/S – *постоянная ячейки* K , которая зависит от геометрии ячейки и не зависит от природы раствора.

Для определения теплового эффекта химической реакции ΔH необходима зависимость константы равновесия от температуры, которую обрабатывают, пользуясь уравнением изобары (изохоры) Вант-Гоффа (2.2). Если тепловой эффект реакции является постоянным в данном интервале температур, то (2.2) трансформируется в:

$$\ln K_c = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} ,$$

т.е. зависимость $\ln K_c = f(1/T)$ является линейной с угловым коэффициентом, который составляет величину $\frac{\Delta H}{R}$.

Если известны только две константы равновесия при двух температурах, то уравнение (2.3) превращается в (2.7).

$$\ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}} = \frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Кондуктометрические измерения

Эксперимент по определению электропроводности растворов слабых электролитов состоит из двух частей:

1) калибровки ячейки (определение постоянной ячейки) путем измерения сопротивления раствора, удельная электропроводность которого известна;

2) измерения сопротивления исследуемого раствора слабого электролита. Удельную электропроводность можно рассчитать, если измерить сопротивление раствора электролита в специальном сосуде (ячейке) между двумя платиновыми электродами.

1. **Калибровка ячейки.** При калибровке ячейки определяют ее постоянную. Постоянная ячейки зависит от конструкции ячейки, площади электродов, их взаимного расположения и т.д. Для определения постоянной K используют 0,02 н. раствор KCl. Ячейку для измерения электропроводности промывают, ополаскивая ее не менее трех раз бидистиллятом, а затем тремя порциями исследуемого раствора. После этого в ячейку наливают 25 (или 50) мл 0,02 н. KCl, термостатируют его, а затем измеряют общее сопротивление раствора. По его значению и удельной электропроводности раствора хлорида калия (таблица 2.3) вычисляют согласно (2.15) постоянную ячейки: $K = \chi_{\text{KCl}} \cdot R_{\text{KCl}}$.

Таблица 2.3

Удельная электропроводность растворов хлорида калия

t, °C	Удельная электропроводность χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ растворов KCl с концентрацией, моль/л			
	0,01	0,02	0,1	1,0
5	0,0896	0,1752	0,822	7,414
10	0,1020	0,1994	0,933	8,319
15	0,1147	0,2243	1,048	9,252
20	0,1278	0,2501	1,167	10,207
25	0,1413	0,2765	1,288	11,180

Для измерения сопротивления растворов электролитов, в отличие от проводников 1-го рода, пользуются переменным током звуковой частоты, поскольку установившийся ток вызывает электролиз раствора и поляризацию электродов. Измерение сопротивления проводят с помощью моста переменного тока (рис. 2.1).

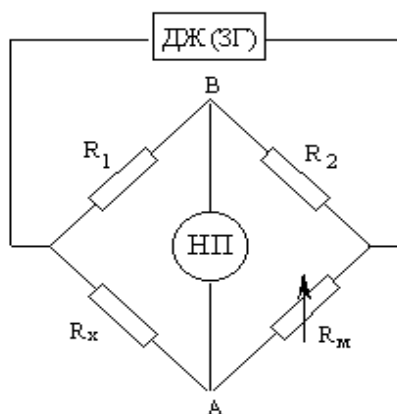


Рис. 2.1. Схема для кондуктометрических измерений: ИП (ЗГ) – источник питания (звуковой генератор); НП – нуль-прибор; R_m – градуированное переменное сопротивление; R_x – измеряемое сопротивление

Изменяя величину градуированного переменного сопротивления R_m , добиваются такого положения, чтобы ток в цепи нуль-прибора равнялся нулю. Это происходит при равенстве потенциалов в точках А и В, когда выполняется условие $R_m \cdot R_1 = R_x \cdot R_2$. Поскольку $R_1 = R_2$, величина R_m равна неизвестному сопротивлению R_x .

В этой лабораторной работе для измерения сопротивления применяется реохордный мост Р-38, в качестве источника переменного тока используется звуковой генератор ЗГ-33. При питании током звуковой частоты чувствительным нуль-прибором может служить гальванометр переменного тока, индикатор нуля или осциллограф. При отсутствии баланса на экране осциллографа появляется синусоида, которая при равновесии выравнивается в прямую линию.

2. Измерение сопротивления исследуемого раствора слабого электролита. Для определения сопротивления раствора слабого электролита пользуются такой же аппаратурой и методикой измерения, как и для определения постоянной ячейки.

Ход работы

Данная работа может быть выполнена двумя способами:

1. Залить в ячейку 25 мл 0,02 н. раствора KCl, измерить его сопротивление и рассчитать постоянную ячейки (см. раздел лабораторной работы Калибровка ячейки).
2. Вылить раствор хлорида калия, **тщательно вымыть ячейку** дистиллированной водой, а затем исследуемым раствором.
3. Последовательно измерить сопротивление раствора слабого электролита при двух фиксированных температурах по указанию преподавателя, например, 25 и 40 °С.
4. Вычислить удельную и эквивалентную электропроводности, ионные электропроводности при бесконечном разбавлении и предельную электропроводность, степень и константу диссоциации слабого электролита при выбранных температурах (см. (2.9), (2.11) - (2.15)).
5. Результаты расчетов занести в таблицу 2.4.
6. Вычислить теплоту диссоциации по уравнению изобары Вант-Гоффа (2.7).

Таблица 2.4

Результаты кондуктометрических измерений

Электролит: _____.

T, °C	T, K	R, Ом	$\chi, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\lambda, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	$\lambda_{0+}, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	$\lambda_{0-}, \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	α	K

Контрольные вопросы и задачи к лабораторной работе № 5

1. Экзо- или эндотермической является реакция диссоциации слабого электролита?

2. Можно ли при измерении электропроводности пользоваться постоянным током или переменным током низкой частоты?

3. Почему при измерении электропроводности следует пользоваться дистиллированной водой?

4. Для чего вводят постоянную ячейки? Какой физический смысл имеет эта величина? Как ее определить?

5. Имеет ли значение объем раствора, который взяли для измерения электропроводности? Что будет происходить, если электроды не полностью погружены в раствор?

6. Что называют удельной, молярной и эквивалентной электропроводностью растворов?

7. Как влияет повышение температуры на pH раствора уксусной кислоты? Обоснуйте свой ответ.

8. Как влияют на степень диссоциации уксусной кислоты: а) снижение температуры; б) повышение давления; в) разбавления раствора? Ответ обоснуйте.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Лабораторная работа № 5. Определение теплоты парообразования воды

Цель работы – определить молярную и удельную теплоту парообразования воды и изменение энтропии при испарении 1 моль воды.

Краткие теоретические сведения по работе

Как известно, вещество может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. При определенной температуре вещество переходит из одного фазового состояния в другое. Такой процесс называется фазовым переходом. Выделяют следующие фазовые переходы:

Твердое состояние \rightarrow жидкость, Жидкость \rightarrow твердое состояние,
 $\Delta H > 0$ $\Delta H < 0$

(плавление)

(кристаллизация)

Жидкость \rightarrow газ (пар), $\Delta H > 0$

Газ (пар) \rightarrow жидкость, $\Delta H < 0$

(испарение, кипение)

(конденсация)

Твердое состояние \rightarrow газ (пар),

Газ (пар) \rightarrow твердое состояние,

$\Delta H > 0$

$\Delta H < 0$

(сублимация, возгонка)

(десублимация)

Твердый- $\alpha \leftrightarrow$ твердый- β

(полиморфные превращения)

Процессы плавления, испарения, сублимации протекают с поглощением тепла и являются эндотермическими, а процессы кристаллизации, конденсации и десублимации сопровождаются выделением тепла, и являются экзотермическими. Процесс фазового перехода может протекать как в равновесных, так и в неравновесных условиях. Если, например, вода испаряется

из открытого стакана, то такой процесс фазового перехода будет протекать в неравновесных условиях, пока не исчезнет последняя капля воды. Если стакан будет закрытый, то в системе через определенное время установится равновесие, которое, кстати, будет характеризоваться давлением насыщенного пара жидкости ($P_{0,1}$).

Следует отметить, что **температура фазового перехода зависит от внешнего давления.**

Графическая зависимость температуры фазовых превращений от давления индивидуального вещества носит название «диаграммы состояния однокомпонентной системы». Для большинства веществ вид диаграммы состояния носит характер, который приведен на рисунке 3.1. Линия АО – это зависимость температуры плавления от давления; линия СО – это линия возгонки, или зависимость температуры сублимации от давления, или зависимость давления насыщенного пара вещества над его твердой поверхностью от температуры; линия ОВ – это линия кипения (испарения), или зависимость температуры кипения от давления, или зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры.

Для небольшого количества веществ (H_2O , Na , Pb , Bi и др.) диаграмма состояния такая, как приведено на рис. 3.2. Разница в характере зависимости температуры плавления от внешнего давления (линия АО). Для таких веществ молярный объем в твердом состоянии больше молярного объема в жидком состоянии ($V_{M, Kp.} > V_{M, жид.}$) и $\Delta V_M = V_{M, жидк.} - V_{M, Kp.} < 0$. В связи с этим при повышении общего давления уменьшается температура кристаллизации таких веществ.

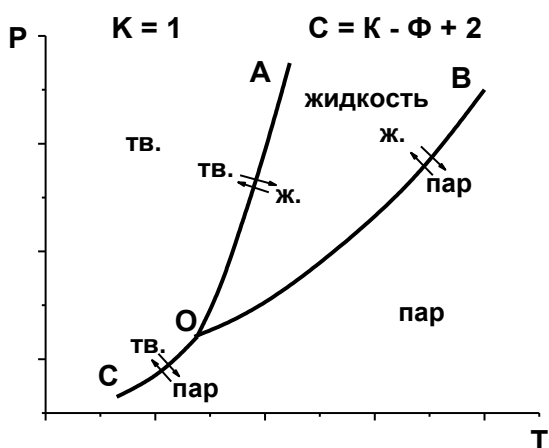


Рис. 3.1

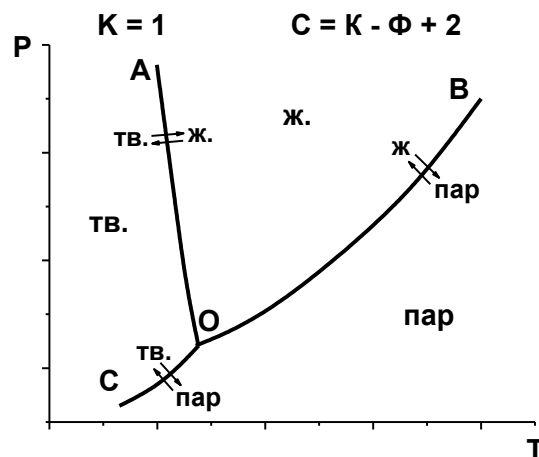


Рис. 3.2

Зависимость температуры фазового перехода от давления, а также зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_M}}, \quad (3.1)$$

где ΔH – теплота фазового перехода, которая не зависит от давления, а зависит от природы вещества и вида фазового перехода; T – температура фазового перехода; ΔV_M – изменение молярного объема системы в процессе фазового превращения; $\frac{dP}{dT}$ – производная, которая численно равна угловому коэффициенту касательной, проведенной в данной точке зависимости $P = f(T)$ (рис. 3.3).

Знак производной указывает на характер зависимости температуры фазового перехода от давления (давления насыщенного пара от температуры). Если $\frac{dP}{dT} > 0$, то с увеличением давления температура фазового перехода возрастает, а также растет и давление насыщенного пара с ростом температуры (рис. 3.1 линии ОА, ОВ, ОС). Если $\frac{dP}{dT} < 0$, то с увеличением давления температура фазового перехода уменьшается (рис. 3.2, линия ОА).

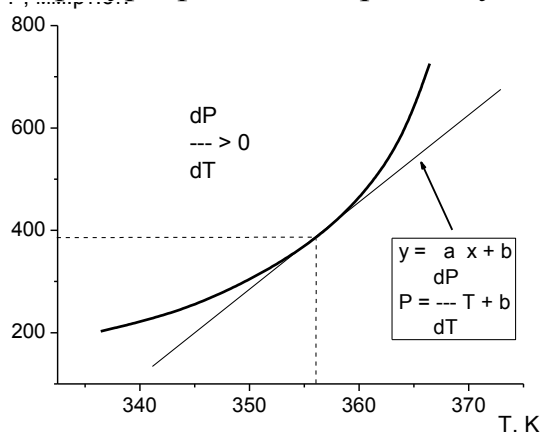


Рис. 3.3. Зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры или температуры ее кипения от внешнего давления

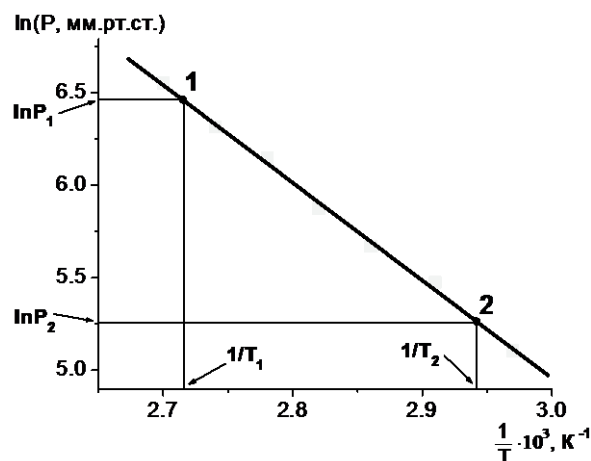


Рис. 3.4. Зависимость давления насыщенного пара от температуры в линейных координатах уравнения Клапейрона-Клаузиуса

Условия кипения жидкости – жидкость начинает кипеть, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению.

Для процессов парообразования-конденсации и сублимации-десублимации $\Delta V_M = V_{M, \text{Газ.}} - V_{M, \text{жидк. (Кр.)}} \approx V_{M, \text{Газ.}}$, поэтому $V_{M, \text{Газ.}} \gg V_{M, \text{жидк. (Кр.)}}$. Для идеального газа или пара согласно уравнению Менделеева-Клапейрона $V_M = \frac{R \cdot T}{P}$. Тогда, уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процессов кипения и сублимации можно записать в следующем виде:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2} \quad (3.2)$$

Однако, для практического применения это уравнение интегрируют. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для двух температур для процессов кипения и сублимации:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right). \quad (3.3)$$

Уравнение может быть использовано для приближенного расчета теплоты фазового перехода по значениям температуры фазового перехода при двух давлениях.

Если уравнение (3.2) проинтегрировать неопределенным интегралом, то получаем интегральное уравнение Клапейрона-Клаузиуса в *линейном виде*:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (3.4)$$

Приведенным уравнением пользуются при определении теплоты фазовых переходов графическим методом. Для этого экспериментальные данные зависимости температуры, например, кипения от давления представляют в графическом виде в так называемых линейных координатах. Если сравнить уравнение прямой линии $y = ax + b$ с уравнением (3.4), то понятно что необходимо представлять экспериментальные данные для получения линейной зависимости в координатах: $\ln P - \frac{1}{T}$ (рис. 3.4), а угловому коэффициенту a (производной $d \ln P / d \frac{1}{T}$) будет отвечать значение $(-\Delta H / R)$.

Молярную теплоту парообразования жидкости находят путем математической обработки экспериментальной зависимости температуры кипения исследуемой жидкости от давления.

Ход работы

1. В специальный сосуд набираем 40-50 см³ воды и отверстие закрываем пробкой с термометром, обернутым слоем ваты.
2. Знакомимся с установкой (см. рис. 3.5) и работой трехходового крана.

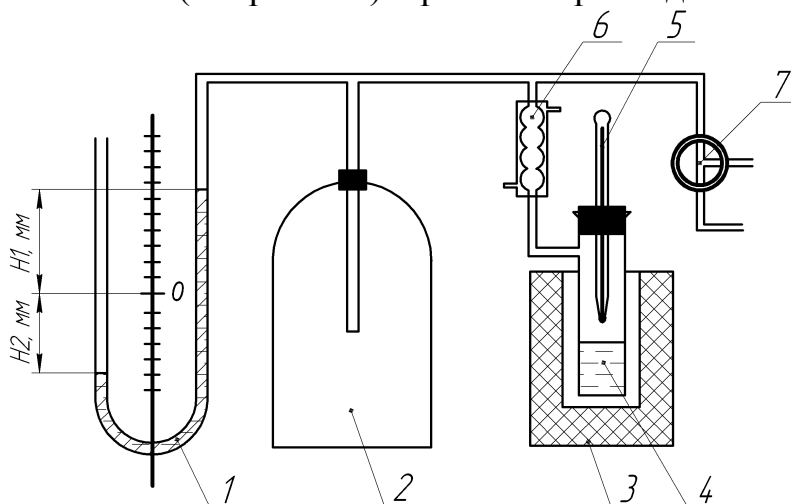


Рис. 3.5. Схема установки для определения теплоты парообразования жидкости: 1 – ртутный манометр; 2 – компенсационная емкость (для поддержания устойчивого давления во время кипения); 3 – электрический нагреватель; 4 – стакан с исследуемой жидкостью; 5 – термометр; 6 – обратный холодильник; 7 – трехходовой кран

3. Перед началом эксперимента необходимо провести предварительную проверку установки на герметичность. Для этого с помощью насоса Камовского необходимо снизить давление в системе до 200-300 мм рт. ст., и перекрыть трехходовой кран. Если в течение 5-10 мин. давление не будет расти, то система является герметичной.
4. Включаем нагреватель и ждем, пока вода закипит.
5. Как только температура кипения перестала изменяться, записываем ее значение и показатели манометра H_1 и H_2 в таблицу 3.1.
6. Временно соединяем систему с атмосферой и, с помощью трехходового крана, повышаем давление на 50-70 мм рт. ст. Ожидаем установления термического равновесия (температура должна оставаться постоянной в течение 3-5 мин.) и заносим данные в таблицу.
7. Повторяем п.6 и заносим новые данные в таблицу 3.1:

Таблица 3.1

№	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	H ₁ , мм	H ₂ , мм	P, мм рт. ст.	ln(P, мм рт. ст.)

Давление в системе с помощью ртутного манометра рассчитывается с учетом атмосферного давления по соотношению: $P = P_{\text{атм}} - (H_1 + H_2)$.

При расчете значений 1/T необходимо учитывать правила для точности расчета и округления значений. Поскольку значение T содержат три значащие цифры, то значение 1/T также должно содержать три значащие цифры (см. МУ № 1321):

P, мм рт. ст.	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	ln(P, мм рт. ст.)
700	97	370	0,00270	6,551

Дальнейшая обработка экспериментальных данных может быть проведена как с использованием численных методов (метод наименьших квадратов), так и графическим способом. (Пример оформления этой работы приведен в Приложении).

При графическом способе значения **lnP** и **1/T** наносят на график в виде хорошо заметных точек. Необходимо отметить, что экспериментальные данные всегда содержат систематические и (или) случайные погрешности и их обработка заключается в численном (МНК) или графическом аппроксимировании.

Графическая аппроксимация (в этом случае линеаризация) сводится к тому, что через нанесенные точки проводится прямая линия, таким образом, чтобы "вес" экспериментальных точек, которые не попадают на прямую с одной стороны, был уравновешен "весом" точек с другой стороны прямой.

Затем графическим путем определяется угловой коэффициент полученной прямой (производная $d \ln P / d \frac{1}{T}$). Для этого на прямой выбираем две точки; из этих точек опускаем проекции на оси, и находим их координаты (рис. 3.4). Находим производную следующим образом:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (3.6)$$

При этом производная равняется

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H}{R}. \quad (3.7)$$

Откуда находим значение молярной теплоты парообразования воды:

$$\Delta H = -R \cdot \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}}. \quad (3.8)$$

Рассчитываем удельную теплоту парообразования воды и изменение энтропии:

$$\Delta H_{\text{пит}} = \frac{\Delta H}{M}, \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (3.9)$$

Контрольные вопросы и задачи к лабораторной работе № 5

1. Назовите условие кипения жидкости.
2. Как зависит температура кипения жидкости от внешнего давления?
3. Чем отличается процесс кипения от испарения?
4. Как изменяется энтропия при произвольных кристаллизации, конденсации или десублимации в изолированной системе?
5. Как изменяется энтропия при произвольных плавлении, испарении или сублимации в изолированной системе?
6. Эндотермическим или экзотермическим является процесс парообразования?

Лабораторная работа № 6. Криоскопия

Цель работы — определить относительную молекулярную массу растворенного вещества криоскопическим методом (по температурам кристаллизации растворителя и раствора).

Краткие теоретические сведения по работе

Криоскопический метод применим к сильно разбавленным растворам неизоморфных систем. При кристаллизации такого раствора сначала выпадают кристаллы чистого растворителя, раствор становится более концентрированным, а температура кристаллизации более низкой. Так что при измерении температуры замерзания такого раствора следует определять температуру начала кристаллизации. Иногда жидкость может переохладиться и фактически кристаллизация начнется при более низкой температуре, что приведет к ошибке. Поэтому, для более точного определения температуры начала кристаллизации, нельзя допускать сильного переохлаждения раствора.

Криоскопический метод определения молярной массы неизвестного вещества основан на явлении **криоскопии**.

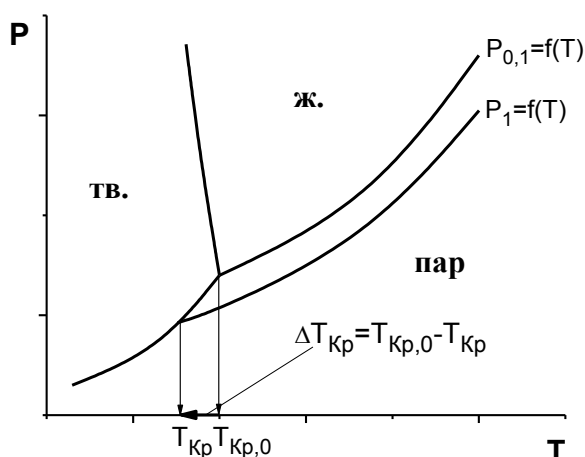


Рис. 3.6. Криоскопический эффект и расчет его величины

Криоскопия — это явление снижения температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

Для изучения снижения температуры кристаллизации (замерзания) раствора применяют криостат (рис. 3.7). Криостат представляет собой металлическую баню или стакан с толстыми стенками, заполненный охлаждающей смесью (вода со льдом), внутри которой установлены мешалка и термометр.

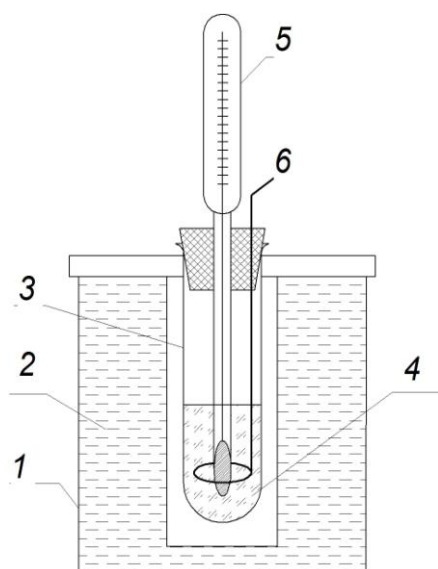


Рис. 3.7. Схема криостата:

- 1 — корпус криостата;
- 2 — охлаждающая смесь воды со льдом;
- 3 — стеклянная пробирка;
- 4 — раствор или растворитель;
- 5 — термометр Бекмана;
- 6 — мешалка

Ход работы

1. На сухую стеклянную пробирку 4 надевают резиновое кольцо с петлей из проволоки и взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г.

2. С помощью цилиндра или бюретки отмеряют такое количество растворителя, чтобы в пробирке он мог покрыть весь резервуар с ртутью термометра Бекмана (например, 30 мл бензола), заливают его во взвешенную пробирку, закрывают вспомогательной пробкой для предотвращения испарения

бензола и повторно взвешивают. Массу бензола, взятую для опыта, определяют по разности масс пробирки с бензолом и пустой пробирки.

3. Взвешивают на аналитических весах 0,3-0,4 г вещества (по указанию преподавателя), молярную массу которого следует определить.

4. Криостат заполняют охлаждающей смесью, температура которой на 4-5°C ниже, чем температура кристаллизации бензола.

5. Стеклянную пробирку помещают в криостат и, непрерывно перемешивая, охлаждают бензол до начала кристаллизации, которому соответствует прекращение снижения температуры. Температура кристаллизации, определяемая таким образом, называется «ориентировочной».

6. Стеклянную пробирку вынимают из криостата и, нагревая ее рукой, растворяют кристаллы бензола. Затем ее снова вставляют в металлическую пробирку, помещенную в охлаждающую смесь, и, не перемешивая бензол, переохлаждают его на 0,2°C ниже «ориентировочной» температуры кристаллизации. Переохлажденный бензол интенсивно перемешивают, что приводит к кристаллизации во всем объеме жидкости. При этом температура бензола резко повышается за счет теплоты кристаллизации. При температуре кристаллизации уровень ртутного столба остается постоянным длительное время. Эта температура, определенная с точностью до 0,005°C, является «точной» температурой кристаллизации бензола. Ее определение следует повторить еще дважды. Для расчета относительной молекулярной массы находят среднее значение из результатов трех опытов.

7. Навеску исследуемого вещества всыпают в пробирку с бензолом, который перемешивают до ее полного растворения. «Ориентировочную» и «точную» температуры кристаллизации раствора определяют таким же образом, как и для чистого бензола (см. п. 6).

8. Понижение температуры замерзания раствора ΔT_3 вычисляют как разность между «точными» температурами кристаллизации бензола и раствора.

9. Относительную молекулярную массу растворенного вещества M_2 рассчитывают по формуле:

$$M_2 = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3}$$

где K – криоскопическая постоянная; g_1 – масса растворителя; g_2 – масса растворенного вещества.

Результаты измерений и расчетов вносят в таблицу 3.2.

Таблица 3.2

Растворитель _____. Растворенное вещество _____.

Масса пустой пробирки _____.

Масса пробирки с растворителем _____.

Масса растворителя g_1 _____.

Масса бюкса _____.

Масса бюкса с растворенным веществом _____.

Масса растворенного вещества g_2 _____.

	Температура кристаллизации			ΔT_3 , К	Молекулярная масса растворенного вещества		Относительная погрешность
	ориентировочная	точная	средняя		установленная	истинная	
Растворитель							
Раствор							

Контрольные вопросы и задачи к лабораторной работе № 6

1. Какой эффект называется криоскопическим и эбулиоскопическим?
2. Какие свойства растворов называются коллигативными?
3. Какие методы определения молекулярных масс неэлектролитов вы знаете?
4. Как выбирают растворитель для криоскопического метода определения молекулярных масс?
5. Опишите строение термометра Бекмана.
6. Криоскопические постоянные азобензола, нафталина, бензола и камфоры составляют 8,35; 6,899; 5,07 и 40,0 соответственно. Какой из этих растворителей необходимо выбрать для наиболее точного определения молекулярной массы растворенного вещества и почему?
7. От чего зависит криоскопическая постоянная?

Лабораторная работа № 7. Изучение взаимной растворимости в двухкомпонентной системе

Цель работы – построить диаграмму взаимной растворимости и определить критическую температуру растворения системы фенол – вода.

Многие жидкости имеют ограниченную взаимную растворимость и в некотором интервале температур образуют два жидких слоя (две фазы). Такая растворимость наблюдается в системах со значительным отклонением от идеальности. Влияние температуры на растворимость в разных системах различное. В одних системах с ростом температуры взаимная растворимость увеличивается, а составы двух равновесных жидкостей сближаются. При некоторой температуре – *критической температуре растворения* – составы обеих равновесных жидких фаз одинаковы и достигается полная гомогенность системы. Температуру, при которой состоялось взаимное растворение в многокомпонентной системе, называют **температурой ликвации**. Системы, которые составляют две ограничено растворимые жидкости, взаимная растворимость которых возрастает с повышением температуры, называются системами с *верхней критической температурой* (ВКТ), например, анилин–вода. Системы, в которых взаимная растворимость увеличивается с уменьшением температуры, называются системами с *нижней критической*

температурой (НКТ), например, вода–триэтиламин, и системы, которые имеют одновременно ВКТ и НКТ, например, никотин–вода. Зависимость взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении представляют в координатах температура–состав.

Ход работы

1. Запаянные пробирки со смесями, которые содержат 10, 20, 30, 40, 60 и 70% фенола и жидкости неизвестного состава (задания № 1 и № 2), несколько раз переворачивают для образования эмульсии и устанавливают их в водяную баню (термостойкий стакан с термометром, заполненный водой). Высота уровня воды в стакане должна быть такой, чтобы пробирки были почти полностью погружены в воду.

2. Нагревают водяную баню с пробирками на электроплите и записывают в таблицу 3.3 температуры, при которых состоялось взаимное растворение – содержимое пробирки стало прозрачным, т.е. не мутным, **но не бесцветным** (температуру ликвации). При нагревании следят, чтобы жидкость в пробирках была равномерно мутной и через небольшие промежутки времени переворачивают пробирки до образования эмульсии.

Таблица 3.3

Состав жидкости в ампуле, % фенолу	Температура ликвации, °С (T↑)	Температура расслоения, °С (T↓)	Средняя температура фазового перехода, °С
10			
20			
30			
40			
60			
70			
№1			
№2			

3. Когда во всех смесях произошло растворение, то есть жидкость во всех ампулах стала прозрачной, водяную баню снимают с плитки и медленно охлаждают, постепенно, малыми порциями заменяя горячую воду холодной. Записывают состав смеси и температуру, при которой жидкость становится мутной, то есть произошло расслоение. Ампулу с расслоенной жидкостью удаляют из водяной бани.

4. Среднюю температуру фазового перехода определяют, как среднее арифметическое между температурой растворения при нагревании и расслоения при охлаждении.

5. Строят диаграмму взаимной растворимости в координатах температура фазового перехода – состав смеси (% фенола) и определяют критическую температуру растворения (ВКТ).

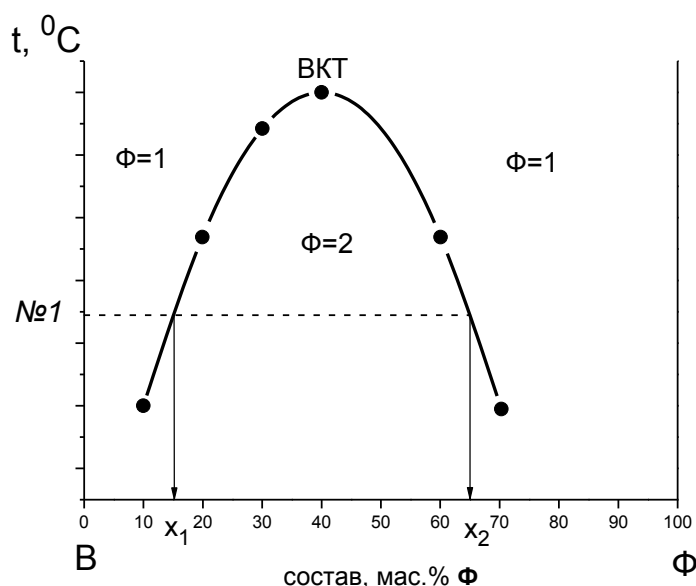


Рис. 3.7. Диаграмма взаимной растворимости двух ограниченно растворимых жидкостей
(*диаграмма ликвации*)

6. С помощью диаграммы и температур ликвации для заданий № 1 и № 2 определяют их состав. Для этого на построенную диаграмму взаимной растворимости наносят среднюю температуру ликвации, например, для пробирки № 1. Такую температуру ликвации может иметь система состава X_1 и X_2 . Если в исходной пробирке визуально количество бесцветного слоя было больше количества окрашенного слоя, то делаем вывод, что пробирка имеет состав X_1 , и наоборот (рис. 3.7).

Контрольные вопросы к лабораторной работе № 7

1. Перечислите возможные типы бинарных жидких систем с ограниченной растворимостью. Приведите примеры.
2. Что называют температурой ликвации?
3. В чем заключается правило прямолинейного диаметра Алексеева, каково его практическое значение?
4. Что называется нодами и конодами?
5. Каким количеством степеней свободы обладают системы с ограниченной растворимостью, если фигуративная точка расположена на поле диаграммы, на кривой и при критической температуре растворения?

Лабораторная работа № 8. Термический анализ

Цель работы – получить кривые охлаждения для нафталина, дифениламина и их сплавов известного состава и построить диаграмму плавкости системы нафталин-дифениламин.

Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, проводят с помощью физико-химического анализа, основу которого составляет изучение функциональной зависимости между физическими свойствами (электрическими, механическими, оптическими и др.) химически равновесной системы и факторами, определяющими равновесие. Экспериментальные зависимости изображают в виде диаграмм состояния состав–свойство. Для двухкомпонентных систем состав откладывают обычно на оси абсцисс, а свойства – на оси ординат. Одним из наиболее распространенных видов физико-химического анализа является термический анализ, который представляет собой совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. На рис. 3.7 приведены способы построения диаграммы состояния (диаграммы плавкости). На рис. 3.7а приведены кривые охлаждения (зависимости температура – время), по которым построена диаграмма плавкости (рис. 3.7б) **двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состояниях (системы двух неизоморфных веществ).**

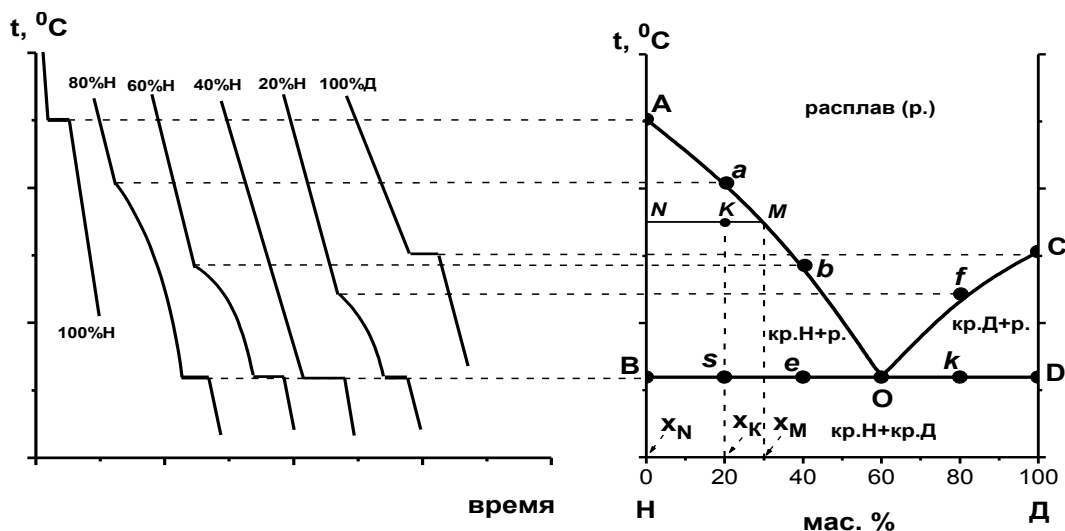


Рис. 3.7. Построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Если чистые компоненты нафталин (Н) или дифениламин (Д) (кривые 100% Н или 100% Д) нагреть до температуры большей чем температура их плавления, а затем медленно охлаждать расплав, то температура будет

монотонно снижаться, пока расплав не начнет кристаллизироваться. При кристаллизации будет выделяться теплота (кристаллизация является экзотермическим процессом), и снижение температуры прекратится, а на кривых охлаждения будет наблюдаться горизонтальный отрезок, соответствующий температуре кристаллизации чистых компонентов. Когда весь расплав затвердевает, начинается дальнейшее монотонное уменьшение температуры. По кривым охлаждения 100% Н и 100% Д наносят две фигуративные точки на диаграмме плавкости (рис. 3.7б). Для этого продолжают горизонтальные участки кривых 100% Н и 100% Д (см. пунктирные линии) и наносят точки *A* и *C*. Если система состоит из двух компонентов, то на кривой охлаждения появляются новые характеристические точки – точки перегиба. Когда при охлаждении такой системы (кривые 80% Н, 60% Н, 20% Н) будет достигнута температура, при которой раствор становится насыщенным относительно одного из компонентов, то этот компонент начинает кристаллизироваться. При этом выделяется теплота, которая несколько замедляет охлаждение, поэтому на кривых в этом месте наблюдается перегиб. Далее кривые идут не горизонтально, а монотонно снижаются, поскольку по мере кристаллизации одного компонента расплав обогащается вторым компонентом, т.е. состав жидкой фазы изменяется, что снижает температуру кристаллизации. Наконец расплав становится насыщенным относительно обоих компонентов, в результате чего при охлаждении Н и Д кристаллизуются одновременно. Состав жидкой фазы при этом не изменяется, и смесь кристаллизуется, как индивидуальное вещество, а на кривых охлаждения 80% Н, 60% Н, 20% Н наблюдается горизонтальный участок. После завершения кристаллизации всего образца, температура начинает резко уменьшаться. По изломам на кривых 80% Н, 60% Н, 20% Н на диаграмму плавкости наносят фигуративные точки *a*, *b*, *f*. Если состав системы таков (в нашем случае это 40% Н), что в момент начала затвердевания расплав насыщен относительно обоих компонентов, то при ее охлаждении начинает кристаллизироваться одновременно и Н, и Д, а кривая имеет такой же характер, что и индивидуальное вещество (рис. 3.7а, кривая 40% Н). Такой сплав называется **эвтектическим**. Он плавится или кристаллизуется при наиболее низкой температуре по сравнению с другими. Твердый эвтектический сплав содержит две твердые фазы (кристаллы Н и Д). По горизонтальным отрезкам кривой 40% Н на диаграмму наносят точку *O*. Соединяя на диаграмме плавкости (рис. 3.7б) точки *A*, *a*, *b*, *O*, *f* и *C* получают линию **ликвидуса**, выше которой система находится в жидком состоянии. Через точки *s*, *e*, *O* и *k* проводят горизонтальную прямую линию **ВД** – **линию солидуса**, ниже которой система находится в твердом состоянии.

Правило рычага: фигуративная точка разделяет проведенную через нее **ноду** на отрезки обратно пропорциональные количествам (массам) равновесных фаз в этой точке. Пользуясь правилом рычага можно определить соотношение масс жидкой и твердой фаз в точке *K* (рис. 3.7):

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{NK}{KM} = \frac{x_K - x_N}{x_M - x_K} = \frac{30 - 20}{20 - 0} = \frac{1}{2}.$$

Ход работы

1. Пробирки с термометром, содержащие чистые вещества и их сплавы, помещают на водяную баню и нагревают до температуры, которая на 5-10 градусов больше температуры полного расплавления чистых веществ или сплавов. Записывают температуру начала плавления.

Таблица 3.4

Время, минут	Температура системы, °С					
	100 мас.% нафталина	20 мас.% нафталина	40 мас.% нафталина	60 мас.% нафталина	80 мас.% нафталина	100 мас.% дифениламина

2. Пробирку с расплавом фиксируют в штативе и охлаждают на воздушной бане, регистрируя температуру расплава каждые 30-60 секунд по указанию преподавателя с точностью до 0,5°С. **Температуру при которой начинается кристаллизация (визуально наблюдается начальное помутнение расплава) нужно подчеркнуть в таблице.**
3. Результаты опытов заносят в таблицу 3.4 .
4. Охлаждение проводят до полной кристаллизации расплава (по указанию преподавателя).
5. Строят кривые охлаждения в координатах температура – время.
6. По кривым охлаждения строят диаграмму плавкости.

Контрольные вопросы к лабораторной работе № 8

1. В чем суть физико-химического анализа?
2. В чем заключается термический анализ?
3. Каков характер кривых охлаждения в зависимости от состава сплава? Как построить диаграмму плавкости по кривым охлаждения?
4. Привести диаграммы плавкости и построить кривые охлаждения для систем: а) изоморфных веществ; б) неизоморфных с простой эвтектикой; в) с двумя конгруэнтно плавящимися химическими соединениями; г) с двумя инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями.
5. На диаграммах плавкости п. 4 нанесите фигуративные точки, соответствующие: а) равновесию двух твердых фаз; б) равновесию трех фаз; в) одной твердой фазе; г) равновесию двух фаз одинакового состава; д) равновесию трех фаз. Рассчитайте в этих точках число степеней свободы.
6. В чем заключается отличие понятий «эвтектика», «эвтектическая точка» и «эвтектическая температура»?
7. Что такое нода?
8. Сформулируйте правило рычага, и приведите пример его применения на диаграмме.

Лабораторная работа № 9

Изучение адсорбции на границе раствор-воздух

Цель работы – Построить изотерму поверхностного натяжения раствора ПАВ, рассчитать адсорбцию на границе раствор–воздух.

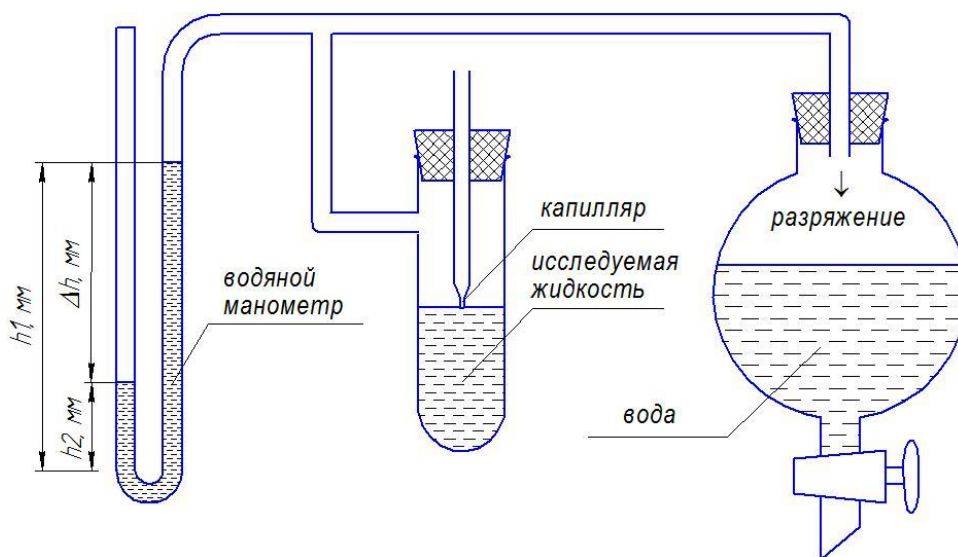
Для измерения величины поверхностного натяжения можно применить метод максимального давления пузырька (метод Ребиндера). Метод основан на том, что давление, необходимое для выдавливания газа из капилляра, опущенного в жидкость, пропорционально поверхностному натяжению на границе жидкость-газ:

$$\sigma = K \cdot P$$

где K — постоянная данного прибора; P — давление, при котором проскакивает пузырек.

Постоянная прибора зависит от формы капилляра, его сечения, глубины погружения и температуры.

Установка Ребиндера для определения поверхностного натяжения представляет собой сосуд с исследуемой жидкостью, закрытый пробкой, в которую вставлена открытая трубка-пипетка с оттянутым капиллярным концом ($r < 0,1$ мм). Манометр представляет собой U-образную трубку, наполненную водой и снабженную миллиметровой шкалой. Разряжение создается с помощью водяного эжектора.



Ход работы

1. Определение постоянной установки Ребиндера.

Константа прибора устанавливается по жидкости, поверхностное натяжение которой является известной величиной. Для водных растворов такой жидкостью является вода.

$$K = \frac{\sigma_{H_2O}}{P_{H_2O}}$$

Для определения постоянной K в сосуд заливают дистиллированную воду, плотно закрывают пробкой с капилляром. С помощью крана избыток

воды сливают так, чтобы капилляр был погружен на 0,5-1 мм. Краном эжектора устанавливают постоянную скорость вытекания жидкости, обеспечивая равномерный проскок пузырьков (1 пузырек за 10-20 с). При этом фиксируют максимальное h_1 и минимальное h_2 положение уровня водяного столба в манометре. Рассчитываем постоянную прибора:

$$\Delta h(\text{H}_2\text{O}) = h_1 - h_2;$$

$$K = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h(\text{H}_2\text{O})}.$$

Величину поверхностного натяжения воды подставляем из таблицы:

t, °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\sigma_{\text{H}_2\text{O}},$ мДж/м ²	73,5 1	73,3 6	73,2 1	73,0 5	72,8 9	72,7 5	72,5 9	72,4 4	72,2 8	72,1 3	71,9 7	71,8 2

2. Измерение поверхностного натяжения растворов ПАВ.

В сосуд заливают исследуемый раствор и плотно закрывают пробкой с капилляром, контролируя глубину погружения (0,5-1 мм).

При измерении поверхностного натяжения серии растворов ПАВ разной концентрации, растворы необходимо отсортировать в сторону увеличения концентрации и эксперимент надо начинать с самого разбавленного раствора.

Данные эксперимента заносят в таблицу:

Температура растворов _____, °C.

$C_{\text{ПАВ}}$	$h_1, \text{мм}$	$h_2, \text{мм}$	$\Delta h, \text{мм}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
0,0063				
0,0125				
0,0250				
0,05				
0,075				
0,1				

Величину поверхностного натяжения на границе раствор ПАВ – воздух рассчитываем по уравнению:

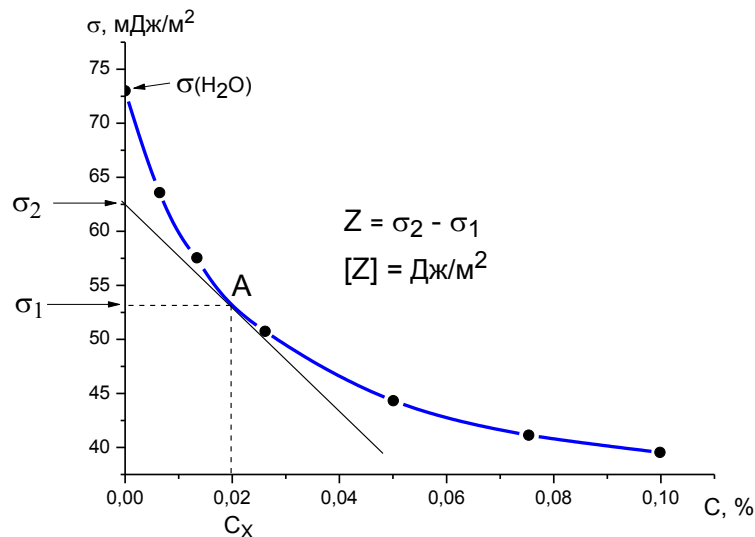
$$\sigma = K \cdot \Delta h$$

или

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta h(\text{H}_2\text{O})} \cdot \Delta h.$$

3. Построение изотермы поверхностного натяжения.

На миллиметровой бумаге строим график зависимости величины поверхностного натяжения от концентрации ПАВ (σ -C). Через нанесенные точки проводим сглаженную, усредненную линию с помощью лекала или изогнутой линейки. Кривая должна выходить из точки, соответствующей поверхностному натяжению воды $\sigma(\text{H}_2\text{O})$.



Расчет величины адсорбции на границе раствор-воздух при заданной концентрации ПАВ

Величину адсорбции можно рассчитать по адсорбционному уравнению Ленгмюра:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

Для этого проведем касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке А, соответствующей заданной концентрации C_x (в примере $C_x=0,02\%$). Определим величину σ_1 , проведя проекцию из точки А на ось поверхностного натяжения. Определим координату пересечения касательной с осью ординат σ_2 . Найдем величину Z :

$$Z = \sigma_2 - \sigma_1.$$

Рассчитаем величину адсорбции при концентрации ПАВ C_x :

$$\Gamma_x = \frac{Z}{RT}$$

где, Γ_x – величина адсорбции, моль/м²; $R=8,314$ Дж/мольК;
 T – температура эксперимента, К.

Контрольные вопросы к лабораторной работе № 9

1. Дайте определение понятию «Поверхностное натяжение».
2. Что такое Адсорбция?
3. Дайте характеристику количественным способам выражения величины адсорбции.
4. На каком принципе основан метод определения поверхностного натяжения Ребиндера?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 382 с.
2. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988.
3. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с.
4. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.

Приложение 1. Пример оформления лабораторной работы

Лабораторная работа № ____

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ВОДЫ

Цель работы: определить молярную и удельную теплоту парообразования воды и изменение энтропии при испарении 1 моль воды.

ТЕОРИЯ

Молярная теплота парообразования жидкости – это количество тепла необходимое для преобразования 1 моля жидкости в пар. Молярную теплоту парообразования жидкости находят путем математической обработки экспериментальной зависимости температуры кипения исследуемой жидкости от давления. Зависимость температуры фазового перехода от давления, а также зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_M}, \quad (1)$$

где ΔH – теплота фазового перехода, которая не зависит от давления, а зависит от природы вещества и вида фазового перехода; T – температура фазового превращения; ΔV_M – изменение объема системы в процессе фазового превращения.

Для процессов парообразования–конденсации и сублимации–десублимации $\Delta V_M = V_{M, г.} - V_{M, ж(т)} \approx V_{M, м.}$, поскольку в этих случаях $V_{M, г.} \gg V_{M, ж(т)}$. Если в данном случае применимо уравнение Менделеева-Клапейрона, то уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно записать следующим образом:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}. \quad (2)$$

Однако, для определения теплоты парообразования уравнение (2) используют в интегральном линейном виде (3) или в интегральном виде для двух температур (4):

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{Вип.}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}; \quad (3)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{Вип.}}}{R} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (4)$$

Уравнение (4) может быть использовано для приближенного расчета теплоты фазового превращения по значениям температуры фазового перехода при двух давлениях.

Уравнение (3) лежит в основе определения теплоты фазовых переходов графическим методом.

ХОД РАБОТЫ

1. В стакан набираем 40-50 см³ воды и отверстие закрываем пробкой с термометром, обернутым слоем ваты.

2. Знакомимся с установкой и работой трехходового крана.
3. Перед началом эксперимента необходимо провести предварительную проверку установки на герметичность. Для этого с помощью насоса Камовского необходимо снизить давление в системе до 200-300 мм рт. ст., и перекрыть трехходовой кран. Если в течение 5-10 минут давление не будет расти, то система является герметичной.
4. Включаем нагреватель и ждем пока вода закипит.
5. Как только температура кипения перестала изменяться, заносим ее значение и показатели манометра H_1 и H_2 в таблицу.
6. Временно соединяем систему с атмосферой с помощью трехходового крана и повышаем давление на 50-70 мм рт. ст. Ожидаем, пока установится термическое равновесие (температура должна оставаться постоянной в течение 3-5 мин.) и заносим данные в таблицу.
7. Повторяем п. 6 заносим новые данные в таблицу:

Давление в системе рассчитываем учитывая атмосферное давление, которое в ходе исследования составляло 750 мм рт. ст.: $P = 750 - (H_1 + H_2)$, мм рт. ст.

Заносим результаты эксперимента в таблицу:

№	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	H ₁ , мм	H ₂ , мм	P, мм рт. ст.	ln(P, мм рт. ст.)
1	64	337	0,00297	293	292	165	5,106
2	71	344	0,00291	258	257	235	5,460
3	77	350	0,00286	228	227	295	5,687
4	81	354	0,00282	198	197	355	5,872
5	87	360	0,00278	145	145	460	6,131
6	92	365	0,00274	93	92	565	6,337
7	97	370	0,00270	25	25	700	6,551

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

По данным таблицы строим на миллиметровке зависимости $P=f(T)$ и $\ln P=f(1/T)$.

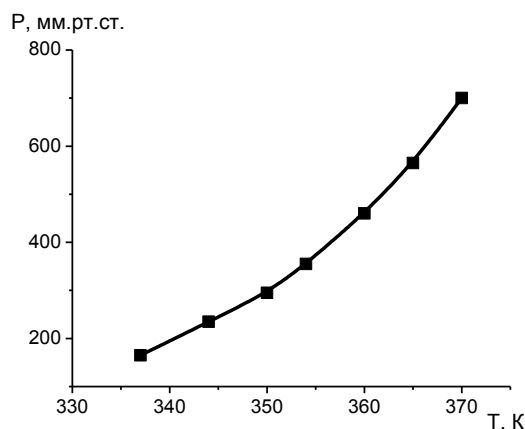


Рис. 1. Зависимость температуры кипения воды от внешнего давления или давления насыщенного пара воды от температуры

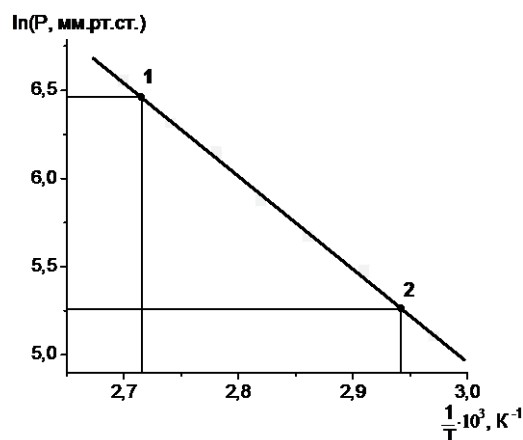


Рис. 2. Зависимость температуры кипения воды от внешнего давления в линейных координатах уравнения Клапейрона-Клаузиуса

Графическим путем определяем угловой коэффициент построенной прямой (производную $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}}$). Для этого на прямой выбираем две точки; из этих точек опускаем проекции на оси, и находим их координаты. Найденные координаты точек 1 и 2 имеют следующие значения:

$$\ln P_1 = 6,469, \quad \frac{1}{T_1} = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}; \quad \ln P_2 = 5,252, \quad \frac{1}{T_2} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Находим производную:

$$\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{5,252 - 6,469}{2,94 \cdot 10^{-3} - 2,72 \cdot 10^{-3}} = -5531 \text{ K}.$$

Учитывая, что производная равняется $\frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R}$, рассчитываем значение молярной теплоты парообразования воды:

$$\Delta H_{\text{исп}} = -R \cdot \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = -8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \cdot (-5531 \text{ K}) = 45984 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Находим удельную теплоту парообразования воды:

$$\Delta H_{\text{уд}} = \frac{\Delta H}{M} = \frac{45984 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{0,018 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 2554667 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} = 255,47 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Вывод: полученная экспериментальная зависимость температуры кипения воды от давления подчиняется уравнению Клапейрона-Клаузиуса. По этому уравнению рассчитаны молярная и удельная теплоты парообразования, которые составляют 45984 Дж/моль и 255,47 кДж/кг, соответственно.

