

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Информационно-измерительная техника и технологии»

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

по дисциплине
«Физическая химия»

В 2 частях

Часть 2

Минск 2004

УДК 544(076.5)

ББК 24.5

Л 12

В издании дано описание лабораторных работ по курсу «Физическая химия» в соответствии с учебной программой для студентов специальности «Технология материалов и компонентов электронной техники». Приведены теоретические основы по каждой работе, описание установок, порядок выполнения лабораторных работ, примеры расчета и обработки результатов экспериментов, а также список рекомендуемой литературы.

Часть 1 настоящего издания вышла в свет в 2002 году.

Составители:

Е.Ф. Карпович, Т.В. Колонтаева

Рецензенты:

С.П. Сернов, Н.М. Бобкова

ISBN 985-479-184-X

© Е.Ф. Карпович, Т.В. Колонтаева,
составление, 2004

Введение

В процессе изучения дисциплины «Физическая химия» наряду с лекциями и практическими занятиями большую роль играет выполнение лабораторных работ.

Теория и практика синтеза и применения различных материалов должна базироваться на тщательном количественном и качественном анализе фазовых превращений в системах при различных температурах, определении вероятности и предпочтительности тех или иных химических реакций, теоретическом расчете свойств материалов по заданному составу. Без владения навыками использования анализа поведения материалов в различных условиях невозможны направленный синтез новых материалов и обоснованное использование их на практике.

Выполнение лабораторных работ позволит закрепить теоретические положения основных разделов физической химии, ознакомиться с современными методиками научного исследования и проанализировать полученные экспериментальные результаты. В итоге можно выполнить небольшое, полностью завершённое научное исследование.

Настоящий практикум является продолжением предыдущего издания лабораторного практикума (часть 1). Он содержит лабораторные работы, отражающие разделы курса физической химии, не вошедшие в часть 1: «Термодинамика», «Закон распределения», «Химическое равновесие», «Взаимная растворимость жидкостей».

Особенностью изложенного материала по каждому из разделов является наличие достаточно обширной теоретической части, проработка которой позволяет студентам самостоятельно подготовиться к занятиям, что особенно актуально в начале семестра. Далее следует описание экспериментальной части работ.

В конце издания приводится список литературы, изучение которой будет способствовать более детальному выполнению работ.

Целью пособия является приобретение студентами четких, основанных на достижениях современной науки представлений о многообразной природе физико-химических явлений, происходящих в веществах при различных условиях.

После выполнения лабораторной работы предусматривается оформление отчета, который включает:

- 1) титульный лист;
- 2) основные теоретические положения;
- 3) порядок выполнения работы с представлением результатов в виде таблиц и графических зависимостей;
- 4) анализ полученных результатов, выводы.

При проведении лабораторных работ необходимо строго придерживаться требований техники безопасности, разработанных для химической лаборатории.

Лабораторный практикум предназначен для студентов специальности 1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов электронной техники».

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы

1. Определение теплового эффекта растворения соли.
2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации

5.1. Теоретические сведения

Раздел физической химии, который занимается изучением тепловых эффектов химических реакций и физико-химических процессов, называется *термохимией*.

В основе изучения термохимических процессов лежит *первый закон термодинамики*: теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и на совершение системой работы над внешней средой.

Существует математическое выражение I закона термодинамики:

$$Q = \Delta E + A,$$

где Q – количество сообщенной системе теплоты;

ΔE – приращение внутренней энергии;

A – работа.

Различают следующие термодинамические функции: **внутренняя энергия** E , изменение которой характеризует процесс, проведенный при постоянном объеме; **энтальпия** H – “теплосодержание”, изменение которой характеризует процесс, проведенный при постоянном давлении; **теплота** Q ; **суммарная работа** A , совершенная системой (например, адиабатическое расширение газа), или работа, произведенная над системой (например, адиабатическое сжатие газа).

Первый закон термодинамики постулирует, что для любой системы можно ввести функцию состояния, называемую внутренней энергией, которая всегда увеличивается на величину сообщенного системе тепла и уменьшается на величину совершенной системой работы.

Термодинамика не позволяет ничего сказать о составляющих внутренней энергии. Согласно молекулярно-кинетической теории строения вещества, **внутренняя энергия** представляет собой сумму всех видов энергии, присущих данной изолированной системе, переходящих друг в друга (исключая энергию ее механического движения в пространстве). Внутренняя энергия является **функцией состояния системы**, т.е. не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. При постоянном количестве вещества внутренняя энергия системы зависит от ее параметров – давления, объема и температуры, связанных между собой уравнением состояния, поэтому фактически внутренняя энергия зависит только от двух из них.

Энтальпия также является функцией состояния. Разница между внутренней энергией и энтальпией значительна, главным образом, для систем, содержащих вещества в газообразном состоянии, так как для газов при невысоких давлениях PV близко к RT , т.е. того же порядка, что и кинетическая энергия поступательного движения молекул. Для конденсированных состояний разница между внутренней энергией и энтальпией относительно невелика и для веществ в кристаллическом состоянии в обычных условиях не превышает 5 %.

Энергия может передаваться от одной части системы к другой в форме **работы** или в форме **теплоты**.

В термодинамике принято следующее правило знаков: работа системы является положительной, если ее совершает сама система. Работу системы часто разбивают на 2 части: **работу расширения**

(работу против внешнего давления) и все остальные виды работы, называемые *полезной работой*. Предоставленная самой себе система всегда стремится увеличить свой объем. Поэтому работа расширения положительна, если объем системы увеличивается. Работа характеризует не состояние системы, а процесс, в котором участвует система, и зависит от пути процесса.

Теплота не является функцией состояния. Количество теплоты, выделяемой или поглощаемой системой при переходе из одного состояния в другое, тоже зависит от пути процесса.

Тепловым эффектом реакции называется количество теплоты, выделенной или поглощенной системой при отсутствии полезной работы и при одинаковой температуре исходных и конечных веществ.

Процессы, протекающие с выделением тепла, называются *экзотермическими*, а с поглощением тепла – *эндотермическими*. Тепловой эффект характеризуется не только абсолютной величиной, но и знаком. Исторически сложились 2 системы знаков: *термохимическая* и *термодинамическая*. В первой из них тепловой эффект экзотермической реакции считается положительным. Эндотермические реакции сопровождаются отрицательным тепловым эффектом. В термодинамике принята обратная система знаков, т.е. тепло, поглощенное системой, считается положительным; тепло, отданное системой в окружающую среду, – отрицательным.

Первый закон термодинамики позволяет систематизировать данные по тепловым эффектам химических реакций.

Закон Гесса гласит: тепловой эффект химического превращения зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от пути, по которому реакция протекает, и от того, какие промежуточные вещества при этом образуются.

Закон Гесса был установлен эмпирическим путем. Он вполне точен только при условии, если процессы протекают или при постоянном объеме, или при постоянном давлении.

Проведя химическую реакцию между двумя веществами, взятыми в определенных количествах, а затем разлагая весь продукт реакции на первоначальные вещества, мы совершаем круговой процесс. Тепловой эффект кругового процесса равен нулю, – сколько тепла выделяется при соединении, столько же поглощается при разложении. *Первое следствие* закона Гесса: тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен по абсо-

лютной величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.

Закон Гесса имеет большое практическое значение, так как часто нельзя непосредственно определить теплоту образования какого-либо химического соединения, но можно определить теплоту его разложения, или наоборот, легко определить теплоту образования, а определение теплоты разложения представляет большие экспериментальные трудности. Закон позволяет построить весьма компактные термодинамические базы данных и резко ограничить число необходимых экспериментов по определению тепловых эффектов реакций.

Согласно **второму следствию**, если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

Третье следствие гласит, что если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

Теплотой образования называют эффект реакции образования 1 моля данного соединения из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при данных условиях (P и T).

Согласно **четвертому следствию**, тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования конечных и начальных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Для органических соединений, большей частью, нельзя осуществить реакцию их непосредственного образования из простых веществ и, тем более, нельзя измерить теплоту образования. Однако для них легко осуществляется реакция полного сгорания. В большинстве случаев это – быстро идущая реакция, тепловой эффект которой может быть измерен с помощью калориметра. Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$, галогеноводороды и т.п.

Теплотой сгорания называют тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моля данного вещества при данных условиях (P и T).

По теплоте сгорания органических соединений можно определить теплоту их образования из простых веществ, пользуясь **пятым следствием** закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания начальных и конечных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Теплота сгорания известна в настоящее время для большого числа органических соединений. Теплота образования и теплота сгорания приведены в справочниках.

В качестве единицы измерения теплоты употребляют *калорию*, численно равную тому количеству теплоты, которое необходимо для нагрева 1 г воды на 1°C (от 14,5 °до 15,5°). В качестве основной единицы для измерения теплоты в системе СИ установлена единица работы – *джоуль*. Так как в силу эквивалентности работа и теплота пропорциональны друг другу, они могут быть измерены одной и той же единицей. Калория сохраняется как внесистемная единица, величина которой принята равной 4,184 Дж. Кроме указанных применяют и более крупные единицы – *килокалории* (ккал) и *килоджоули* (кДж).

Наибольшее практическое значение имеет влияние температуры на тепловые эффекты процессов. Исследуя эту зависимость, Кирхгоф дал простой термодинамический вывод закона изменения теплоты реакции в зависимости от температуры, воспользовавшись законом сохранения энергии.

Температурным коэффициентом теплового эффекта называется приращение теплового эффекта, соответствующее изменению температуры на 1 градус.

Закон Кирхгофа: температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению суммарной теплоемкости системы, обусловленному протеканием данной реакции.

Закон Кирхгофа можно применить для определения тепловых эффектов при постоянном объеме либо при постоянном давлении.

При растворении твердых веществ в большинстве случаев наблюдается охлаждение раствора. При растворении твердого вещества разрушается его кристаллическая решетка, а это требует затраты энергии (теплота плавления). Однако растворяемое вещество, кроме того, вступает в химическое взаимодействие с растворителем, в частности, образует с ним соединения, называемые **сольва-**

тами (в случае растворения в воде – *гидратами*), при этом также выделяется теплота. Следовательно, теплота растворения представляет собой алгебраическую сумму теплоты плавления растворимого вещества и теплоты химического взаимодействия его с растворителем. Если теплота химического взаимодействия велика, то вместо охлаждения может наблюдаться разогревание раствора.

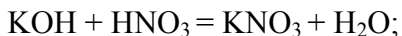
Теплота растворения зависит от относительных количеств растворителя и растворяющегося вещества. Если относить ее к постоянному количеству растворимого вещества, то обычно она бывает большей для растворов меньшей концентрации.

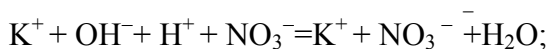
Теплотой растворения называется количество теплоты, поглощаемой или выделяющейся при растворении 1 моля вещества в очень большом количестве растворителя, т.е. в таком количестве растворителя, что дальнейшее его прибавление не сопровождается измеримым тепловым эффектом.

Вещества, обладающие большим сродством к воде, и поэтому легко образующие гидраты, имеют положительные теплоты растворения. Наоборот, вещества, слабо образующие гидраты, имеют отрицательные теплоты растворения в воде.

Теплотой нейтрализации называется количество теплоты, выделяющееся при нейтрализации эквивалента кислоты эквивалентом основания. Так как теплота растворения кислоты, основания и образующейся соли зависит от концентрации растворов, то при нейтрализации концентрированных растворов кислот и щелочей в величинах теплот нейтрализации не обнаруживается простой закономерности.

Иначе обстоит дело в разбавленных растворах. Экспериментальные определения показывают, что теплота нейтрализации разбавленных растворов сильных кислот и сильных оснований имеет одну и ту же величину, в среднем равную 13,4 ккал, независимо от рода кислоты и основания. Это объясняется тем, что сильные основания, сильные кислоты и их соли в разбавленных растворах диссоциированы нацело, и теплота нейтрализации является теплотой образования молекул недиссоциированной воды из ионов гидроксила и водорода. Например:





Поэтому для всех реакций нейтрализации сильных кислот сильными основаниями тепловой эффект должен быть один и тот же.

При нейтрализации слабых кислот слабыми основаниями наблюдаются значительные отклонения. Это объясняется тем, что происходящие при этом диссоциация кислоты и основания, а также образование соли из ионов в тех случаях, когда эта соль мало диссоциирована, также сопровождаются тепловыми эффектами.

5.2. Описание экспериментальной установки – калориметра

В основе калориметрических измерений лежат закон Гесса и закон Кирхгофа.

Экспериментальное определение тепловых эффектов проводят в специальных приборах – *калориметрах*. Конструкции калориметров разнообразны и зависят от особенностей изучаемого процесса. На рис. 5.1 представлена схема простейшего калориметра с изотермической оболочкой, который можно использовать для определения теплот растворения солей, гидратообразования, нейтрализации.

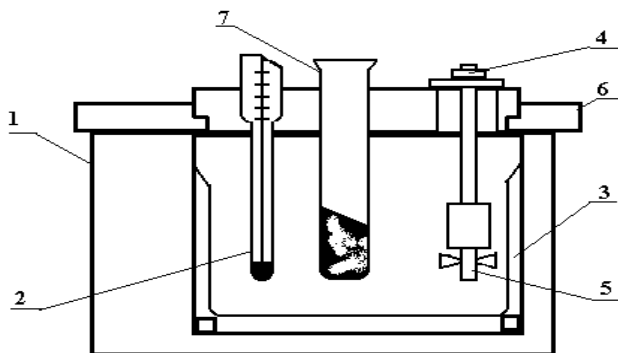


Рис. 5.1. Устройство калориметра:

- 1 – изотермическая оболочка; 2 – термометр; 3 – калориметрический стакан;
4 – синхронный электродвигатель; 5 – мешалка; 6 – крышка изотермической
оболочки; 7 – пробирка или ампула

Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрического сосуда, где происходит процесс растворения, и внешней оболочки, которая защищает калориметрический сосуд от прямых контактов с теплопроводящими телами и от потоков воздуха.

Роль внешней оболочки выполняет большой толстостенный сосуд. В зависимости от метода поддержания температуры внешней оболочки калориметры подразделяются на *диатермические*, температура которых в течение всего опыта сохраняется постоянной, и *адиабатические*, температуру которых в течение всего опыта следует поддерживать равной температуре калориметрического сосуда (теплообмен отсутствует). В нашем случае температура внешней оболочки в процессе опыта практически не изменяется и близка к температуре окружающего воздуха, следовательно, данный калориметр является диатермическим. Оболочка содержит значительное количество воды, обладающей относительно большой удельной теплоемкостью. Теплообмен учитывается специальными методами.

В зависимости от цели работы стакан заполняют различной калориметрической жидкостью: водой, раствором щелочи, раствором соли и т.д.

Для равномерного теплообмена между калориметрической жидкостью и изотермической оболочкой, а также для ускорения смешения в процессе опыта, калориметр снабжен мешалкой, которая приводится во вращение синхронным электродвигателем. На крышке изотермической оболочки имеется отверстие для ввода в калориметр исследуемого вещества (пробирки с солью, ампулы с кислотой и т.д.). Измерение температуры в ходе опыта производится с помощью термометра.

При проведении опыта в диатермическом калориметре величина теплового эффекта рассчитывается по уравнению

$$\Delta H = K\Delta T,$$

где ΔH – величина теплового эффекта;

ΔT – изменение температуры калориметрического сосуда, вызванное изучаемым процессом;

K – суммарная теплоемкость калориметрического сосуда.

Величина ΔT называется *истинным подъемом* температуры.

Величина K называется *тепловым значением калориметра*. В тех случаях, когда не требуется высокой точности измерений, она может быть вычислена по формуле

$$K = \sum m_i c_i,$$

где m_i и c_i – соответственно масса и теплоемкость отдельных частей калориметрического сосуда, т.е. стакана, мешалки, термометра и раствора вещества.

Однако теплоемкость, состав и вес отдельных частей калориметрического сосуда не всегда известны с достаточной точностью. Кроме того, калориметрическая система не имеет строго определенных границ. Например, невозможно указать, какая часть выступающего из стакана стержня термометра или мешалки относится к калориметрическому сосуду. Поэтому более надежным методом определения величины K является сравнительный. Сущность этого метода заключается в том, что в калориметре определяют изменение температуры, вызванное растворением соли KCl , теплота растворения которой хорошо известна. Тогда величину K вычисляют по формуле

$$K = \frac{\Delta H_{KCl}}{\Delta T_{KCl}} \cdot \frac{m}{M},$$

где ΔH_{KCl} – теплота растворения соли;

m – навеска KCl ;

M – молекулярная масса.

Вследствие разности температур калориметрического сосуда и окружающего его воздуха между ними возникает теплообмен. Некоторое (незначительное) количество теплоты выделяется также в результате перемешивания. В итоге калориметр может нагреваться или охлаждаться. Изменение температуры калориметра, обусловленное неизбежным теплообменом с окружающей средой, не позволяет непосредственно измерить истинное изменение температуры калориметра ΔT , связанное с растворением соли. На опыте мы всегда наблюдаем суммарное изменение температуры $\Delta T_{\text{набл}}$, вызванное растворением соли и теплообменом с окружающей средой:

$$\Delta T_{\text{набл}} = \Delta T + \Delta T_{\text{тепл.}}$$

Таким образом, чтобы найти величину истинного изменения температуры ΔT , необходимо в величину $\Delta T_{\text{набл}}$ ввести поправку, учитывающую теплообмен. Для этого необходимо наблюдать за изменением температуры калориметра не только в процессе растворения соли, но также и некоторое время до его начала и после окончания. В связи с этим весь калориметрический опыт делят на 3 периода: начальный, главный и конечный.

Начальный период – это часть опыта до начала растворения. Он характеризуется равномерным изменением температуры со временем, не превышающим 0,01...0,02 град/мин. Начальный период длится 8...10 минут.

Главный период – часть опыта, когда в калориметре происходит растворение соли и распределение теплоты растворения по всему объему калориметрического сосуда. Его длительность зависит от скорости растворения соли и интенсивности перемешивания раствора. Как правило, он длится несколько минут.

Конечный период – часть опыта, следующая за главным периодом. В конечном периоде, так же как и в начальном, температура изменяется со временем равномерно. Его длительность – не менее 10 минут.

5.3. Экспериментальная часть

5.3.1. Определение теплового значения калориметра

Определению теплоты растворения контрольного вещества предшествует градуировка калориметра, т.е. нахождение теплового значения калориметра K по теплоте растворения хлорида калия.

5 г порошкообразного KCl помещают в сухую пробирку, вес которой с точностью до 1 мг устанавливается заранее.

Калориметрический стакан заполняют 250 мл дистиллированной воды при помощи мерной колбы, вместе с водой и мешалкой вставляют во внешний сосуд и закрывают крышкой. Пробирку с солью, закрытую пробкой, помещают в соответствующее отверстие крышки. Термометр устанавливают так, чтобы он находился в воде на расстоянии нескольких миллиметров от дна стакана.

После сборки прибора следует подождать 10 минут для того, чтобы произошло выравнивание температуры в калориметрическом стакане. При этом воду необходимо перемешивать мешалкой, избегая ударов по термометру. Далее следует провести несколько отсчетов температуры через 0,5 мин и убедиться в том, что изменение температуры со временем равномерно и не превышает 0,02 град/мин.

Затем приступают к *начальному периоду* эксперимента, во время которого через 0,5 мин записывают показания температуры. Перемешивать воду надо в течение всего калориметрического опыта. По истечении 10 мин, не выключая секундомера, вынимают пробирку и высыпают соль в воду калориметра, после чего соответствующее отверстие закрывают пробкой.

Далее следует *главный период* опыта, в течение которого продолжают регистрировать температуру через 0,5 мин. Всыпать соль нужно не торопясь и не опасаясь, что будут пропущены один или два отсчета температуры (т.е. на 11-й и 12-й минуте); однако точное количество пропусков необходимо знать и учитывать при записи данных. Растворение KCl при интенсивном перемешивании протекает 2...4 мин. Для распределения теплоты после растворения необходимо еще 2...3 минуты.

Окончание главного и, соответственно, начало *конечного периода* обнаруживается по установлению равномерного хода температуры. В конечном периоде, так же как и в двух предыдущих, продолжают записывать показания термометра через 0,5 мин и делают не менее 10 отсчетов.

После проведения опыта необходимо убедиться в том, что вся соль высыпалась из пробирки. Для этого пробирку высушивают и взвешивают. Если ее вес отличается от первоначального, необходимо уточнить вес растворенной соли.

Определить истинное значение ΔT из данных калориметрического опыта можно графическим методом. На миллиметровой бумаге в масштабе на оси абсцисс откладывается время, а на оси ординат – температура. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая типа ABCD (рис. 5.2). Участки АВ, ВС, CD соответствуют начальному, главному и конечному периодам калориметрического опыта.

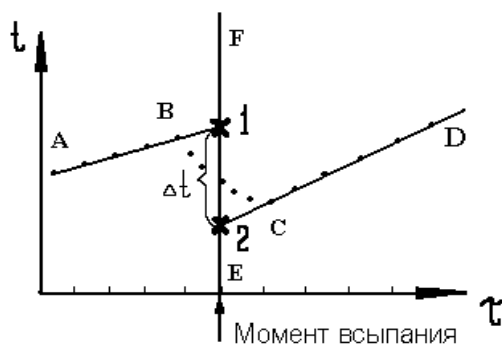


Рис. 5.2. Определение истинного изменения температуры

По графику определяют ΔT – истинное изменение температуры, не искаженное теплообменом, происходящим в течение главного периода. Для этой цели продолжают линии AB и CD до пересечения с вертикалью EF, лежащей между точками B и C. Положение линии EF находят построением вертикальной линии в момент всыпания. Точки 1 и 2 соответствуют температурам начала и конца главного периода, точка p – средней температуре главного периода. Отрезок 1-2 и будет истинным изменением температуры калориметра ΔT , т.е. таким изменением, которое сопровождало бы исследуемый процесс в условиях, исключающих теплообмен калориметра с окружающей средой.

На основании полученного значения при растворении KCl можно найти тепловое значение калориметра K по формуле

$$K = \frac{\Delta H_{KCl}}{\Delta T_{KCl}} \cdot \frac{m}{M} = \Delta h_{KCl} \cdot \frac{m}{\Delta T_{KCl}},$$

где M – молекулярный вес KCl.

Значения молярной теплоты растворения ΔH_{KCl} или удельной теплоты растворения Δh_{KCl} , соответствующие концентрации образовавшегося раствора, берутся из табл. 5.1.

Таблица 5.1

Моляльность	Молярная теплота растворения ΔH_{KCl} , ккал/моль	Удельная теплота растворения, Δh_{KCl} , кал/г
0	4,119	55,24
0,01	4,157	55,75
0,02	4,168	55,90
0,05	4,185	55,13
0,1	4,195	56,26
0,2	4,199	56,32
0,3	4,194	56,25
0,4	4,182	56,09
0,5	4,166	55,87
1,0	4,130	55,39
2,0	3,995	53,58
3,0	3,865	51,84
4,0	3,765	50,50
Насыщ. р-р 4,82	3,692	49,52

Примечание. Молярность – число молей растворенного вещества в 1 л раствора; моляльность – число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя.

5.3.2. Определение теплоты растворения исследуемого вещества

После определения теплового значения калориметра измеряют теплоту растворения контрольного вещества (соли NaCl). Опыт проводят так же, как и с хлоридом калия.

Определяют теплоту растворения навески соли 5 г.

Удельную теплоту растворения исследуемого вещества рассчитывают на основании изменения температуры в результате растворения ΔT и навески вещества m по формуле

$$\Delta h = K \frac{\Delta T}{m} .$$

Следует отметить, что погрешность определения теплоты растворения зависит, главным образом, от погрешности величины ΔT . Так как ΔT находится экстраполяцией, то для уменьшения погрешности нужно стремиться сокращать длительность главного периода.

5.3.3. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

В первый химический стакан наливают 50 мл 0,4 N раствора HCl. Во второй химический стакан наливают 200 мл 0,1 N NaOH. В раствор погружают термометр.

Объемы исходных растворов кислоты и щелочи выбраны таким образом, чтобы при их сливании получилось 250 мл раствора NaCl. В этом случае тепловое значение калориметра К будет такое же, как и в предыдущем опыте.

В каждом стакане выравнивают в течение 10 мин температуру, не записывая показания термометра. Затем записывают против каждого порядкового номера показания термометра в растворе NaOH, пока не будет получено около 15 отсчетов с плавным ходом температуры (если в данный отрезок отсчет не может быть взят, против соответствующего порядкового номера ставят прочерк).

Аналогично записывают против каждого порядкового номера показания термометра в растворе HCl, пока не получают 12-15 отсчетов с плавным ходом.

Продолжая учитывать время, ставят стакан с раствором кислоты в калориметр и выливают в него раствор NaOH. Отмечают время смешивания растворов и через каждые 0,5 мин записывают показания термометра, пока не будет получено 15 отсчетов с плавным понижением температуры.

Величину ΔT находят по графику (рис. 5.3), отложив на оси абсцисс время, а на оси ординат – значение температуры. В точке, соответствующей по времени моменту смешивания растворов, восстанавливают перпендикуляр.

Соединив все точки, полученные до момента смешивания в одной и другой системах и продолжив эти прямые до пересечения с перпендикуляром, находят в точках 1 и 2 температуры первой и второй системы к моменту смешивания. Их общую температуру (в точке 3) определяют как среднюю между точками 1 и 2.

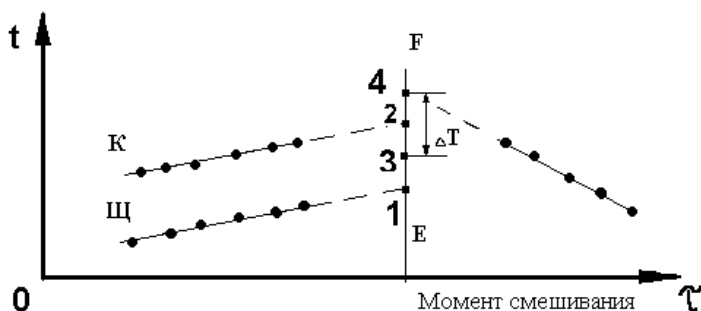


Рис. 5.3. Определение истинного изменения температуры при реакции нейтрализации

Соединив прямой линией точки, идущие на понижение, после окончания реакции, продолжают эту прямую до пересечения с перпендикуляром и находят в точке 4 температуру системы в момент реакции.

Установив по графику ΔT как разность точек 3 и 4, находят количество теплоты, выделившееся при нейтрализации взятого количества кислоты, по уравнению

$$\Delta H = K\Delta T .$$

По полученным экспериментальным результатам формулируют выводы.

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Цель работы

Определить коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и эфиром.

6.1. Теоретические сведения

Растворами называют фазы, состав которых можно изменять непрерывно в известных пределах, т.е. фазы переменного состава. Таким образом, растворы – это однородные смеси молекул двух или более веществ, между которыми имеются физические и нередко – химические взаимодействия.

Растворы бывают *твердые, жидкие* и *газообразные*. Число компонентов может быть различным.

Главным признаком термодинамически устойчивых растворов является их **гомогенность**. В отличие от случаев, когда смешивающиеся вещества образуют новое химическое соединение, соотношение компонентов в растворе не является строго определенным, а состав его может в известных пределах плавно изменяться. В то же время раствор не является простой механической смесью составляющих его веществ. Образование раствора из отдельных компонентов сопровождается выделением или поглощением теплоты или изменением объема.

Известно, что по своей структуре жидкости занимают промежуточное положение между газами, в которых расположение молекул хаотично, и кристаллами, где частицы находятся на определенных расстояниях друг от друга в узлах кристаллической решетки. В жидкостях сохраняются некоторые элементы упорядоченной структуры. Например, считается, что вода частично сохраняет структуру льда, в котором каждая молекула имеет водородные связи с четырьмя соседними молекулами.

Существуют смеси, в которых частицы одной из их составных частей состоят из большого числа молекул и являются, как правило, микрокристаллами со сложной структурой поверхностного слоя. Такие смеси микрогетерогенны и называются **коллоидными системами**. Растворы, как правило, термодинамически устойчивы, их свойства не зависят от предыдущей истории, тогда как коллоидные системы очень часто неустойчивы и обнаруживают тенденцию к самопроизвольному изменению.

При образовании раствора вследствие появления новых сил взаимодействия между частицами структура чистых жидкостей нарушается. Возникает новая структура с другим расположением частиц и иным взаимодействием между ними. Все это существенно влияет на процессы, протекающие в растворах.

Изучение растворов в настоящее время в значительной степени базируется на использовании методов физико-химического анализа. **Физико-химический анализ** представляет собой такой способ изучения физико-химических свойств различных систем, при котором исследуются зависимости между свойствами системы, ее составом и условиями существования. Изучение этих зависимостей дает возможность выяснить особенности внутреннего состояния системы, происходящие в ней изменения, образование тех или иных соединений и т.д.

Свойства раствора существенно зависят от его состава. Поэтому важнейшими характеристиками раствора являются концентрации его компонентов.

Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде и смешением которых можно получить растворы любого возможного состава, называются **компонентами раствора**.

Понятия растворителя и растворенного вещества условны. Обычно **растворителем** считают жидкий компонент или тот, которого в смеси больше; остальные компоненты называют **растворенными веществами**.

Идеальный раствор – это раствор, образование которого из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии в любых соотношениях, не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов:

$$\Delta H = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{\text{ид.}}$$

Термодинамические свойства идеального раствора выражают через парциальные молярные величины. Изменения свойств ΔH , ΔV , $\Delta S_{\text{ид}}$ одного моля раствора связаны с изменениями соответствующих парциальных молярных величин.

В идеальном растворе энергия взаимодействия различных молекул равна энергии взаимодействия однородных молекул, а объемы молекул всех компонентов равны между собой. Таким образом, в идеальном растворе в отличие от идеального газа между молекулами существует взаимодействие.

Растворы, близкие по свойствам к идеальным растворам, существуют в действительности. Они образуются из веществ, близких по

своей природе: смеси изотопов, смеси изомеров, смеси соседних гомологов в рядах органических соединений.

Предельно разбавленным раствором называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала. Он обладает следующими термодинамическими свойствами: в любом неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется этим законам. Отсюда следует, что в предельно разбавленных растворах для растворителя можно пользоваться всеми уравнениями, которые справедливы для идеальных растворов.

Неидеальные растворы – все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов.

Среди неидеальных растворов выделяют регулярные и атермальные растворы.

Регулярные растворы – это реальные растворы, у которых при смешении компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии, изменение энтальпии и объема не равно нулю, но изменение энтропии – такое же, как при смешении идеальных газов.

Таковыми свойствами частично обладают растворы неполярных неассоциированных жидкостей, к которым относятся, например, растворы из C_6H_6 , C_6H_{12} и CCl_4 . В этих растворах небольшие различия в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул не вызывают заметного увеличения числа однородных или разнородных молекулярных пар по сравнению со средним статистическим.

Молекулярной парой называется сочетание двух соседних молекул А-А, В-В или А-В компонентов раствора, связанных между собой обычными межмолекулярными силами. Имеющиеся в данный момент сочетания молекул хаотически сменяются другими, т.е. распределение молекул в растворе имеет статистический характер. В регулярных растворах энергетическое преимущество этих пар (большее их взаимодействие) недостаточно для значительного нарушения хаотического движения молекул. В связи с этим энтропия смешения при образовании таких растворов из компонентов принимается равной энтропии смешения идеальных растворов.

Атермальные растворы – это реальные растворы, теплота образования которых равна нулю. Это характерно для идеальных растворов, в связи с чем их можно рассматривать как идеальные по своим энергетическим свойствам, хотя они состоят из компонентов, обладающих значительным различием в величинах молекул и вытекающим отсюда значительным различием в молекулярных объемах.

Близки к атермальным многие растворы высокомолекулярных веществ в обычных низкомолекулярных растворителях. В этих растворах молекулы растворенных веществ в сотни и тысячи раз больше молекул растворителя.

При изучении растворимости различных веществ в двухслойных системах, состоящих из двух практически нерастворимых жидкостей, была открыта важная закономерность.

Если в систему из двух компонентов, содержащую два равновесных жидких слоя, ввести небольшое количество третьего компонента, то после установления равновесия он окажется в той или иной степени присутствующим в обеих фазах. Как показывает опыт, в том случае, когда концентрация третьего компонента невелика и величина его частиц в обеих фазах одинакова, с увеличением количества третьего компонента в системе пропорционально увеличивается концентрация его в обеих фазах.

Сущность этого явления можно установить, рассмотрев полученные А.А. Яковкиным в 1889 г. опытные данные по распределению йода между водой и четыреххлористым углеродом. Вода и CCl_4 – жидкости, не смешивающиеся друг с другом. Если в такую систему ввести небольшое количество йода и хорошо взболтать, то он будет растворяться (распределяться) как в водной, так и в другой жидкости, причем в четыреххлористом углероде растворимость йода во много раз больше, чем в воде (табл. 6.1). Путем титрования можно определить количество йода как в той, так и в другой жидкости.

Таблица 6.1

Концентрация I_2 в H_2O	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
Концентрация I_2 в CCl_4	85,1	85,2	85,4	86,0	87,5

Из таблицы видно, что закон распределения действительно хорошо выполняется при малых концентрациях йода.

В основу данного исследования положен закон распределения. Если сосуществуют два раствора одного и того же компонента М в двух практически не смешивающихся растворителях А и В с общей границей раздела (т.е. соприкасающихся), то при данной температуре отношение равновесных концентраций третьего компонента М в этих фазах является постоянным и называется *коэффициентом распределения*:

$$K_{A/B}^M = \frac{C_A^M}{C_B^M},$$

где C_A^M – концентрация компонента М в фазе А;

C_B^M – концентрация компонента М в фазе В;

$K_{A/B}^M$ – коэффициент распределения компонента М.

Коэффициент распределения следует рассматривать как константу равновесия.

Математически закон распределения можно записать в следующем виде:

$$\frac{Q_{A1}}{Q_{B1}} = \frac{Q_{A2}}{Q_{B2}} = \frac{Q_{A3}}{Q_{B3}} = \dots = K,$$

где $Q_{A1}, Q_{A2}, Q_{A3}, \dots$ – последовательный ряд активностей растворимого вещества в первом растворителе;

$Q_{B1}, Q_{B2}, Q_{B3}, \dots$ – последовательный ряд активностей растворимого вещества во втором растворителе;

K – коэффициент распределения.

Закон распределения гласит: отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, является для каждой температуры величиной постоянной, не зависящей от абсолютных и относительных количеств каждого из растворителей и распределяемого вещества.

Для разбавленных растворов вместо отношения активностей для расчета коэффициента распределения можно использовать отноше-

ние мольных долей растворенного вещества в обеих фазах или отношение концентраций:

$$\frac{C_{A1}}{C_{B1}} = \frac{C_{A2}}{C_{B2}} = \frac{C_{A3}}{C_{B3}} = \dots = K,$$

где $C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, \dots$ – последовательный ряд концентраций растворимого вещества в первом растворителе;

$C_{B1}, C_{B2}, C_{B3}, \dots$ – последовательный ряд концентраций растворимого вещества во втором растворителе.

В этой форме уравнение было выведено Нернстом (в 1890 г.) и подробно исследовано Н.А. Шиловым.

Коэффициент распределения, зависящий от природы веществ и температуры, имеет линейную зависимость

$$K = f(C_A, C_B),$$

представленную на рис. 6.1.

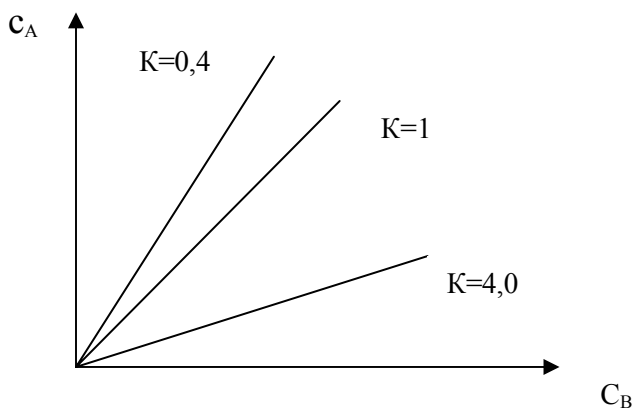


Рис. 6.1. Иллюстрация закона Нернста – зависимость $K = f(C_A, C_B)$

Приведенная формулировка верна для случая, если распределяемое вещество не изменяет при растворении своего молекулярного веса (т.е. не подвергается процессу ассоциации или диссоциации).

Закон распределения не выполняется во всех случаях изменения состояния растворенных молекул хотя бы в одной из фаз системы. Такими изменениями молекул в растворе могут быть, например, диссоциация или ассоциация растворенного вещества. При этом устанавливается сложное равновесие: с одной стороны – между простыми и ассоциированными молекулами или ионами в пределах каждой фазы, с другой – между частицами, одинаковыми для всех фаз системы, распределенными между ними в некотором отношении. Тогда формула закона распределения должна быть усложнена путем введения дополнительной поправки:

$$\frac{C_1}{C_2^m} = K.$$

При достаточно полной диссоциации молекул третьего компонента на 2 или 3 частицы поправка m будет равна 2 или 3; при ассоциации двух или трех молекул – 1/2 или 1/3.

Закон распределения имеет место и в случае распределения третьего компонента в двух других, находящихся в твердом агрегатном состоянии. Например, при рассмотрении горной породы, в которой, кроме других фаз, имеют место два полевых шпата: кальциево-натриевый полевой шпат и плагиоклаз, состоящие соответственно из ортоклаза (ОР) и анортита (АН) и распределенного в них альбита (АБ), установлено, что мольные доли альбита в этих фазах:

$$X_1 = n_{\text{АБ}} / (n_{\text{АБ}} + n_{\text{ОР}});$$

$$X_2 = n_{\text{АБ}} / (n_{\text{АБ}} + n_{\text{АН}}),$$

где X_1 – мольная доля альбита, распределенного в ортоклазе;

X_2 – мольная доля альбита, распределенного в анортите;

$n_{\text{АБ}}$ – концентрация альбита;

$n_{\text{ОР}}$ – концентрация ортоклаза;

$n_{\text{АН}}$ – концентрация анортита.

Согласно закону распределения Нернста-Шилова, можно записать:

$$X_1/X_2 = K_{\text{АБ}}.$$

Ассоциация калиево-натриевые полевые шпаты – плагиоклазы часто встречается во многих горных породах, которые являются исходным сырьем для получения пассивных диэлектриков, широко используемых в электронной технике.

Т.Ф. Барт назвал эту ассоциацию *геологическим термометром*, т.к. зависимость $\lg K_{AB} = f(1/T)$ является линейной (рис. 6.2).

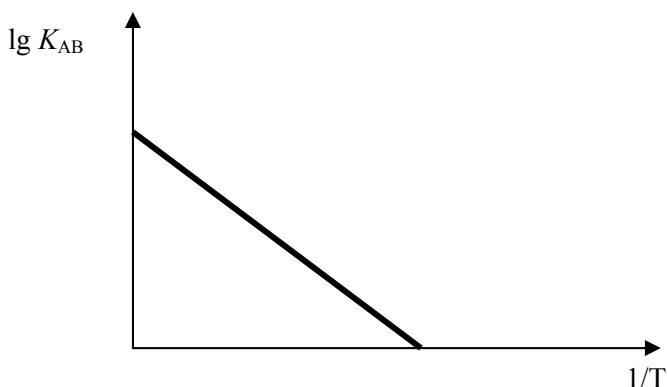


Рис. 6.2. Термометр Барта

Закон распределения позволяет дать объяснение очень важному процессу – экстракции – и определить наиболее выгодные условия его осуществления.

Экстракция (экстрагирование) – это процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя.

Предположим, что имеется раствор вещества в определенном растворителе. Чтобы извлечь это вещество, добавляем другую жидкость, которая тоже способна растворять вещество, содержащееся в данном растворе, но не смешивается с исходным раствором. В результате образуется двухфазная система. При этом часть растворенного вещества переходит в новый растворитель, а концентрация исходного раствора понижается. Этот процесс можно повторять, если слить один из слоев, а затем к данному раствору снова прилить этот растворитель. Тогда из данного раствора опять некоторое количество растворенного вещества перейдет в добавленный растворитель.

В силу действия закона распределения при экстрагировании никогда не удастся извлечь вещество полностью (т.е. на 100 %). Для большей эффективности процесса экстракции необходимо увеличе-

ние объема добавляемого растворителя и увеличение числа экстракций. Процесс экстракции ускоряется также при увеличении поверхности раздела между фазами, что достигается перемешиванием и измельчением твердых веществ.

Для выделения вещества в чистом виде полученный экстракт подвергают перегонке или кристаллизации. В качестве растворителей при экстрагировании применяют бензин, четыреххлористый углерод, бензол, метиловый и этиловый спирты, ацетон и др. Простейший вид экстрагирования – извлечение вещества водой – называется **выщелачиванием**.

Пользуясь величиной коэффициента распределения, можно рассчитать количество неэкстрагированного вещества после n обработок раствора определенными порциями растворителя:

$$g_n = g_0 \left(\frac{V}{K_V + V} \right)^n,$$

где g_n – количество неизвлеченного вещества;

g_0 – количество растворенного вещества;

V – объем раствора;

v – объем приливаемого растворителя;

n – число экстракций.

Экстракция будет тем эффективнее, чем значительнее коэффициент распределения отличается от единицы в пользу второго растворителя.

Например, многие органические вещества, коэффициент распределения которых между органическими растворителями и водой намного больше 1, легко и практически полностью удаляются из водных растворов эфиром и другими органическими растворителями.

Коэффициент распределения экстрагируемого вещества можно изменять, добавляя в систему некоторые вещества, например, органические кислоты и соли органических кислот.

Количественно экстракция характеризуется коэффициентом распределения

$$K = \frac{C_{\text{Э}}}{C_{\text{В}}},$$

где $C_{Э}$ – концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте;

$C_{В}$ – концентрация экстрагируемого вещества в воде.

Это значит, что соотношение концентраций растворенного вещества в соприкасающихся фазах в равновесном состоянии и при данной температуре не зависит от общего его количества в смеси.

К преимуществам экстракции относятся возможность разделения близкикопящих компонентов смеси, низкие рабочие температуры, относительная простота применяемой аппаратуры.

При **дистилляции** процесс разделения компонентов жидкости осуществляется ее испарением с последующей конденсацией образовавшихся паров. Целесообразно проводить вакуумную дистилляцию, так как при этом снижается температура процесса и обеспечивается более высокая эффективность отделения примесей.

Коэффициент разделения в процессе дистилляции определяется выражением

$$K = \frac{n}{N},$$

где n – мольная доля примеси в паре;

N – мольная доля примеси в жидкости.

Дистилляцию часто проводят для очистки материала от легколетучих примесей. Однократная дистилляция не дает возможности достичь требуемой чистоты материала, поэтому необходимо проводить многостадийный каскадный процесс дистилляции, что значительно легче осуществить в процессе ректификации.

Ректификация – разделение жидких смесей испарением и многократной промывкой паров в противотоке образующимся конденсатом. Ректификация проводится в *ректификационных колоннах*. Поток пара движется вверх по колонне, имеющей ряд ректификационных тарелок, на которых и происходит массо- и теплообмен пара с жидкостью. Для предельно разбавленных растворов (микропримеси) коэффициент разделения определяется по формуле

$$K = \alpha^n,$$

где n – число теоретических ступеней (тарелок) колонны;

α – относительная летучесть.

К достоинствам ректификации применительно к глубокой очистке можно отнести ее универсальность, высокую производительность и, следовательно, высокую экономичность. Кроме того, в условиях ректификации сохраняется высокая химическая стерильность, и нет необходимости введения на последней стадии вспомогательных реагентов.

К преимуществам *адсорбции* относятся высокая селективность к микропримесям и простота аппаратного оформления. Кроме того, адсорбционные методы одинаково применимы к жидким растворам и парам и не требуют высоких температур. Сущность адсорбции заключается в самопроизвольном концентрировании вещества на границе раздела фаз. Каждый адсорбент обладает ярко выраженным сродством к одной микропримеси. Часто применяют многослойный сорбент. Хроматография, основанная на явлениях адсорбции, является эффективным одностадийным способом разделения смесей при помощи сорбентов в динамических условиях.

Кристаллизационные методы очистки основаны на различии растворимости примесей в жидкой и твердой фазах. В настоящее время кристаллизация из расплавов широко используется для очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов. Этот метод, как правило, применяется на конечной стадии технологического процесса очистки веществ. При этом наряду с высокой степенью очистки материала от примесей достигается и необходимое совершенство кристаллической структуры (физическая чистота), т.е. материал получают в виде высокочистого монокристалла.

Таким образом, закон распределения позволяет определить эффективность различных вариантов процесса извлечения растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя или эффективность извлечения растворенной примеси в твердом веществе при его расплавлении. Закон распределения имеет большое значение для глубокой очистки веществ и служит основой для очистки полупроводниковых материалов от различных примесей.

6.2. Экспериментальная часть

В пять пробирок наливают по 10 мл заранее приготовленных водных растворов уксусной кислоты CH_3COOH , концентрации которых примерно равны 1N; 0,75N; 0,5N; 0,25N, 0,05N. В каждую

пробирку добавляют при помощи мерного цилиндра по 10 мл эфира. Плотнo закрывают пробирки пробками, встряхивают в течение 4...5 мин и оставляют на 20 мин.

За это время оттитровывают исходные растворы уксусной кислоты. Для этого отбирают пипеткой пробы по 2 мл и титруют с фенолфталеином 0,1 N раствором NaOH. Щелочь прибавляют медленно, постоянно перемешивая раствор в титровальной колбочке. Титрование проводят до появления слабо-розового окрашивания всего раствора, не исчезающего при энергичном встряхивании колбы. Титрование повторяют 3 раза до получения совпадающих результатов. Полученный средний результат обозначают A_1 .

После 20 минут выдержки пробирки со смесями снова встряхивают в течение нескольких минут и снова оставляют на 10 мин. Затем еще раз встряхивают пробирки и оставляют стоять до полного разделения фаз.

Закрыв пальцем верхний конец пипетки, пронизывают ею слой эфира и погружают в водный слой. Слегка дуют в пипетку для удаления из кончика капли эфира. Затем отбирают пробу водного раствора уксусной кислоты (2 мл) и титруют раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Отбор пробы и титрование повторяют 3 раза. Средний результат обозначают A_2 .

Концентрация раствора уксусной кислоты может быть вычислена с помощью соотношения

$$N_K \cdot V_K = N_{щ} \cdot V_{щ},$$

где N_K и V_K – соответственно нормальность раствора кислоты и его объем, взятый для титрования;

$N_{щ}$ и $V_{щ}$ – соответственно нормальность и объем NaOH, пошедший на титрование раствора кислоты;

$$N_K = \frac{N_{щ} \cdot V_{щ}}{V_K}.$$

Поскольку $N_{щ}$ и V_K – в данном опыте величины постоянные, концентрация кислоты пропорциональна количеству щелочи, ушедшей на титрование. Следовательно, соотношение concentra-

ций, определяющее коэффициент распределения, может быть заменено отношением объемов щелочи, ушедших на титрование растворов уксусной кислоты.

Коэффициент распределения равен

$$K = \frac{A_2}{A_1 - A_2},$$

где A_1 – число миллилитров щелочи, ушедших на титрование 2 мл приготовленного исходного раствора уксусной кислоты, т.е. величина, пропорциональная точной концентрации исходного раствора уксусной кислоты до распределения;

A_2 – число миллилитров щелочи, ушедших на титрование 2 мл раствора уксусной кислоты после ее распределения между водой и эфиром, т.е. величина, пропорциональная концентрации уксусной кислоты в воде;

$A_1 - A_2$ – величина, пропорциональная концентрации уксусной кислоты в эфире.

Полученные результаты заносят в табл. 6.2

Таблица 6.2

№ п/п	Исходная концентрация CH_3COOH	Количество миллилитров щелочи, ушедшее на титрование								Концентрация CH_3COOH в эфире A_1-A_2	K
		до распределения				после распределения в воде					
		1	2	3	среднее A_1	1	2	3	среднее A_2		
1	0,05 N										
2	0,25 N										
3	0,5 N										
4	0,75 N										
5	1 N										

Коэффициенты распределения, определенные для растворов различной исходной концентрации, должны быть приблизительно одинаковыми.

По данным опытов вычисляют усредненный коэффициент распределения. По полученным экспериментальным данным формулируют выводы.

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЕДИНЕНИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы

Определение равновесной концентрации, константы равновесия и термодинамического потенциала окрашенного соединения по оптической плотности раствора.

7.1. Теоретические сведения

Направление химической реакции в ряде случаев зависит от давления и концентрации раствора. При определенных значениях этих величин реакция может прекратиться, не дойдя до конца.

Химические реакции обратимы: наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами (прямая реакция) протекает химическое взаимодействие между продуктами реакции (обратная реакция), в результате которого снова образуются исходные вещества. По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции увеличивается. Когда обе скорости сравниваются, число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, и вследствие этого состав системы со временем не изменяется. Равновесие устанавливается не потому, что процесс прекратился, а в результате протекания процесса одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью, т.е. равновесие имеет динамический характер.

До сих пор при рассмотрении функций состояния мы не учитывали их зависимость от числа молей компонентов системы. Для открытой системы (системы, в которой протекает химическая реакция) такую зависимость необходимо учитывать.

Величина

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$

называется химическим потенциалом.

Химический потенциал численно равен работе по удалению из системы 1 моля i -го компонента, т.е. характеризует состояние какого-нибудь рассматриваемого компонента в фазе данного состава.

Химический потенциал может быть выражен через четыре термодинамические функции следующими равенствами:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} .$$

Индексы указывают на постоянство каждого из остальных компонентов и постоянство внешних параметров состояния.

Понятие химического потенциала было введено Гиббсом для описания равновесия в сложных системах.

При фазовом переходе химический потенциал – это фактор интенсивности, а фактором экстенсивности является масса переходящего компонента.

Переход компонента может происходить самопроизвольно, но только из той фазы, для которой его химический потенциал больше, в ту фазу, для которой его химический потенциал меньше. Значит, в первой фазе химический потенциал уменьшится, а во второй – увеличится. Поэтому разность между этими двумя потенциалами станет уменьшаться, и постепенно они сравняются. В этом случае установится состояние равновесия.

Равновесным состоянием называется такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

Если в системе не две фазы, а больше, то можно сказать, что химические потенциалы данного компонента во всех фазах системы, которая находится в равновесии, равны между собой.

Химический потенциал при перераспределении масс компонентов играет ту же роль, что давление при изменении объема или тем-

пературы в процессе теплообмена. О химическом потенциале компонента в каждой точке можно говорить так же, как говорят о концентрации компонента.

Так как процессы, связанные с изменением состава системы, изучаются, в основном, при постоянных температуре и давлении, то наибольшее практическое применение получило выражение химического потенциала через свободную энергию Гиббса, т.е. приращение изобарно-изотермического потенциала данной фазы при введении дополнительного количества данного компонента.

Устойчивое химическое равновесие подразумевает следующие условия:

1) существует возможность достижения равновесия с двух сторон (при прямой и обратной реакции);

2) равновесие является динамичным (устанавливается вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов);

3) равновесие является подвижным (если прекратить внешнее воздействие, то равновесие восстановится и будет неизменным при сохранении внешних условий);

4) равновесие характеризуется минимальным значением характеристической функции.

Положения термодинамики могут быть применены к химическим процессам, направление протекания которых, а также условия наступления равновесного состояния, должны подчиняться общим термодинамическим закономерностям.

Математическим выражением законов термодинамики для равновесия химических процессов является закон действующих масс.

7.2. Закон действующих масс

Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражается **законом действия масс**, количественная формулировка и кинетический вывод которого были даны Гильбергом и Вааге.

Для реакции вида $aA + bB = cC + dD$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

Константой химического равновесия называется отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции к аналогичному произведению для исходных веществ. Давления этих веществ взяты в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Закон действующих масс можно представить в виде отношений концентраций:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

Химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т.е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Самопроизвольное протекание химических реакций связано с уменьшением изохорного и изобарного термодинамического потенциала. При исследовании химических процессов чаще пользуются величиной ΔG , которая показывает изменение изобарного потенциала системы при химическом превращении. ΔG является индикатором реакционной способности веществ в процессах при $P = \text{const}$.

Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшего изменения изобарного потенциала происходить не будет, т.е. $\Delta G = 0$.

Если все реагирующие вещества подчиняются законам идеального газа, то величина изменения изобарного потенциала может быть подсчитана по уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G = -RT \ln K_P + RT \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b},$$

где K_P – константа равновесия, зависящая только от температуры;

P_A, P_B, P_C, P_D – начальные парциальные давления, при которых газы вступили в реакцию, при равновесии $\Delta G = 0$.

Химическое сродство – термин, применяющийся для характеристики способности данных веществ к химическому взаимодействию между собой или для характеристики степени устойчивости получающегося при этом соединения к разложению на исходные вещества.

В разное время химическое сродство пытались оценивать по разным параметрам реакций. В середине XIX в. в качестве меры химического сродства начали использовать количество тепла, выделяющегося при реакции. Однако существование самопроизвольно протекающих эндотермических реакций показало ограниченную применимость этого положения. Я. Вант-Гофф, исходя из второго закона термодинамики, доказал (в 1883 г.), что направление самопроизвольной реакции определяется не тепловым ее эффектом, а максимальной полезной работой. При этом он вывел уравнение, количественно выражающее зависимость указанной величины от концентрации веществ, участвующих в реакции, и зависимость направления реакции от соотношения между этими концентрациями.

Химическое сродство веществ можно охарактеризовать величиной *стандартного изобарного потенциала реакции* при условии, что парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, равны нормальному.

В некоторых случаях реакция может происходить между веществами, находящимися в различных фазах (*гетерогенные реакции*). При выражении константы равновесия реакции через парциальные давления веществ нужно учитывать, что парциальное давление каждого из твердых или жидких реагирующих веществ (если они не образуют растворов) является величиной постоянной. Эти постоянные величины давлений пара вводятся в константу равновесия, которая будет определяться только равновесными парциальными давлениями газообразных веществ реакции.

Расчет констант равновесия реакции при любой температуре может быть произведен на основании термодинамических данных.

На практике часто приходится решать обратную задачу – на основании экспериментально определенных значений констант химического равновесия рассчитывать термодинамические параметры реакции ΔG .

Расчет ΔG может быть произведен по уравнению

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c .$$

Скорость реакции можно определять различными способами: через определенные интервалы отбирать пробы из термостатированного реакционного сосуда, быстро их охлаждать или подавлять

реакцию химическим путем, а затем анализировать состав пробы; следить за ходом реакции по выделению или поглощению газа и др. Особенно удобны физические методы, основанные на поглощении электромагнитного излучения, вращении плоскости поляризации света, изменении показателя преломления, электрической проводимости, которые не нарушают течения реакции.

7.3. Применение колориметрии для изучения кинетики реакции

Метод колориметрии может быть применен в том случае, когда в ходе реакции изменяется окраска реакционной смеси.

Если пропускать через окрашенный раствор световой поток в той области спектра, в которой происходит поглощение фотонов, интенсивность света, прошедшего через раствор, I будет меньше интенсивности падающего света I_0 . Уменьшение интенсивности светового потока зависит от числа поглощающих молекул, т.е. от толщины слоя жидкости и концентрации вещества в растворе.

Для монохроматического излучения действителен **закон Ламберта – Бугера-Беера**

$$J = J_0 e^{-\varepsilon C l},$$

где ε – коэффициент экстинкции (погашения), зависящий от выбора единиц концентрации и толщины слоя.

Если концентрация выражена в молях/литр, а толщина слоя – в сантиметрах, то коэффициент ε называют **молярным коэффициентом экстинкции**.

Логарифмируя уравнение, получим

$$D = \lg \left(\frac{J_0}{J} \right) = \varepsilon C l,$$

где D – оптическая плотность.

Степень ослабления света, прошедшего через раствор, характеризуется величиной коэффициента пропускания

$$T = \left(\frac{J}{J_0} \right) \cdot 100\%.$$

Сопоставляя предыдущие уравнения, получаем

$$D = 2 - \lg T.$$

Если в ходе реакции происходит изменение окраски только одного вещества или осветление вещества, то для определения кинетических параметров удобно воспользоваться величиной оптической плотности.

Для начальной концентрации C_0 уравнение можно записать в следующем виде:

$$D_0 = \varepsilon C_0 l.$$

Для произвольной концентрации окрашенного вещества C в момент времени τ справедливо уравнение:

$$D = \varepsilon C l.$$

Разделив одно уравнение на другое, получим

$$\frac{D_0}{D} = \frac{C_0}{C}.$$

В случае, если окрашено исходное вещество, текущая концентрация C может быть определена, если известны D , D_0 и C_0 .

Для реакций первого порядка на основании предыдущего соотношения можно записать:

$$\ln \frac{D_0}{D} = k\tau.$$

Для измерения оптической плотности раствора или коэффициента экстинкции используют фотоэлектроколориметры, в основу действия которых положен принцип сопоставления интенсивностей

световых потоков, прошедших через окрашенный раствор и растворитель. Для удаления из светового потока той части излучения, которая не поглощается растворенным веществом, используют светофильтры. Различие в интенсивности световых потоков, прошедших через окрашенный раствор и растворитель, определяют при помощи фотоэлементов.

7.4. Экспериментальная установка

7.4.1. Колориметр фотоэлектрический концентрационный

Колориметр фотоэлектрический предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315...980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков.

Пределы измерения на колориметре коэффициентов пропускания – от 100 до 1 % (оптическая плотность – от 0 до 2).

Для определения оптической плотности применяют фотоколориметры двух типов: визуальные и фотоэлектрические. В последних в видимой области света применяют, главным образом, селеновые фотоэлементы (наиболее чувствительные при 580 нм) с внутренним фотоэффектом или реже – сурьмяно-цезиевые (480 нм) с внешним фотоэффектом.

Колориметр состоит из двух блоков, соединенных механически в одно целое: оптического блока и блока питания.

Для выделения узких участков спектра из сплошного спектра излучения лампы в колориметре предусмотрены цветные светофильтры. Теплозащитный светофильтр введен в световой пучок при работе в видимой области спектра (400...590 нм).

Фотоприемники работают в разных областях спектра; фотоэлемент – в области спектра 315...540 нм; фотодиод – 590...980 нм.

При подборе светофильтра нужно учитывать не только поглотельную способность исследуемого вещества, но и спектральные характеристики светофильтров и фотоэлемента. Практически это сводится к выбору светофильтра, при котором исследуемый раствор при прочих равных условиях показывает наибольшую оптическую

плотность. Этот фильтр берут для работы и, варьируя концентрацию и толщину слоя, добиваются значений оптической плотности в пределах 0,3...0,5.

Таблица 7.1

Спектральные характеристики светофильтров

Маркировка на диске	Маркировка светофильтров	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм
1	315	315±5
2	364	364±5
3	400	400±5
4	440	440±10
5	490	490±10
6	540	540±10
7	590	590±10
8	670	670±5
9	750	750±5
10	870	870±5
11	980	980±5

7.4.2. Инструкция по пользованию фотоэлектроколориметром

1. Измерения с помощью фотоэлектроколориметра (ФЭК) начинать спустя 30 мин после включения прибора. До включения прибора в сеть, а также при смене кювет и светофильтров переключатель чувствительности гальванометра должен стоять в положении «0».

2. Рабочие грани кювет должны тщательно протираться. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков граней (ниже уровня жидкости в кювете). Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих гранях приводит к получению неверных результатов измерений.

3. После замены одного светофильтра другим измерение производится не ранее чем через 3...5 минут.

4. Предварительный выбор кювет проводится визуально соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной. В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной.

5. В световой пучок фотоэлектроколориметра поместить кювету с растворителем, по отношению к которому производятся измерения.

6. Закрывать крышку кюветного отделения. Ручками «Чувствительность» и «Установка 100» «Грубо» и «Точно» установить отсчет 100 по шкале колориметра. Ручка «Чувствительность» может находиться в одном из трех положений: «1», «2», «3».

7. Поворотом ручки кювету с растворителем заменить кюветой с исследуемым раствором.

8. Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующий коэффициенту пропускания исследуемого раствора, в процентах или по шкале в единицах оптической плотности.

9. Измерение проводить 3...5 раз, окончательное значение измеренной величины определить как среднее арифметическое полученных значений.

7.5. Экспериментальная часть

В кислых растворах при $\text{pH} = 2 \dots 2,5$ между катионом трехвалентного железа и салициловой кислотой происходит реакция, в результате которой образуется комплексный ион фиолетового цвета.

Чтобы в результате реакции образовался только один тип комплексного иона, а также для образования устойчивого окрашенного иона, в раствор необходимо ввести определенное количество ионов водорода. Практически это осуществляют, приготавливая растворы исходных веществ в 0,005 N растворе HCl. Количество ионов водорода, образующихся в результате реакции, очень мало, а салициловая кислота в присутствии избытка HCl находится в недиссоциированном состоянии, поэтому можно считать, что равновесная концентрация H^+ будет равна 0,005 г-ион/л.

Образующийся в результате реакции комплексный ион имеет интенсивную окраску, поэтому для определения его равновесной концентрации может быть использован колориметрический метод. При

расчете константы равновесия данной реакции необходимо найти равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции.

Исходя из концентрации комплексного иона и исходной концентрации салициловой кислоты и железа Fe^{3+} рассчитывают равновесные концентрации указанных веществ.

Экспериментальная часть работы сводится к определению концентрации комплексных ионов в различных смесях. Определение концентрации окрашенного вещества можно вести путем измерения оптической плотности раствора. Для этого необходимо предварительно построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от его концентрации. Следует учесть, что соотношения концентраций хлорного железа и салициловой кислоты для каждой из этих задач должны быть различными, так как для подавления диссоциации комплекса при построении градуировочного графика требуется значительный избыток салициловой кислоты.

Измерения проводятся в следующей последовательности:

1. Для определения величины константы равновесия следует приготовить три пары растворов хлорного железа и салициловой кислоты, имеющих одинаковый порядок концентраций. Концентрация хлорного железа составляет 0,0004; 0,0005; 0,0007 моль/л. Концентрация раствора салициловой кислоты в каждой паре должна быть такой, чтобы в сумме с соответствующей концентрацией раствора хлорного железа она составляла 10^{-3} моль/л.

2. Исследуемые смеси получают, сливая по 5 мл соответствующих растворов хлорного железа и салициловой кислоты. Необходимо учесть, что исходные концентрации указанных веществ вследствие разведения уменьшаются вдвое. После 15 мин выдержки приступают к колориметрированию смесей, так как за время приготовления в них успело установиться равновесие. Для каждой смеси оптическая плотность измеряется три раза. Измерения проводятся с помощью зеленого светофильтра. Все экспериментальные значения оптической плотности заносятся в таблицу.

3. Для построения градуировочного графика готовят смеси, содержащие 10...20-кратный избыток салициловой кислоты по сравнению с количеством хлорного железа. Такой избыток кислоты практически полностью смещает равновесие в сторону образования комплексного иона.

4. Для приготовления смесей используют наиболее концентрированный из приготовленных растворов FeCl_3 в 0,005 N HCl и 0,01 N раствор салициловой кислоты в 0,005 N HCl. Смесей готовят, смешивая по 10 мл салициловой кислоты и соответственно по 10, 8, 6, 4, 2 мл раствора FeCl_3 . Для каждой смеси необходимо подсчитать концентрацию комплексного иона (при расчете учесть разбавление исходного раствора FeCl_3 до общего объема смеси).

Пример. Если для приготовления смеси взято 10 мл 0,01 N раствора салициловой кислоты и 5 мл $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л FeCl_3 , определение концентрации комплекса производится следующим образом:

исходный объем FeCl_3 – 5 мл;

общий объем – 15 мл.

По формуле

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

находим условную концентрацию FeCl_3 после разбавления:

$$C_2 = (C_1V_1) / V_2 = (0,6 \cdot 10^{-3} \cdot 5) / 15 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Так как практически все железо связано в комплекс, концентрация комплекса равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. Определив оптическую плотность каждого раствора, строят градуировочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации комплекса.

6. По градуировочному графику определяют концентрацию железо-салицилового комплекса всех исследуемых смесей.

7. Равновесные концентрации исходных веществ находят по уравнению реакции, исходя из начальных концентраций (с учетом разведения) и равновесной концентрации комплексного иона.

8. Используя найденные значения равновесных концентраций и учитывая, что концентрацию иона водорода можно принять равной концентрации соляной кислоты, вычисляют концентрационную константу равновесия по закону действующих масс для каждой исследуемой смеси.

9. Исходя из среднеарифметического значения константы равновесия, подсчитывают стандартное сродство ΔG .

10. По полученным экспериментальным данным формулируют выводы.

Лабораторная работа № 8

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЛИКВАЦИИ

Цель работы

Исследовать зависимость температуры расслоения от состава двух- и трехкомпонентных систем и определить критическую температуру растворения.

8.1. Теоретические сведения

При растворении жидкостей в жидкостях возможны три случая:

- 1) практическая нерастворимость;
- 2) ограниченная растворимость;
- 3) неограниченная растворимость.

Существуют жидкости, которые при смешивании не образуют однофазную систему. При ограниченной растворимости каждая из жидкостей переходит в другую до определенного предела, в результате чего образуется равновесная смесь из двух отдельных жидких слоев, представляющих собой различные фазы, отличающиеся по концентрации компонентов.

Верхний и нижний слои обладают неодинаковым составом и представляют собой насыщенные растворы одной жидкости в другой. Между ними имеется отчетливая граница раздела. Путем длительного и энергичного перемешивания и встряхивания можно получить лишь неустойчивую эмульсию, которая затем постепенно самопроизвольно расслаивается на две жидкие фазы, располагающиеся одна над другой, в соответствии с различиями в их удельных весах.

Расслаивание жидкой фазы на два слоя называется *ликвацией*.

Состав равновесных жидких слоев в какой-то мере зависит от внешнего давления и определяется, главным образом, температурой. С ростом температуры растворимость одного компонента в другом может как возрастать, так и уменьшаться.

Температура, при достижении которой наступает неограниченная растворимость, называется *критической температурой растворимости*.

В зависимости от того, при увеличении или при уменьшении температуры наступает неограниченная растворимость, говорят о *верхней* или *нижней* критической температуре растворимости.

Кривая, выражающая зависимость состава равновесных слоев (т.е. с наибольшей возможной концентрацией) от температуры, называется *кривой расслоения*.

Одним из примеров системы с верхней критической температурой растворимости является *система «анилин-вода»* (рис. 8.1).

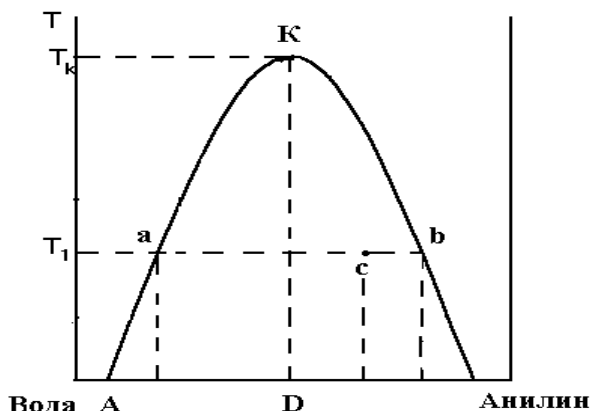


Рис. 8.1. Кривая расслоения системы «анилин-вода»

В условиях постоянного давления и постоянной температуры постепенное прибавление анилина к воде сначала не приводит к увеличению числа фаз. Система является раствором анилина в воде. Лишь при концентрации анилина, которая превышает его растворимость при данных условиях, появляется вторая фаза – раствор воды в анилине.

Дальнейшее добавление анилина приводит к изменению количественного соотношения между этими двумя растворами: количество раствора воды в анилине относительно возрастает. При еще большем добавлении анилина система вновь станет однофазной и будет представлять собой раствор воды в анилине. До тех пор, пока система является двухфазной, составы равновесных слоев не изменяются. Изменение количества компонентов приводит лишь к различным соотношениям в количестве равновесных фаз. С ростом температуры растворимость анилина в воде и воды в анилине возрастает, а составы слоев двухфазной системы приближаются друг к другу.

При критической температуре ($T_k = 168\text{ }^\circ\text{C}$) эти составы совпадают, а различие между фазами исчезает. Дальнейшее повышение температуры делает эту систему однофазной при всех концентрациях, и наступает неограниченная растворимость.

Левая ветвь кривой расслоения АК (рис. 8.1) характеризует зависимость состава водного (анилина в воде) раствора, а правая ветвь KB – анилинового (воды в анилине) от температуры.

Соединение этих ветвей в т. К отражает сближение составов равновесных фаз с ростом температуры. Точка К соответствует **верхней критической температуре растворимости**.

За пределами кривой расслоения система гомогенна и представляет собой однородный раствор. Область диаграммы, лежащая внутри кривой расслоения, отвечает двухфазной системе, состоящей из двух жидких растворов. Составы этих равновесных слоев определяются точками, лежащими на кривой расслоения. Например, смесь С при температуре T_1 расслаивается на раствор анилина в воде (состав т. а) и на раствор воды в анилине (состав т. б). Участки ас и сб конноды ab характеризуют количества этих растворов.

Существуют также системы, обладающие нижней критической температурой растворимости. Примером является *система «триэтиламин-вода»* (рис. 8.2 а). Неограниченная растворимость наступает при понижении температуры.

Более сложная диаграмма получается при наличии верхней и нижней температуры растворимости одновременно, причем критические точки соответствуют разным составам (*система «никотин-вода»*, рис. 8.2 б).

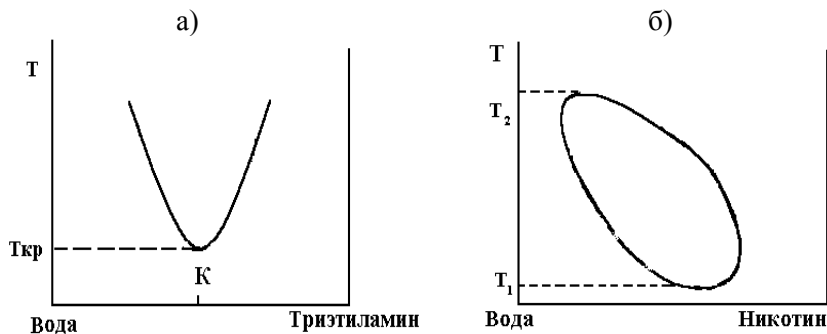


Рис. 8.2. Кривые растворимости систем «вода-триэтиламин» (а) и «вода-никотин» (б)

Во многих системах не реализуется ни нижняя, ни верхняя критическая температура растворимости. В таком случае кривая растворимости остается незамкнутой (рис. 8.3). Это явление объясняется тем, что температура кипения (рис. 8.3 а) или замерзания (рис. 8.3 б) смеси достигается раньше критической температуры растворения.

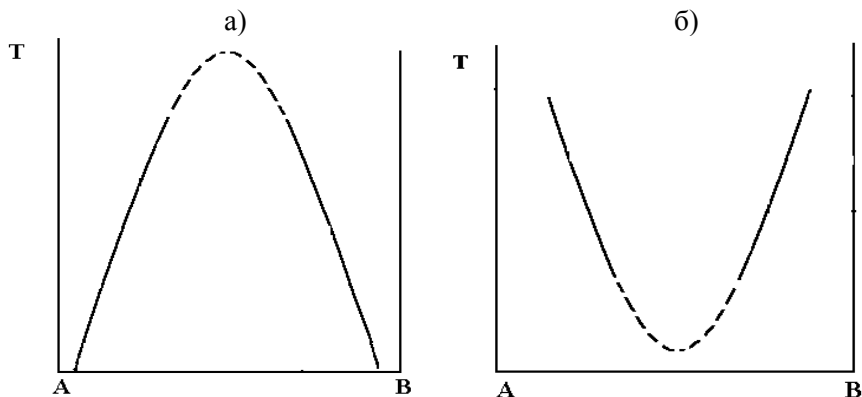


Рис. 8.3. Разновидности кривых растворимости

8.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (ликвацией)

В ряде диэлектрических систем наблюдается явление *ликвации*, когда одна жидкая фаза распадается на две несмешивающиеся между собой жидкости. Предельный случай полного ликвационного разделения – образование двух несмешивающихся слоев жидкости, различных по составу и свойствам.

На рис. 8.4 представлена диаграмма состояния двух компонентов А и В, которые обладают ограниченной растворимостью в жидком состоянии. По оси абсцисс откладывается концентрация компонентов. Крайняя левая точка соответствует чистому компоненту А (100 %), крайняя правая – соответственно чистому компоненту В (100 %).

Ликвидус – линия $T_{\text{A}}\text{ECKD}_{\text{B}}$, выше которой существует в равновесии только одна жидкая фаза (расплав). Линия отвечает предельно охлажденной жидкой фазе.

Соллидус – линия T_1T_2 , ниже которой существуют в равновесии только твердые фазы (A + B).

Эвтектика – точка E, в которой три фазы находятся в равновесии (расплав, кристаллы A, кристаллы B).

Вариантность C (число степеней свободы) – это число параметров системы, которое можно изменить, не изменяя числа фаз, находящихся в равновесии. В инвариантном состоянии вариантность равна 0 (в точке E). В этом случае нельзя изменить ни одного параметра, не нарушив равновесного состояния. Рассчитывается вариантность по **правилу фаз Гиббса**:

$$C = K - \Phi + 1,$$

где K – количество независимых компонентов;

Φ – число фаз, находящихся в равновесии;

цифра 1 обозначает количество внешних факторов, влияющих на систему (в данном случае единственным фактором является температура; давление постоянно).

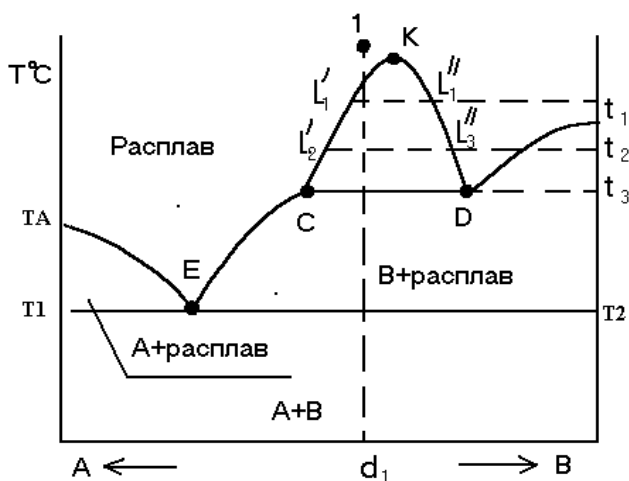


Рис. 8.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ликвацией

На диаграмме состояния (рис. 8.4) на линии ликвидуса появляется горизонтальный участок CD, в области которого не наблюдается

эвтектического понижения температуры ликвидуса. Над участком CD формируется так называемый «*купол*» ликвации, ограничивающий область сосуществования двух несмешивающихся жидких фаз. Выше критической точки К возможно существование лишь однородной жидкости.

При охлаждении расплава, состав которого располагается между точками С и D, на линии СКD, одна жидкая фаза распадается на две, и составы этих фаз при понижении температуры скользят вдоль линии КС и КD. Так, для расплава смеси d_1 составы сосуществующих жидких фаз при температуре t_1 будут отвечать точкам L'_1 и L''_1 , а при температуре t_2 – L'_2 и L''_2 . Точки С и D соответствуют составам насыщенных жидких фаз с предельными значениями растворимости.

В области купола ликвации система одновариантная (вариантность равна 1), т.к. в равновесии находятся две фазы. При произвольном изменении одного из параметров, например, температуры, меняется состав сосуществующих жидкостей. При температуре t_3 начинают выделяться кристаллы В из жидкости D, более богатой веществом В. Однако при этом между жидкостями происходит перераспределение вещества таким образом, что их составы снова приходят в точки С и D. Меняется лишь их количественное соотношение так, что относительное содержание жидкости D уменьшается. Пока сосуществуют обе жидкости, кристаллы В выделяются при постоянной температуре t_3 . Иначе говоря, на линии CD система **инвариантна**, т.е. до исчезновения одной из фаз нельзя менять ни температуру, ни состав этих жидкостей без изменения фазового состояния фазовой системы. Только тогда, когда исчезнет вся жидкость D, температура будет понижаться. После охлаждения до температуры эвтектики расплав полностью затвердевает. Ниже этой температуры в равновесии находятся кристаллы А и В либо эвтектическая смесь плюс кристаллы В. Описанная ликвация называется **стабильной** (отвечает условиям термодинамического равновесия и проявляется в надликвидусной области).

В последнее время большое практическое значение приобрела ликвация, наблюдающаяся в переохлажденных системах. В отличие от стабильной ликвации она носит название **метастабильной**. Несмотря на то, что метастабильная ликвация не отвечает условиям истинного равновесия и соответствует неустойчивому состоянию

системы, случаи ее проявления довольно часты. В обычных условиях метастабильная ликвация может существовать сколь угодно долго (сравнить с возможностью существования веществ в стеклообразном состоянии, также являющимся метастабильным).

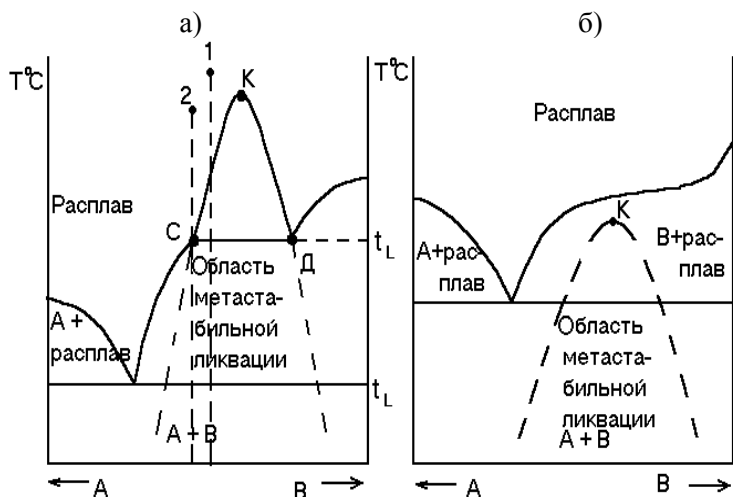


Рис. 8.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с метастабильной ликвацией

На рис. 8.5 пунктирными линиями показаны области метастабильной ликвации в системах со стабильной ликвацией (а) и в системах с пологим ходом кривой ликвидуса (б).

Если однофазный переохлажденный расплав 1 (рис. 8.5 а), состав которого лежит между точками С и D, выдерживать при температурах ниже t_L , то вначале получим две не смешивающиеся между собой жидкости, и только потом начнут выделяться кристаллы В. Характерно, что явления расслаивания будут наблюдаться и у состава 2, у которого путь кристаллизации пересекает область метастабильной ликвации, но не затрагивает купол стабильной ликвации. В системах с пологим S-образным ходом кривой ликвидуса купол стабильной ликвации отсутствует, но, как правило, обнаруживается купол метастабильной ликвации. Критическая точка К может располагаться вблизи кривой ликвидуса (при очень пологом ликвидусе) или в значительном отдалении от нее (при слабо выраженной

пологости кривой ликвидуса) и даже ниже линии солидуса. Все переохлажденные расплавы, пути кристаллизации которых пересекают область метастабильной ликвации, будут сначала расслаиваться на две жидкие фазы при выдерживании их в интервале температур, соответствующих области метастабильной ликвации, а лишь затем выделять твердую фазу. Области метастабильной ликвации располагаются только в подликвидусной части диаграмм.

Ликвация как фазовое разделение протекает в две стадии:

1) химический распад, приводящий к возникновению зародышевой новой фазы;

2) рост частиц новой фазы с последующей перекоагуляцией, т.е. ростом более крупных частиц за счет более мелких.

С позиции термодинамики любая система стремится перейти в равновесное состояние с минимумом свободной энергии.

В двойной системе с ликвацией зависимость свободной энергии G от состава имеет вид кривой с максимумом (рис. 8.6).

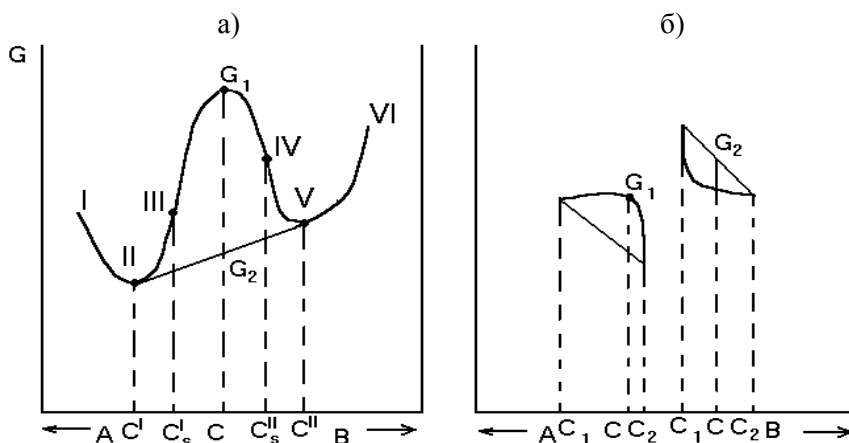


Рис. 8.6. Зависимость свободной энергии от концентрации в двухкомпонентной системе с ликвацией в случае однофазного состояния (а) и изменение свободной энергии в результате малых отклонений состава C_1 и C_2 от средних значений G на участках III-IV и II-III(б)

Рост концентрации компонента В на участке I-II или компонента А на участке VI-V повышает устойчивость системы, т.к. свободная энергия G при этом понижается. Дальнейшее увеличение концен-

трации второго компонента на участках II-III и V-IV приводит к повышению свободной энергии, и система становится термодинамически неустойчивой. Понижение свободной энергии на участке II-V достигается разделением на фазы разного состава. При распаде жидкости состава C на C^I и C^{II} свободная энергия уменьшается:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0.$$

Следовательно, все составы в области $C^I - C^{II}$ склонны к ликвации. Однако на различных участках этого концентрационного интервала механизм ликвационного разделения неодинаков.

На участке III-IV (кривая свободной энергии выпукла) появление любых незначительных флуктуаций расплава, т.е. областей, отличающихся по составу от средней концентрации C , ведет к понижению свободной энергии системы (от точки максимума G_1 , вправо и влево). Поэтому любая флуктуация вызывает фазовый распад, не сопровождающийся преодолением каких-либо энергетических барьеров. В такой нестабильной области системы проявляется спинодальная ликвация. Кривая, ограничивающая область нестабильного состояния жидкости внутри купола ликвации, называется спинодалью (рис. 8.7.).

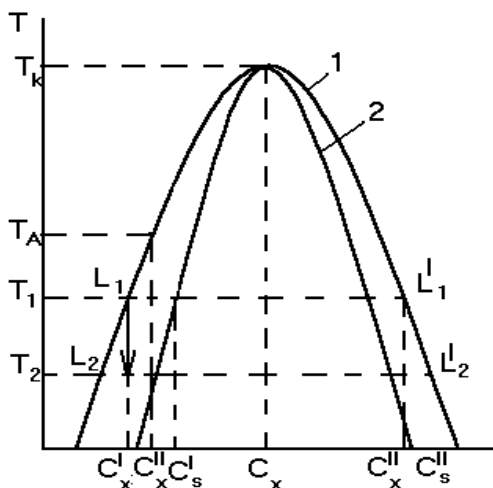


Рис. 8.7. Купол ликвации двухкомпонентной системы:
1 – бинадаль; 2 – спинодаль

На начальном этапе спинодальной ликвации границ раздела фаз не образуется, увеличиваются лишь различия в составе флуктуаций.

На участке II-III и IV-V (рис. 8.6 а), где кривая свободной энергии вогнута, небольшие флуктуации не понижают свободной энергии (рис. 8.6 б), и фазовый распад не наступает. Такое состояние системы метастабильно, т.к. свободная энергия не минимальна. Для понижения свободной энергии в этом случае необходимо образование областей, состав которых резко отличается от исходного и которые обладают свободной энергией ниже исходного состава. Такие образования не будут рассасываться, а будут расти, превращаясь в зародыши новой фазы, имеющие четкие фазовые границы.

Распад, при котором необходимо предварительное образование устойчивых зародышей определенного размера, называют **нуклеационным**, а ликвацию, протекающую по этому механизму, – **бинодальной** (области составов между кривыми 1 и 2, рис. 8.7). Обычно в области бинодальной ликвации образуется капельная структура с четко оформленными границами раздела (рис. 8.8 а), а в **спинодальной** – взаимопроникающая или двухкаркасная (рис. 8.8 б), хотя возможны и отклонения от этих особенностей проявления ликвации в зависимости от условий охлаждения расплава. При термической обработке предварительно ликвировавших стекол возникает **вторичная ликвация** – явление вторичного фазового распада в сформировавшихся при ликвациях фазах (рис. 8.7).

Если при температуре T , в расплаве (стекле) образовались фазы L_1 и L'_1 , при резком снижении температуры до T_2 и последующем выдерживании при ней из фаз L_1 и L'_1 , должны выделиться фазы L_2 и L'_2 . При большой вязкости расплавов полного перехода к L_2 и L'_2 не происходит. В результате фаза L_1 распадается на две фазы L_2 и L'_2 , а фаза L'_1 , в свою очередь, также самостоятельно распадается на те же две фазы L_2 и L'_2 . В результате внутри ранее сформировавшихся капель или в матрице появляются новые каплевидные образования вторичного фазового разделения.

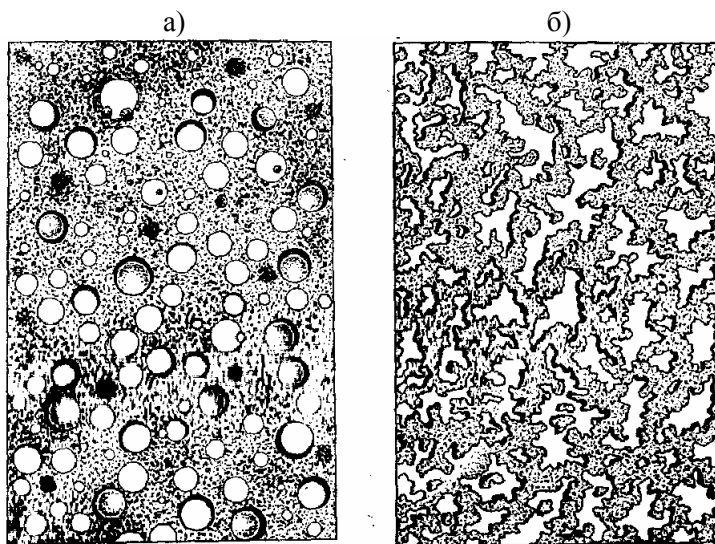


Рис. 8.8. Различные формы проявления ликвации:
а – капельная; б – двухкаркасная

8.3. Экспериментальная часть

8.3.1. Исследование зависимости температуры расслоения от состава на примере системы «фенол C_6H_5OH -вода H_2O »

Фенолы – это производные ароматических углеводородов, в молекулах которых имеются гидроксильные группы, связанные с ароматическим кольцом. Фенолы растворяются в органических растворителях, обладают рядом химических свойств, сходных со свойствами спиртов, малорастворимы в воде.

При работе с фенолами необходимо соблюдать осторожность. При попадании на кожу тщательно промыть водой.

Водяную баню нагревают примерно до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поочередно погружают в нее пробирки, содержащие смеси фенола и воды различного состава. Смесь непрерывно перемешивают.

Определяют температуру, при которой мутноватая смесь внезапно становится прозрачной, т.е. T_1 – температуру гомогенизации.

Вынув пробирку из водяной бани, ее охлаждают на воздухе при комнатной температуре до появления мути (второй жидкой фазы). Определяют температуру T_2 – температуру гетерогенизации.

Разница между показаниями термометра не должна превышать 1 °С. Среднее из полученных значений дает температуру, при которой исследуемые вещества растворимы друг в друге.

В тех пробирках, в которых смесь при комнатной температуре гомогенна, опыт начинают с охлаждения. Пробирку помещают в охлаждающую смесь (вода плюс лед) и, перемешивая содержимое пробирки, определяют температуру появления мути или выпадения кристаллов одного из компонентов; затем, вынув пробирку из охлаждающей смеси, отмечают температуру исчезновения мути.

Результаты каждого опыта заносят в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Результаты опытов

Содержание фенола в смеси, %	5	10	20	30	x	50	60	70	80	90
Температура гомогенизации T_1 , °С										
Температура гетерогенизации T_2 , °С										
Температура средняя T_{cp} , °С										

По опытным данным строят график зависимости температуры расщепления от состава смеси и определяют критическую температуру растворения.

Пользуясь полученной диаграммой, определяют составы равновесных фаз при температурах, указанных преподавателем, а также состав смеси в пробирке, обозначенной x .

По результатам экспериментальной части формулируют выводы.

8.3.2. Исследование зависимости температуры расслоения от состава на примере трехкомпонентной системы «хлороформ CHCl_3 – вода H_2O – уксусная кислота CH_3COOH »

Вода и хлороформ практически взаимно нерастворимы, а вода с уксусной кислотой и уксусная кислота с хлороформом смешиваются неограниченно.

Добавление к гетерогенной двухкомпонентной системе «**уксусная кислота-хлороформ**» третьего компонента – воды – вызывает увеличение взаимной растворимости, что приводит к полному смешению всех трех компонентов в некоторой зоне концентраций.

В общем случае необходимы три серии опытов, в которых исходными служат поочередно все три бинарные смеси, образующие тройную систему. Появление второй фазы (расслоения) обнаруживают по помутнению смеси. Если расслоение существует только в ограниченной области концентраций, приливание третьей жидкости продолжают до гомогенизации смеси (исчезновения мути). Зная состав исходной бинарной смеси и количество добавленного третьего компонента, рассчитывают состав тройной смеси к началу расслоения.

При изучении системы «**хлороформ CHCl_3 – вода H_2O – уксусная кислота CH_3COOH** » в качестве исходной смеси можно взять системы «**хлороформ CHCl_3 – уксусная кислота CH_3COOH** » или «**вода H_2O – уксусная кислота CH_3COOH** ». В первом случае к смеси добавляют воду, во втором – хлороформ.

Увеличение взаимной растворимости двух веществ под действием третьего принято называть **всаливанием**, уменьшение растворимости – **высаливанием**.

Для исследования приготавливают (в колбах с притертыми пробками) бинарные растворы взаимно растворимых друг в друге органических веществ ($A+B = 100\%$) – хлороформа и уксусной кислоты.

Растворы титруют водой до появления мути. В некоторых случаях для этого достаточно одной-двух капель воды.

Рассчитывают составы системы, отвечающие началу расслоения, с учетом введенного третьего компонента.

Получают у преподавателя перечень составов трехкомпонентной системы, ограничивающих купол несмешиваемости (отвечают началу расслоения).

Строят треугольную диаграмму концентраций для изучаемой системы (основание треугольника соответствует двойной системе «хлороформ – вода»).

Наносят экспериментально определенные составы на подготовленную диаграмму.

Путем соединения точек диаграммы строят плавную кривую, по одну сторону которой находится гетерогенная область, а по другую – гомогенная.

Соединяют точку состава № 2 и состава № 12 коннодой, которая не будет параллельна стороне треугольника, т.к. вещество, добавленное к ограниченно смешивающейся двойной системе, неодинаково распределяется между жидкими фазами.

Пользуясь правилом рычага, справедливым и для треугольных диаграмм, определяют относительное количество каждой из сосуществующих фаз для указанного преподавателем состава.

По полученным экспериментальным результатам формулируют выводы для двух- и трехкомпонентных систем с ликвидацией.

Литература

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1979. – 640 с.
2. Глазов В.М. Основы физической химии. – М.: Высш. школа, 1981. – 456 с.
3. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 400 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1979. – 720 с.
5. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. Т. 1, 2. – М.: Высш. школа, 1973. – 700 с.
6. Малахова А.Я. Физическая и коллоидная химия. – Мн.: Выш. школа, 1981. – 304 с.
7. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

Содержание

Введение.....	3
Лабораторная работа № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	4
Лабораторная работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ.....	18
Лабораторная работа № 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЕДИНЕНИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	32
Лабораторная работа № 8. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЛИКВАЦИИ.....	44
Литература.....	58