Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»
Кафедра «Естественные и математические науки»

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть I

Учебное пособие по дисциплине «Физическая химия» для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология» всех форм обучения

Энгельс 2025г.

УДК 543.47
ББК 24.4
О 50

О 50 Окишева Н.А. Целуйкин В.Н..: «Практикум по физической химии. Часть I»: Учебное пособие по курсу «**Физическая химия»** – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю.А., 2025. – 45 с.

Рецензенты: зав. кафедрой «Электрохимия» Южного федерального университета, д.х.н., профессор А.Г. Бережная
доцент кафедры «Физическая химия» Воронежского государственного университета, к.х.н., доцент О.А. Козадеров

Учебное пособие к выполнению лабораторных работ по курсу «Физическая химия». Пособие содержит раздел с основным теоретическим введением, экспериментальный раздел с лабораторными работами, вопросы для самоконтроля и список литературы, рекомендованной для изучения курса.

УДК 543.47
ББК 24.4

Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

1. ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия это наука о закономерностях химических явлений и химической энергии, объясняющая данные явления на основе фундаментальных положений физики. Современная физическая химия дает не только систему знаний общих закономерностей химических явлений, но и знакомит студента с методами исследования, количественной оценки и контроля химических процессов.

Настоящее учебное пособие является первой частью практикума по физической химии, включающей лабораторные работы по химическому равновесию и фазовому равновесию. Данный практикум позволяет понять студенту, как в свойствах и поведении различных веществ проявляются теоретические положения физической химии. Работа в лаборатории знакомит с методами и приемами, соблюдение которых позволяет правильно поставить опыт и получить достоверные сведения об изучаемом веществе или процессе.

Лабораторные работы по физической химии отрабатываются не в последовательности курса, соответствующей изложению материала на лекциях. Работа имеет смысл, когда она выполняется с пониманием теоретического смысла эксперимента. В данном методическом пособии описаниям конкретных работ предшествуют теоретические вводные пояснения. Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы студент должен освоить теоретическую часть, ознакомиться с методикой и техникой эксперимента, методами обработки экспериментальных данных.

Студенту должны быть ясны цель работы и план ее выполнения. Каждое действие экспериментатора должно быть обдуманным. Приступая к выполнению даже самой простой операции, студенту следует четко представлять себе все детали ее проведения.

2. Общие правила работы в химической лаборатории

1. Необходимо соблюдать меры предосторожности при работе со стеклянной посудой во избежание ранения осколками стекла.

2. Не допускать попадания кислоты или щелочи на руки! При попадании кислоты на кожу обожженное место промойте большим количеством проточной воды, а затем обработайте разбавленным раствором (1 - 3%-ным) бикарбоната натрия. При попадании щелочи на кожу вначале также промойте проточной водой, а затем разбавленным раствором (3 %-ным) уксусной или борной кислоты.

3. Во время работы в химической лаборатории требуется соблюдать тишину, порядок, чистоту, рационально строить свою работу, проводить её точно и аккуратно.

4. Нельзя приступать к работе без разрешения преподавателя или лаборанта.

5. Запрещается работать в лаборатории одному.

6. Каждый студент должен выполнять лабораторную работу на специально отведенном для данной работы месте.

7. Во время работы необходимо надевать халат, иметь при себе салфетку.

8. Следует аккуратно и осторожно обращаться с химической посудой, реактивами и приборами. При закреплении стеклянной посуды в штативе следите, чтобы металлические лапки имели резиновые подкладки.

9. Все приборы обязательно должны быть заземлены.

10. Нельзя работать с грязной посудой и оставлять её немытой после окончания работы.

11. Работу с ядовитыми веществами необходимо проводить в вытяжном шкафу.

12. Требуется соблюдать меры предосторожности при работе со взрывоопасными и легковоспламеняющимися веществами.

13. Не выливайте в раковину остатки органических реактивов. Сливайте эти вещества в специальные склянки, помещенные в вытяжном шкафу. Не бросайте в раковину бумагу, песок и другие твердые вещества.

14. При работе с органическими растворителями необходимо пользоваться пипетками.

15. Нельзя оставлять химические вещества в посуде без этикеток.

16. Не путайте пробки от склянок, содержащих разные реактивы, во избежание загрязнения последних.

17. При взвешивании сухих реактивов нельзя насыпать их на чашку весов.

18. Запрещается курить и принимать пищу в лаборатории.

I. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Одним из разделов физической химии является учение о химическом равновесии. В этом разделе решаются вопросы, связанные с расчетом химического равновесия, устойчивости веществ и направленности процессов. Основная задача экспериментального изучения химического равновесия – определение состава равновесной смеси.

Основные теоретические положения

Химическое равновесие – это такое состояние системы при фиксированных естественных переменных, при котором ее характеристическая функция минимальна. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при равновесии скорости прямой и

обратной реакций равны, и с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси.

Самопроизвольное протекание химической реакции сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. Условие химического равновесия записывается в виде $\Delta G = -\Sigma \nu_i \mu_i = 0$, где μ_i – химический потенциал i-того компонента.

На рис.1 представлена зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной ξ при p, T = const. *Энергия Гиббса реакции*, $\Delta_r G$, определяется как наклон касательной к кривой зависимости энергии Гиббса системы от степени протекания химической реакции (т.е. ξ).

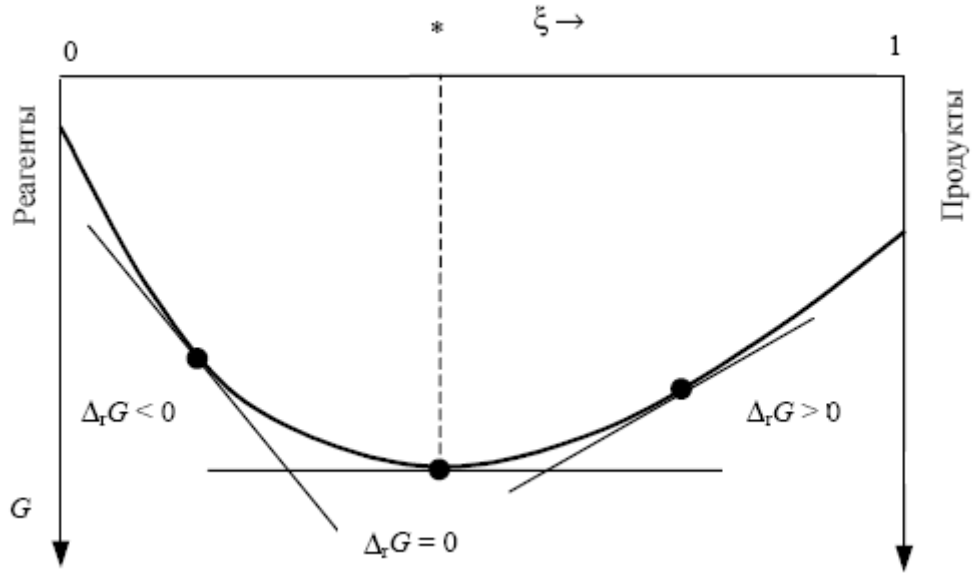


Рис.1 Зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной

Как видно из рисунка, минимуму энергии Гиббса соответствует состояние, отмеченное звездочкой (*). В этой точке

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum \nu_j \mu_j = \Delta_r G = 0.$$

Слева от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G < 0,$$

и реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, справа от минимума

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G > 0,$$

и самопроизвольно протекает обратная реакция.

Чтобы рассчитывать химические равновесия, т.е. определять состав равновесной смеси, надо конкретизировать вид зависимости химических

потенциалов реагентов и продуктов от переменных, выражающих состав, p и T.

Рассмотрим реакцию:

$$aA + bB = cC + dD, \quad (1)$$

протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T. Пусть все вещества представляют собой идеальные газы. Химический потенциал каждого из участников реакции описывается выражением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

Энергия Гиббса реакции (1) равна:

$$\Delta_r G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} =$$

$$= \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Выражение

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

называют уравнением *изотермы химической реакции*. Первое слагаемое

$$\Delta_r G^0 = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0$$

есть *стандартная энергия Гиббса реакции*, т.е. энергия Гиббса реакции, парциальные давления участников которой равны 1 бар. Во втором слагаемом под знаком логарифма стоят величины p_i, представляющие собой относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta_r G^0 = 0$, и

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right]_{\text{равн}}$$

В этом выражении, в отличие от *уравнения изотермы химической реакции*, под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение равновесных значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение принято называть *константой равновесия* химической реакции

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right]_{\text{равн}} = \exp\left(-\frac{(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0)}{RT}\right) \quad (2)$$

Константа K_p выражается через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры.

С учетом константы равновесия уравнение для изменения энергии Гиббса можно переписать в виде:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p, \quad (3)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (4)$$

Эти выражения играют чрезвычайно важную роль в прикладной термодинамике:

• используя справочные данные для расчета $\Delta_r G^0$, можно, не проводя эксперимента, определить равновесный состав смеси;

• если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса,

• второе слагаемое в (4) представляет собой функцию текущих значений парциальных давлений (активностей, концентраций) участников реакции. С помощью уравнения изотермы химической реакции можно оценить значения активностей составляющих веществ, при которых процесс будет осуществляться в желаемом направлении при T = const.

Помимо константы равновесия, выраженной через парциальные давления, в термодинамических расчетах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например, мольную долю, x, или молярность, c. В этом случае для реакции (1)

$$K_x = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right]_{\text{равн}}$$

$$K_c = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}\right]_{\text{равн}}$$

Взаимосвязь между K_p, K_x и K_c устанавливается с помощью закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа:

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right]_{\text{равн}} = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right]_{\text{равн}} p^{c+d-a-b} = K_x p^{c+d-a-b}$$

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}\right]_{\text{равн}} = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}\right]_{\text{равн}} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}$$

где p – общее давление газа.

Для неидеальных газов константа равновесия записывается аналогично (2), но вместо парциальных давлений паров используют летучести (f):

$$K_f = \left[\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b}\right]_{\text{равн}}$$

Если реакция (1) протекает в конденсированной фазе, то в случае идеальных растворов

$$K_x = \exp\left(-\frac{c\mu_C^0(p,T) + d\mu_D^0(p,T) - a\mu_A^0(p,T) - b\mu_B^0(p,T)}{RT}\right) = \left[\frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}\right]_{\text{равн}},$$

$$K_x = K_x(p,T);$$

в случае реальных растворов

$$K_a = \exp\left(-\frac{c\mu_C^0(p,T) + d\mu_D^0(p,T) - a\mu_A^0(p,T) - b\mu_B^0(p,T)}{RT}\right) = \left[\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}\right]_{\text{равн}},$$

$$K_a = K_a(p,T);$$

Записанные выше соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, летучести или активности участников реакции, носят название *закона действующих масс*.

Зависимость константы равновесия от переменных p и T определяется зависимостью от этих переменных стандартных химических потенциалов реагентов и продуктов.

Зависимость константы равновесия от температуры можно получить, дифференцируя по T правую и левую части уравнения (3):

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial T}\right)_p = -R\ln K_p - RT\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r G^0}{T} - RT\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p$$

получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R}\left[\frac{\Delta_r G^0}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (5а)$$

С учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \qquad (5б)$$

Аналогично получается выражение и для зависимости K_c от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2} \qquad (5в)$$

Последние два уравнения называют соответственно *уравнениями изобары* и *изохоры* химической реакции. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^0 > 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p > 0$$

и с повышением температуры константа равновесия будет расти, равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т.е.

$$\Delta_r H^0 < 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p < 0$$

то с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие будет смещаться в сторону реагентов. Эти качественные выводы

о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (*принципом Ле Шателье –Брауна*):

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого–либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента.

При интегрировании уравнений (5) надо знать температурные зависимости $\Delta_r H^0(T)$ и $\Delta_r U^0(T)$. Если расчеты равновесий проводятся в узком температурном интервале, можно принять, что эти величины постоянны. Тогда:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B,$$

$$\ln\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^0}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U^0}{RT} + \text{const} = \frac{A_1}{T} + B_1, \qquad (6)$$

$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = -\frac{\Delta_r U^0}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где A_i, B_i – некоторые параметры, определяемые при статистической обработке экспериментальных данных.

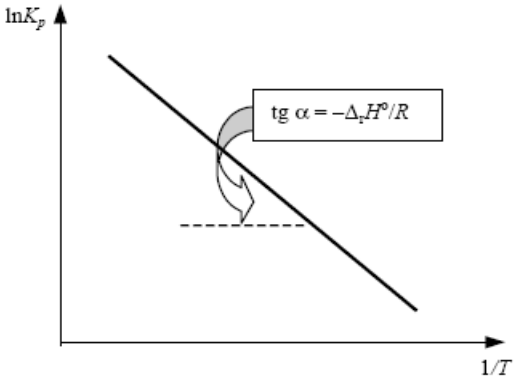


Рис.2 Зависимость логарифма константы равновесия от температуры

Из полученных уравнений видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график $\ln K = f\,(1/T)$ представляет собой прямую линию (рис.2), тангенс угла наклона которой равен A (или A_1), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, $-B$ (или $-B_1$). Следовательно

$$\Delta_r H^0(\bar{T}) = -RA,$$

$$\Delta_r U^0(\bar{T}) = -RA_1,$$
$$\Delta_r S^0(\bar{T}) = -RB,$$
$$\Delta_r S^0(\bar{T}) = -RB_1,$$

Где $\bar{T}$ – температура, соответствующая середине исследованного температурного интервала.

Этот метод вычисления термодинамических функций называют методом *расчета* ΔH и ΔS *по второму закону термодинамики*.

Если в рассматриваемом температурном интервале нельзя пренебречь зависимостью стандартной энтальпии (или $\Delta_r U^0$) реакции от температуры, то для установления вида зависимости $K_p(T)$ можно воспользоваться уравнением Кирхгофа. Так, если аппроксимировать изменение теплоемкости в ходе реакции линейной зависимостью $\Delta_r C_p = a + bT$, то можно показать, что

$$\ln K_p = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{RT}\ln T + CT + \text{const}.$$

В этом случае для нахождения значения константы равновесия при какой-либо температуре T надо знать вид зависимости $\Delta_r C_p(T)$.

Стандартный химический потенциал идеального (и реального) газа является функцией только температуры, он определяется природой данного вещества и не зависит от давления. Поэтому и константа равновесия реакции, в которой участвуют эти газы, от давления не зависит.

Стандартный химический потенциал твердого или жидкого вещества является функцией и температуры, и давления, поэтому соответствующие константы равновесия зависят от обеих переменных. Зависимость K_x от давления может быть определена следующим образом:

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V = -RT\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta_r V}{RT}.$$

Если реакция сопровождается увеличением объема реакционной смеси, то возрастание давления приводит к уменьшению численного значения константы равновесия. И наоборот, уменьшение давления приведет к ее возрастанию. Если учесть, что изменение объема конденсированных фаз в ходе реакции мало, при небольших давлениях константа равновесия слабо зависит от давления:

$$\ln K_x(p) = \ln K_x(p^0) - \frac{\Delta_r V}{RT}(p - p^0),$$
$$\ln K_x(p) \cong \ln K_x(p^0).$$

Катализаторы – вещества, которые увеличивают скорость реакции, но в результате процесса остаются химически неизменными. Так как введение катализатора не приводит к изменению исходных реагентов и продуктов, а влияет только на скорость протекания процесса, то разница в энергиях Гиббса начального и конечного состояний системы остается постоянной. Следовательно, константа равновесия не зависит от присутствия катализатора.

Лабораторная работа 1

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ НА ПРИМЕРЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ СПИРТА

Цель работы: *научиться рассчитывать равновесные концентрации и константу равновесия обратимой реакции*

Теоретическая часть

Этерификация этилового спирта протекает по схеме:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Эта реакция при комнатной температуре протекает медленно. Поэтому ее проводят при 70 – 80^{0}С в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. В таких условиях она заканчивается в течение 2 – 3 часов. Чтобы низкокипящие вещества, участвующие в реакции, не улетучивались при нагревании, реакцию этерификации проводят в колбах, снабженных обратными холодильниками. Энтальпия реакции образования этилацетата очень мала, поэтому константа равновесия данной реакции практически не зависит от температуры. За изменением состава смеси следят по изменению в ней суммарной концентрации кислоты в течении реакции. Изучение равновесия реакции осуществляется измерением скоростей прямой и обратной реакций при различных исходных концентрациях спирта (для прямой реакции) и этилацетата (для обратной реакции). За изменением концентрации реагирующих веществ следят до тех пор, пока не наступит равновесие.

Экспериментальная часть

Методика и техника эксперимента

Четыре сухие колбы емкостью 50 мл присоединить к обратным холодильникам. Приступить к выполнению опыта можно убедившись в надежности соединений и в работе холодильников. Пронумеровать колбы. В каждую колбу налить реактивы согласно табл.1.

Таблица 1

№ колбы	C_2H_5OH	CH_3COOH	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O	HCl
1	5 мл	15 мл 4 М	-	-	5 мл 0,5 М
2	5 мл	15 мл 2 М	-	-	5 мл 0,5 М
3	-	-	5 мл	15 мл	5 мл 0,5 М
4	-	-	3 мл	12 мл	5 мл 0,5 М

Соединить колбы с холодильниками, пустить в холодильники воду, поместить колбы в термостат, установленный на 70 – 80^{0}С. Как отмечалось выше, константа равновесия этой реакции почти не зависит от температуры, поэтому строгое поддержание постоянной температуры не обязательно.

Для удобства работы колбы следует погружать в термостат одну за другой с промежутком времени 5 – 10 минут. Время погружения каждой колбы в термостат следует отмечать отдельно.

Нагревание проводить в течении 2 – 2,5 часов. За это время произвести точное определение концентрации соляной и уксусной кислот, взятых для составления смесей. Для этого взять 1 мл уксусной кислоты и отдельно 5 мл соляной кислоты и оттитровать их 0,5 М NaOH в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

После 2-х часов нагревания колбы в термостате взять из нее первую пробу. Для этого колбу, не разъединяя с холодильником, вынуть из термостата и поместить для охлаждения в холодную воду, чтобы понизить давление паров смеси и избежать потери вещества и изменения состава при отборе пробы. После охлаждения смеси отнять холодильник и пипеткой отобрать 1 мл смеси для анализа. Взятую пробу вылить в колбу для титрования, в которую предварительно налить примерно 50 мл ледяной дистиллированной воды (Ледяная вода должна приостановить реакцию и фиксировать момент, к которому относится измерение скорости.). Присоединив затем холодильник к колбе, поместить ее обратно в термостат, а во взятой пробе определить суммарную концентрацию кислоты титрованием 0,5 М раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Через 30 минут после отбора первой пробы из данной колбы взять вторую пробу и оттитровать ее. Пробы брать через каждые 30 минут до тех пор, пока результаты титрования последних двух проб не совпадут между собой в пределах 0,1 – 0,2 мл 0,5 М раствора едкого натра. Тогда можно считать, что равновесие наступило, и опыт с данной смесью можно закончить. Точно так же поступить с другими колбами.

Для расчета константы равновесия должны быть известны количества взятых веществ и суммарная концентрация кислоты в равновесной смеси.

Константа равновесия определяется по формуле:

$$K_c = \frac{(C_C^{\text{равн.}})^c \cdot (C_D^{\text{равн.}})^d}{(C_A^{\text{равн.}})^a \cdot (C_B^{\text{равн.}})^b}$$

Для реакции этерификации этилового спирта выражение будет иметь вид:

$$K_c = \frac{C_{CH_3COOC_2H_5}^{\text{равн.}} \cdot C_{H_2O}^{\text{равн.}}}{C_{CH_3COOH}^{\text{равн.}} \cdot C_{C_2H_5OH}^{\text{равн.}}}$$

Обработка экспериментальных данных

Ход расчета для опытов по образованию этилацетата из спирта и уксусной кислоты (прямая реакция) отличается от расчетов для опытов по омылению этого эфира водой (обратная реакция).

1. Рассчитать равновесные концентрации веществ, участвующих в **прямой реакции** (колба 1 и 2).

Примем обозначения: $V(CH_3COOH)$ - объем уксусной кислоты, взятый для составления исходной смеси, мл; $\rho(CH_3COOH)$ - плотность уксусной кислоты, г/см^3; $T(CH_3COOH)$ – титр, содержание уксусной кислоты в 1 мл раствора.

Рассчитаем титр (Т) каждого компонента в объеме смеси:

1) Для $C_{эк}(CH_3COOH) = 4$ моль/л.

Общий объем смеси V=25 мл=15мл(CH_3COOH)+5мл (HCl) +5мл (C_2H_5OH),

В 1000 мл раствора содержится - 240 г CH_3COOH (4 М),

в 1 мл раствора содержится - 0,240 г CH_3COOH (4 М).

Найдем массу CH_3COOH в 15 мл CH_3COOH (4 М):

$$0{,}240 \times 15 = 3{,}6 \text{ г } (CH_3COOH),$$

Содержание в 1 мл смеси (Т): $3{,}6 \div 25 = 0{,}144$ г/мл CH_3COOH (4 М).

2) Для $C_{эк}(CH_3COOH) = 2$ моль/л.

Общий объем смеси V=25 мл=15мл(CH_3COOH)+5мл (HCl) +5мл (C_2H_5OH),

В 1000 мл раствора содержится - 120 г CH_3COOH (2 М),

в 1 мл раствора содержится - 0,120 г CH_3COOH (2 М).

Найдем массу CH_3COOH в 15 мл CH_3COOH (2 М):

$$0{,}120 \times 15 = 1{,}8 \text{г } (CH_3COOH),$$

Содержание в 1 мл смеси (Т): $1{,}8 \div 25 = 0{,}072$ г/мл CH_3COOH (2 М).

3) Для $C_{эк}(HCl) = 0{,}5$ моль/л.

В 1000 мл раствора содержится - 18,25 г HCl (0,5 М),

в 1 мл раствора содержится - 0,018 г HCl (0,5 М).

Найдем массу HCl в 5 мл HCl (0,5 М):

$$0{,}018 \times 5 = 0{,}09 \text{г } (HCl),$$

Содержание в 1 мл смеси (Т): $0{,}09 \div 25 = 0{,}003$ г/мл HCl (0,5 М).

4) Для спирта (C_2H_5OH).

Плотность спирта: $d(C_2H_5OH) = 0{,}80$ г/см^3, тогда в 5 мл спирта содержится: $0{,}08 \times 5 = 4{,}00$ г C_2H_5OH, а в 1 мл смеси – $4{,}00 \div 25 = 0{,}16$ г.

5) Для этилацетата.

Плотность этилацетата $\rho(CH_3COOC_2H_5) = 0{,}89$ г/см^3, тогда в 5 мл этилацетата содержится $0{,}89 \times 5 = 4{,}45$ г $CH_3COOC_2H_5$, а в 1 мл смеси – $4{,}45 \div 25 = 0{,}17$ г.

Расчет для случая, когда в колбе 3 мл этилацетата проводят аналогично.

Рассчитаем ***исходные концентрации*** веществ, участвующих в реакции. Пусть нормальность исходного раствора уксусной кислоты,

определенная титрованием, равна $C_{эк}$, а общий объем смеси – V, тогда исходная концентрация уксусной кислоты в смеси:

$$C^{исх}(CH_3COOH) = \frac{C_{эк}(CH_3COOH) \cdot V(CH_3COOH)}{V}, моль/л$$

или

$$C^{исх}(CH_3COOH) = \frac{T(CH_3COOH) \cdot 1000}{M(CH_3COOH)}, моль/л$$

Исходная концентрация спирта равна:

$$C^{исх}(C_2H_5OH) = \frac{T(C_2H_5OH)}{M(C_2H_5OH)} \cdot 1000, моль/л$$

где M (C_2H_5OH) - молекулярная масса спирта.

Исходная концентрация воды рассчитывается следующим образом:

$$C^{исх}(H_2O) = \left[V(CH_3COOH) \cdot \rho(CH_3COOH)\left(1 - T(CH_3COOH)\right)\right] + \\ + \left[V(C_2H_5OH) \cdot \rho(C_2H_5OH)\left(1 - T(C_2H_5OH)\right) + V(HCl) \cdot \rho(HCl)\right] \times \\ \times \frac{1000}{M(H_2O) \cdot V}, моль/л$$

Рассчитаем ***равновесные концентрации*** веществ, участвующих в реакции.

Пусть теперь суммарная концентрация кислоты в равновесной смеси после реакции равна C_2 а концентрация взятой соляной кислоты — C_1, тогда концентрация уксусной кислоты в равновесной смеси будет

$$C^{равн.}_{CH_3COOH} = C_2 - C_1 \cdot \frac{V_{HCl}}{V}, моль/л$$

Концентрация этилацетата в равновесной смеси, поскольку его не было в исходной смеси, равна уменьшению концентрации уксусной кислоты, т. е.

$$C^{равн.}_{CH_3COOC_2H_5} = C^{исх.}_{CH_3COOH} - C^{равн.}_{CH_3COOH}, моль/л$$

Концентрация спирта в равновесной смеси соответственно равна

$$C^{равн.}_{C_2H_5OH} = C^{исх.}_{C_2H_5OH} - C^{равн.}_{CH_3COOC_2H_5}, моль/л$$

Равновесная концентрация воды

$$C^{равн.}_{H_2O} = C^{исх.}_{H_2O} - C^{равн.}_{э}, моль/л$$

Константа равновесия будет определяться соотношением:

$$K_c = \frac{C^{равн.}_{CH_3COOC_2H_5} \cdot C^{равн.}_{H_2O}}{C^{равн.}_{CH_3COOH} \cdot C^{равн.}_{C_2H_5OH}}$$

Расчет K_C производят отдельно для двух взятых растворов.

2. Рассчитать равновесные концентрации веществ, участвующих в **обратной реакции** (колба 3 и 4).

Обозначим через $V_э$ — исходный объем этилацетата, мл; $d_э$— плотность этилацетата; $M_э$ — молярную массу этилацетата; V_{H_2O} — объем воды в исходной смеси, мл.

Рассчитаем ***исходные концентрации*** веществ, участвующих в реакции. Пользуясь этими и ранее введенными обозначениями, рассчитаем концентрацию этилацетата в исходной смеси:

$$C_{э}^{исх.} = \frac{V_{э} d_{э} \cdot 1000}{V \cdot M_{э}}, \text{ моль/л}$$

и концентрацию воды также

$$C_{H_2O}^{исх.} \cong \frac{V_{H_2O} + V_{HCl} \cdot 1000}{V \cdot M_{H_2O}}, \text{ моль/л}$$

Рассчитаем ***равновесные концентрации*** веществ, участвующих в реакции. Равновесная концентрация уксусной кислоты:

$$C_{CH_3COOH}^{равн.} = C_2 - C_1 \cdot \frac{V_{HCl}}{V}, \text{ моль/л}$$

Равновесная концентрация спирта:

$$C_{C_2H_5OH}^{равн.} = C_{CH_3COOH}^{равн.}, \text{ моль/л}$$

Концентрация этилацетата в равновесной смеси:

$$C_{э}^{равн.} = C_{э}^{исх.} - C_{CH_3COOH}^{равн.}$$

Концентрация воды в равновесной смеси:

$$C_{H_2O}^{равн.} = C_{H_2O}^{исх.} - C_{CH_3COOH}^{равн.}$$

Константа равновесия вычисляется по уравнению

$$K_c = \frac{C_{CH_3COOH}^{равн.} \cdot C_{C_2H_5OH}^{равн.}}{C_{CH_3COOC_2H_5}^{равн.} \cdot C_{H_2O}^{равн.}}$$

Экспериментальные и расчетные данные записать в таблицах 2 и 3:

Таблица 2

№ пробы	Колба 1		Колба 2	
	Время отбора пробы	Объем 0,5 М NaOH, израсходованного на титрование, *мл*	Время отбора пробы	Объем 0,5 М NaOH, израсходованного на титрование, *мл*

Таблица 3

	Начальные концентрации		Равновесные концентрации		№ опыта	K_C
	колба 1	колба 2	колба 1	колба 2		
Суммарная концентрация в смеси:						
Уксусной кислоты						
Этилового спирта						
Этилацетата						
Воды						

Лабораторная работа 2

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ: $2FeCl_3 + 2KI \leftrightarrow I_2 + 2KCl + 2\ FeCl_2$

Цель работы: *определить константу равновесия гомогенной реакции в растворе.*

В данной работе следует ознакомиться с одним из методов исследования химического равновесия на примере реакции

$$2FeCl_3 + 2KI \leftrightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

Методика и техника эксперимента

В четырех сухих колбах с притертыми пробками емкостью 100 мл приготовить растворы в соответствии с таблицей:

Таблица 4

Раствор	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4
0,03 М $FeCl_3$ мл	50	-	55	-
0,03 М KI мл	-	50	-	45

Приготовить для титрования восемь конических колб емкостью 100 мл. В каждую колбу налить 35—50 мл холодной дистиллированной воды. Слить вместе содержимое колб 1 и 2, а через 10 мин после этого слить вместе содержимое колб 3 и 4. Момент сливания растворов отметить по часам. Колбы плотно закрыть пробками и установить в термостат (температура термостата выставляется по заданию преподавателя). Через 25 мин от момента помещения из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отобрать пипеткой 15 мл раствора и слить в охлажденную колбу для титрования.

За время отбора пробы считать момент сливания раствора из пипетки в колбу для титрования.

Время отбора пробы отмечать с точностью до 1 мин. Сразу после сливания выделившийся йод титровать 0,015 М раствором гипосульфита с известным титром. Раствор гипосульфита прибавлять до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавить несколько капель раствора крахмала и титровать раствором гипосульфита до исчезновения синего окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования, не учитывается. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть исследуемым раствором.

Через 30 мин после отбора пробы из каждой колбы взять снова 15 мл раствора и титровать гипосульфитом. Затем через 40 мин отобрать третью пробу и т. д. Одинаковое число миллилитров гипосульфита, израсходованное на титрование йода в двух последовательно взятых пробах из каждой колбы, указывает на достижение равновесия в реакции.

Расчет ведут следующим путем.

1. Концентрация йода C_{I_2}, в состоянии равновесия будет равна

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

где $C_{Na_2S_2O_3}$ - нормальность раствора гипосульфита; V_1 - объем раствора гипосульфита, израсходованное на титрование йода в момент равновесия, мл; V_2 - объем взятой пробы, мл.

2. Концентрация ионов Fe^{2+} будет равна удвоенной концентрации йода, так как по уравнению реакции образуется одна молекула йода и два иона Fe^{2+}, следовательно, $C_{Fe^{+2}} = 2C_{I_2}$.

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

$$C_{Fe^{+3}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{+2}}$$

или

$$C_{Fe^{+3}} = C_{FeCl_3} - 2C_{I_2}$$

Содержание $FeCl_3$ вычисляется из концентрации исходного раствора и степени разбавления его при смешении растворов

$$C_{FeCl_3} = C^0_{FeCl_3} \cdot \frac{a}{a+b}$$

где $C^0_{FeCl_3}$ — начальная концентрация раствора $FeCl_3$, моль/л; a и b - количества растворов $FeCl_3$ и KI, соответственно взятых для проведения реакции.

4. Концентрация иона I^- вычисляется по уравнениям:

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2}$$

$$C_{KI} = C^0_{KI} \cdot \frac{a}{a+b}$$

где C^0_{KI} — концентрация исходного раствора, моль/л.

В такой же последовательности проводят опыт при другой температуре (например, 40° С). Расчет K_C производят отдельно для двух взятых растворов при двух температурах. Экспериментальные и расчетные данные записать в таблицу по образцу:

Таблица 5

Колба 1			Колба 2			Колба 1/2	Колба 1/2	Колба 1/2	Колба 1/2
Номер пробы	Время отбора пробы	Объем гипосульфита, израсходованного на титрование, мл	Время отбора пробы	Объем гипосульфита, израсходованного на титрование. мл	Вещество	Начальная концентрация при t_1	Равновесная концентрация при t_1	Начальная концентрация при t_2	Равновесная концентрация при t_2
1 2 3									

II. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Основные теоретические положения

Вещества, находящиеся в твердом, жидком или газообразном состояниях, образуют термодинамические системы. Если система состоит из одной фазы, то она является *гомогенной*. Система, состоящая из нескольких фаз, разграниченных поверхностями раздела, называется *гетерогенной*.

Фаза – это однородная система, обладающая во всех своих частях одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами и отделенная от других фаз поверхностью раздела. Фаза может быть разбита на отдельные части, но это не увеличивает числа фаз в системе. Например, в насыщенном растворе поваренной соли в присутствии на дне сосуда любого числа кристаллов соли и пара над раствором будет иметься одна кристаллическая, одна жидкая и одна парообразная фазы.

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные. Равновесия в гетерогенных системах, где имеют место переходы компонентов из одной фазы в другую, называют *фазовыми равновесиями*.

Равновесию гетерогенных систем отвечает равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах, а также минимальное значение одного из термодинамических потенциалов при соответствующих условиях. На практике обычными условиями являются постоянная температура и постоянное давление, поэтому фазовое равновесие оценивают по изобарному потенциалу гетерогенных систем. В общем случае можно сказать, что условием фазового равновесия в системе, состоящей из нескольких фаз и нескольких компонентов, является равенство парциального давления насыщенного пара каждого компонента над всеми фазами.

Одним из важных законов физической химии является *правило фаз*, которое основано на втором начале термодинамики. Правило фаз может быть

сформулировано следующим образом: *число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два*.

$$C = K - \Phi + 2,$$

где С – число термодинамических степеней свободы системы, К – число независимых компонентов, Ф – число фаз.

Число составных частей – это число тех видов частиц, составляющих систему, которые могут существовать отдельно и вне системы. Например, в водном растворе поваренной соли можно насчитать много видов частиц (молекулы соли и воды, гидратированные ионы Na^+, Cl^-, H^+, OH^-). В действительности же в системе только две составные части: вода и поваренная соль, так как ни один из перечисленных выше ионов не может быть извлечен из данной системы в отдельности.

Компонентами (независимыми компонентами) называют независимые составные части системы. Под числом компонентов подразумевают наименьшее число составных частей, достаточное для образования всех фаз равновесной системы. Если между составными частями системы невозможны никакие химические реакции, то число компонентов равно числу составных частей. При возможности протекания химических реакций число компонентов уменьшается на число уравнений, связывающих концентрации веществ в одной из фаз (закон действия масс и т.д.)

Число степеней свободы –это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно менять в известных пределах без изменения числа фаз в системе. К этим параметрам относятся температура, давление и концентрации веществ. Уравнение правила фаз Гиббса устанавливает связь между числом степеней свободы, числом компонентов и числом фаз в данной равновесной системе:

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз термодинамической системы.

Если состояние системы определяется, кроме температуры и давления, еще и другими внешними факторами (электрическими, магнитными, гравитационными полями и др.), то правило фаз может быть представлено в следующем виде:

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

где n – число внешних факторов.

Число степеней свободы определяется как *вариантность* системы. По этому признаку системы делятся на безвариантные (С = 0), одновариантные (С = 1), двухвариантные (С = 2) и т.д. Системы с большим числом степеней свободы называют многовариантными. Согласно правилу фаз, однокомпонентная система (К = 1) будет безвариантной, если в ней одновременно сосуществуют три фазы (Ф = 3). Безвариантность означает, что данное равновесное состояние реализуется только при одном

определенном сочетании параметров (давления и температуры). При Ф = 2 однокомпонентная система становится одновариантной, т.е. фазовое равновесие в ней может сохраняться при изменении одного из параметров (например, температуры). При этом другой параметр (давление) должен изменяться не произвольно, а в определенной зависимости от температуры. При Ф = 1 однокомпонентная система будет двухвариантной. Это означает, что фазовое равновесие будет иметь место при независимом изменении двух параметров.

Равновесие между фазами может существовать при определенных значениях давления, температуры и концентрации. При изменении хотя бы одного из данных параметров фазовое равновесие может нарушаться и будет иметь место превращение одной фазы в другую. Взаимные фазовые превращения могут быть обратимыми и необратимыми.

Обратимые превращения могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, в зависимости от условий. Такие превращения называют *энантиотропными*.

В случае необратимых превращений самопроизвольный переход из одной фазы в другую возможен, а обратный самопроизвольный переход ни при каких условиях не может быть осуществлен. Подобные превращения называют *монотропными*.

В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, находящихся в равновесии, возможны переходы вещества из одной фазы в другую. Подобные переходы называют превращениями агрегатных состояний или *фазовыми переходами*. Различают фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы, характеризующиеся равенством изобарных потенциалов двух находящихся в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую, являются *фазовыми переходами первого рода*. К ним относятся агрегатные превращения веществ (плавление, испарение и др.).

Для *фазовых переходов второго рода* характерно равенство энтропий и объемов сосуществующих в равновесии фаз, т.е. отсутствие теплового эффекта процесса и изменения объема при температуре превращения. Превращения, которые относят к фазовым переходам второго рода, весьма различны по природе фаз. Например, превращения ферромагнитных тел при температуре, называемой точкой Кюри, выше которой тела теряют ферромагнитные свойства. Ещё одним примером фазовых переходов второго рода является превращение обычных металлов в сверхпроводники при низких температурах.

Лабораторная работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: *ознакомиться с динамическим методом измерения давлений насыщенных паров, определить зависимость давления насыщенного пара от температуры для чистого вещества и сопоставить экспериментальную зависимость с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.*

Теоретическая часть

Давление насыщенного пара индивидуальных жидкостей. Одним из важнейших свойств жидкости является давление ее насыщенного пара, характеризующее способность жидкости к испарению. Тепловое движение молекул ведет к отрыву их от поверхности жидкости и переходу в газовую форму. Однако такой отрыв может произойти только в том случае, если кинетическая энергия молекулы оказывается больше энергии взаимной связи между молекулами жидкости. Часть молекул, оторвавшихся от поверхности жидкости, впоследствии снова конденсируются, другая часть остается в газообразной фазе. Таким образом, на поверхности жидкости всегда происходит одновременно два процесса: испарение и конденсация. Если эти процессы происходят в замкнутом пространстве, то, в конце концов, скорости испарения и конденсации выравниваются, и между жидкой и газообразной фазами наступает состояние динамического равновесия. Давление, которое молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, оказывают на стенки сосуда и на поверхность жидкости, называют давлением насыщенного пара жидкости. Давление пара является функцией кинетической энергии молекул и числа их в единице объема (т.е. плотности) и выражается основной формулой кинетической теории газов:

$$PV = 1/3\, Nmw^2, \qquad (7)$$

где P – давление пара; V – объем; N – число молекул; m – масса молекулы; w – средняя квадратичная скорость молекул.

Согласно распределению Больцмана, число молекул, обладающих энергией, большей некоторого заданного предела E, рассчитывается по уравнению:

$$N_E = N \cdot e^{-E/kT} \qquad (8)$$

где N_E – число молекул, обладающих энергией больше E; N – общее число молекул; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; e – основание натуральных логарифмов.

Так как испарение обусловлено отрывом от жидкости молекул, обладающих кинетической энергии, достаточной для преодоления сил сцепления, согласно уравнению (8) количество таких молекул с повышением температуры возрастает в экспоненциальной зависимости, то скорость

испарения быстро увеличивается с повышением температуры. В то же время скорость конденсации определяется средней квадратичной скоростью молекул, для которой кинетическая теория газов дает следующее уравнение:

$$\omega = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{9}$$

Таким образом, скорость конденсации с повышением температуры возрастает пропорционально квадратному корню из температуры, т.е. значительно медленнее, чем скорость испарения. Поэтому с повышением температуры сильно возрастает плотность газовой фазы, а следовательно, и давление пара. Давление насыщенного пара чистой жидкости или твердого тела есть давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью или твердым телом при данной температуре. Из правила фаз следует, что система с одним компонентом и двумя сосуществующими фазами имеет только оду степень свободы. Давление пара каждого стабильного химического вещества определяется только температурой. Давление пара при данной температуре является характерным свойством соединения, знание которого необходимо для многих практических расчетов в физической химии и инженерной практике. Знание этого свойства используется также для идентификации органических соединений. Так, на основе данных о давлении пара Д.П. Коновалов создал классическую теорию неидеальных растворов, растворимости и фракционной перегонки. При помощи этой величины можно определить чистоту химического вещества, так как она является специфической константой каждого вещества.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_п - V_ж)} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{10}$$

где ΔH – теплота испарения, Дж·кмоль$^{-1}$; ΔV – изменение объема при переходе 1 кмоль жидкости в пар, м^3. Для правильного выбора единиц, в которых следует выражать величины, входящие в уравнение (10), его полезно представить в виде:

$$\frac{dp}{\Delta H}\Delta V = \frac{dT}{T} \tag{11}$$

Обе части данного уравнения являются безразмерными. Если давление P выражено в паскалях, а изменение объема – в кубометрах, то ΔH должно быть выражено в джоулях.

Уравнение (10) позволяет рассчитать любую из содержащихся в нем величин, если остальные входящие в него величины известны. Например, для расчета ΔH необходимо располагать данными о мольных объемах пара и жидкости в условиях равновесия. Эти данные известны не для всех случаев, а измерение их связано со значительными трудностями. Поэтому важным является то, что для некоторых частных случаев это уравнение можно упростить, сделав следующие допущения:

1. Величина $V_п$ намного выше величины $V_ж$, поэтому можно пренебречь величиной $V_ж$.
2. Пар подчиняется уравнению состоянию идеальных газов

$$PV = RT.$$

3. Уравнение (11) преобразуется в уравнение следующего вида:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (12)$$

Уравнение (12) при постоянных ΔH и R может быть интегрировано; в итоге получаем:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + B' \quad \text{или} \quad \ln p = -\frac{A}{T} + B \qquad (13)$$

где постоянная $A = \Delta H/2{,}303R = \Delta H/(2{,}303 \cdot 8{,}314)$, а константа интегрирования $B' = B/2{,}303$. (Величина *B* зависит от единиц, которых выражено давление).

Уравнение (12) отвечает прямолинейной зависимости в координатах *lg*P – 1/T; по тангенсу угла наклона прямой можно определить теплоту испарения, так как ΔH = - 4,575·*tg*α, где α – угол, образованный прямой и осью абсцисс. После определенного интегрирования получаем:

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

что позволяет, зная давление насыщенного пара при двух температурах, рассчитать теплоту испарения.

Способы измерений давления пара тщательно разработаны и зависят от того, насколько летучим является исследуемое вещество. Для летучих веществ применяют статистический способ, который состоит в измерении манометром давления пара над жидкостью в замкнутом пространстве, откуда предварительно удалены газы и пар. К веществам средней летучести применяют динамический метод, основанный на том, что давление насыщенного пара при температуре кипения равно внешнему давлению. Зависимость между ***P*** и ***T*** получают, доводя жидкость до кипения при различных внешних давлениях и определяя температуру кипения.

Экспериментальная часть

Методика и техника эксперимента

Динамический метод основан на определении температур кипения при разных давлениях. Кипение происходит при той температуре, при которой давление насыщенного пара равняется внешнему давлению, поэтому измерения температур кипения при разных давлениях дают зависимость давления насыщенных паров от температуры.

Схема установки для измерения давления насыщенного пара динамическим методом состоит из сосуда (реакционной ячейки), в который

помещают 50 мл исследуемой жидкости (см. установку на рабочем месте). Этот сосуд снабжен обратным холодильником и термометром. Сосуд с исследуемой жидкостью помещают в водяную баню, снабженную нагревателем. Нагреватель соединен с термостатом, с помощью которого устанавливается заданная температура. Обратный холодильник при помощи крана (или иного приспособления) сообщается с атмосферой.

Поскольку различия в давлении пара над раствором и растворителем с температурой возрастают, повышается и точность определения характеристик системы. Поэтому в методических целях рекомендуется эксперимент проводить при повышенной температуре (например, 40^0 С). После установления в термостате заданной температуры следует измерить давление насыщенного пара исследуемого раствора. Для этого из установки с помощь насоса Камовского откачать воздух до начала кипения жидкости в сосуде. Записать показания термометра, которым снабжена реакционная ячейка, и манометра. Для перехода к другим растворам, прежде всего надо привести давление в установке к атмосферному. Для этого при открытом на атмосферу кране осторожно впускают в установку воздух.

Задание: Приготовить растворы хлористого натрия с концентрацией 2 моль/л, измерить давление пара над этим раствором при разных температурах (по указанию преподавателя).

Результаты эксперимента занесите в таблицу 6.

Таблица 6

№	Температура Опыта t, ^{0}C	Температура кипения жидкости, t, ^{0}C	Температура кипения жидкости, 1/T, K	Показания манометра P, мм.рт.ст	Барометрическое давление P, мм.рт.ст.	Давление пара, P, Па	Давление пара, *lg*P, Па	Давление в системе СИ

Обработка экспериментальных данных

На основании полученных данных необходимо:

1. Построить график зависимости давления паров исследуемой жидкости от температуры в координатах p – t ^{0} C и *lg*p – 1/T ^{0}K.

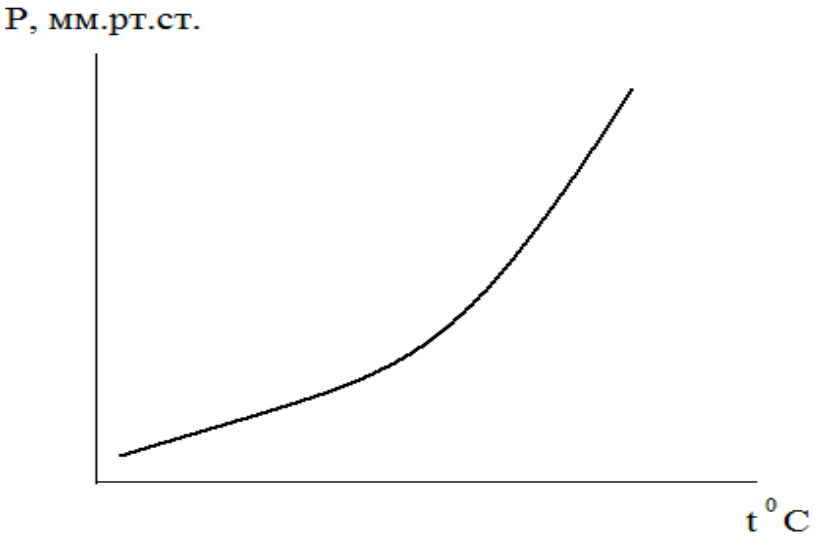


Рис. 3. Зависимость давления от температуры

2. Найти коэффициенты эмпирического уравнения прямой

$$lgp = a + b/T.$$

Пример: $lgp = a + b \cdot T^{-1}$

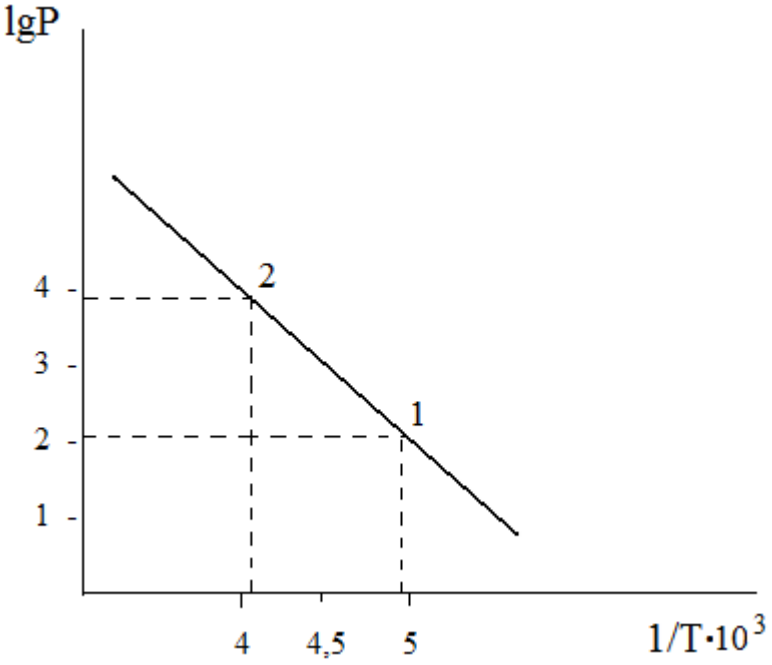


Рис. 4. Зависимость lgP от 1/T

На графике зависимости lgp – 1/T выбираем две точки: 1 и 2, определяем координаты этих точек и составляем соответствующую систему уравнений:

$$2{,}124 = a + в \cdot 4{,}94 \cdot 10^{-3}$$

$$3{,}903 = a + в \cdot 4{,}05 \cdot 10^{-3}.$$

Решая данную систему уравнений определим значения коэффициентов эмпирического уравнения прямой $lgp = a + b/T$:

$$-1{,}779 = 0 + в \cdot 0{,}89 \cdot 10^{-3}$$

в = -1,779 / 0,89·10^{-3} = -2000

а = 2,124 + 2000·4,94·10^{-3} = 12.

Тогда уравнение имеет вид: lgp = 12 – 2000·T^{-1}

3. Определить нормальную температуру кипения жидкости при атмосферном давлении по уравнению Клапейрона – Клаузиуса.

Пример: $p_{норм.}$ = 760 мм.рт.ст. = 1,0133·10^5 н/$м^2$

lg (1,0133·10^5) = 12 – 2000/ $T_{н.к.}$

$$T_{н.к.} = \frac{2000}{12-5} = 286\ K$$

4. Вычислить теплоту испарения жидкости по эмпирическому уравнению прямой.

Пример:

$\Delta H_{исп.}$ = -2,3 ·R·$tg\alpha$ = -2,3 R(-2000) = 2,3·8,3·(-2000) = 38180 Дж/моль

5. Определить изменение энтропии испарения в этом процессе.

Пример: $\Delta S_{исп.} = \Delta H_{исп.}/T_{н.к.}$ = 38180/286 = 133 Дж/моль·К

Лабораторная работа 4

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

***Цель работы*:** *изучить равновесие между жидкостью и паром, построить равновесную диаграмму в координатах состав–температура кипения двойной жидкой системы: органический растворитель–вода .*

Теоретическая часть

Закон Рауля. Важным свойством растворов является давление насыщенного пара. Условия испарения каждого компонента из идеального раствора не отличаются от условий испарения этого компонента в чистом виде. Поэтому парциальные давления паров растворителя *A* (P_A) и растворенного вещества *B* (P_B) над таким раствором будут определяться только давлениями насыщенного пара над чистыми компонентами ($P_{0,A}$ и $P_{0,B}$) и содержанием этих компонентов в растворе:

$$P_A = P_{0,A} X_A^{ж}$$
$$P_B = P_{0,B} X_B^{ж}$$

здесь $X_A^{ж}$ и $X_B^{ж}$ – мольные доли веществ *A* и *B* жидкой фазе (для двухкомпонентных систем $X_A = 1 - X_B$).

Общее давление пара над идеальным раствором

$$P = P_A + P_B = P_{0,A} + (P_{0,B} - P_{0,A}) X_B^{ж}$$

Отсюда

$$\frac{P_{0,A} - P_A}{P_{0,A}} = X_B^{ж}.$$

Данное уравнение является математическим выражением *закона Рауля*, согласно которому *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе*. Раствор является идеальным, если к нему можно применить закон Рауля при всех концентрациях и температурах. Для идеальных растворов силы взаимодействия между частицами разных веществ равны силам, действующим между частицами одного и того же вещества. Следовательно, взаимодействие компонентов не сопровождается ни поглощением, ни выделением теплоты или изменением объема.

Парциальные давления компонентов раствора и общее давление насыщенного пара над идеальным раствором линейно зависят от его состава (рис. 5). Для идеальных растворов химический потенциал *i*-го компонента описывается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

где c_i – относительная концентрация *i*–го компонента в жидкой фазе.

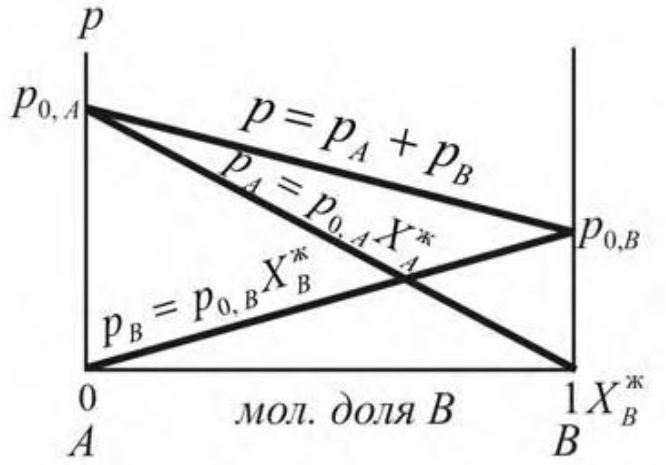


Рис. 5. Зависимость давления насыщенного пара от состава раствора

Для неидеальных растворов, не подчиняющихся закону Рауля, вместо концентрации вводится понятие *активности* $a = \gamma X$ (здесь γ – коэффициент активности, характеризующий отклонение поведения раствора от идеального). В этом случае закон Рауля примет следующий вид:

$$P_i = P_{0,i} a_i$$

Данное уравнение применимо в том случае, когда летучесть растворенных веществ значительно меньше летучести растворителя. Если же насыщенный пар также не является идеальным, то вводится такой параметр, как *фугитивность* f_i:

$$f_i = P_{0,i} a_i$$

Это выражение является наиболее общей формой закона Рауля для неидеальных растворов. Химический потенциал *i*-го компонента неидеального раствора может быть записан следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Для бесконечно разбавленных растворов коэффициент активности равен единице. Поэтому все бесконечно разбавленные растворы ведут себя как идеальные в отношении растворителя и подчиняются закону Рауля.

Об отклонении от свойств идеальных растворов судят по силе взаимодействия между молекулами компонентов раствора. Отклонения от закона Рауля могут быть положительными и отрицательными. Положительные отклонения объясняются меньшими силами взаимодействия между молекулами разного типа, чем между молекулами одного и того же вещества. Образование растворов такого типа сопровождается увеличением объема и поглощением тепла. Растворы, в которых имеют место отрицательные отклонения, характеризуются большими силами притяжения между молекулами разных типов. Образование таких растворов сопровождается уменьшением объема и выделением тепла. На рис. 6 приведены зависимости давления насыщенного пара от состава раствора в случае положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля.

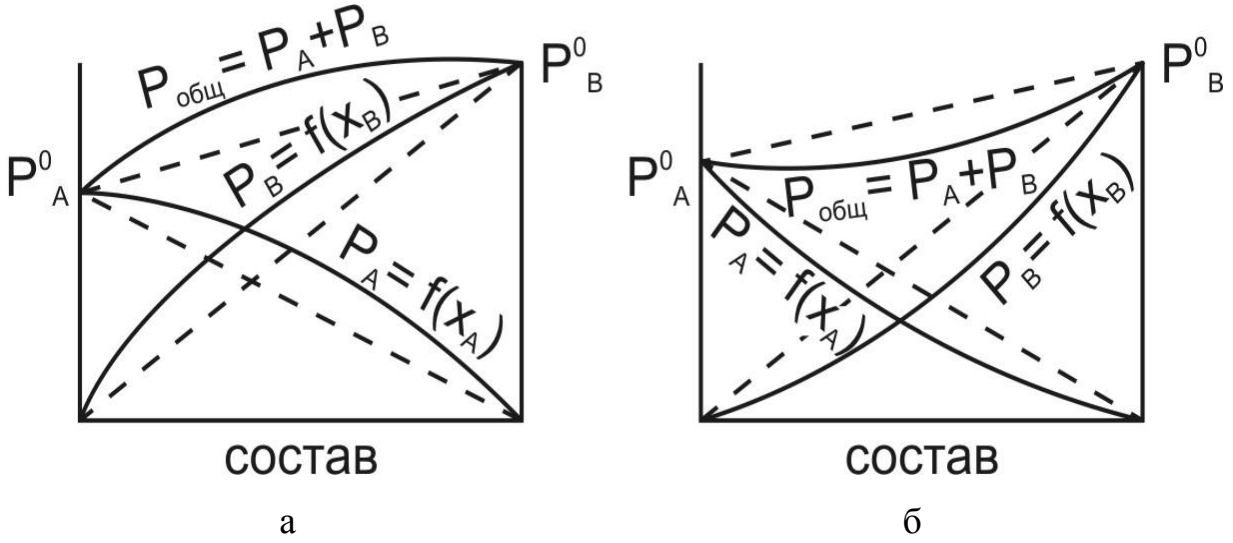
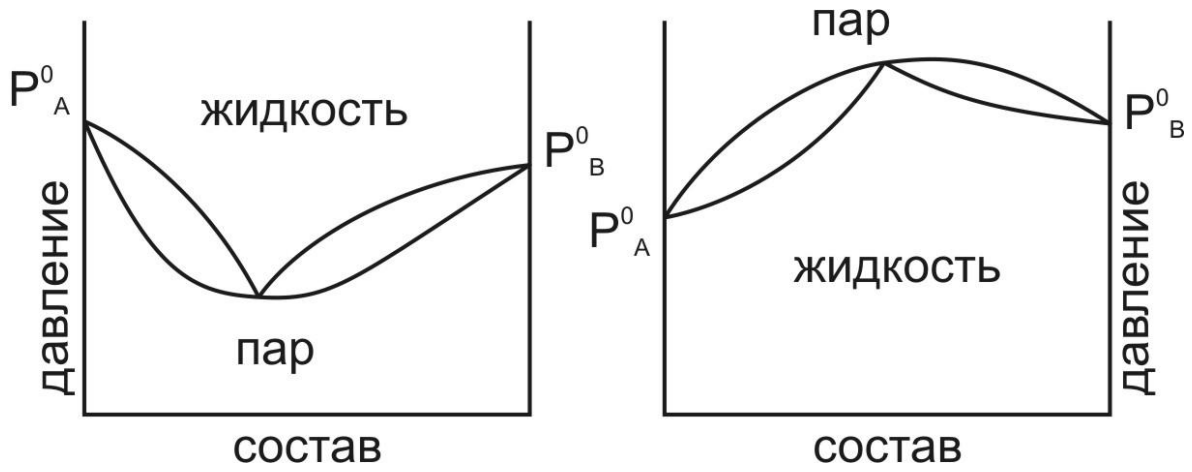


Рис. 6. Зависимость парциального и общего давления насыщенного пара от состава раствора для систем с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от закона Рауля

Законы Коновалова. Разделение жидких смесей осуществляют с помощью перегонки. В процессе перегонки состав пара не всегда совпадает с составом жидкости, находящейся в равновесии с паром. Происходит обогащение пара более летучим компонентом. Зависимость состава пара от состава раствора и общего давления определяется двумя законами, которые открыл Д.П. Коновалов. Данные законы справедливы для области не слишком высоких давлений и имеют большое значение для перегонки. *Первый закон Коновалова* можно сформулировать следующим образом: *насыщенный пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара*.

В некоторых системах кривые общего давления пара выходят за пределы интервала, ограничиваемого давлениями насыщенного пара чистых компонентов, образуя максимум или минимум (рис. 7). Растворы, отвечающие точкам максимума или минимума, называют *азеотропными* или *нераздельнокипящими*. Состав данных растворов в процессе перегонки не изменяется, и они кипят при постоянной температуре. К таким системам относится *второй закон Коновалова*, согласно которому *точки экстремума (максимума или минимума) на кривой общего давления пара отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара*.

Законы Вревского. Зависимость состава равновесных жидкой и паровой фаз двойных систем от температуры и давления определяется законами, которые сформулировал М.С. Вревский, ученик Д.П. Коновалова.



а б

Рис. 7. Зависимость общего давления от состава пара и жидкости с минимумом (а) и макисмумом (б) на кривых

При выводе *законов Вревского* был сделан ряд допущений. В частности, предполагается, что поведение паровой фазы близко к поведению идеального газа. Поэтому законы Вревского справедливы только для области температур и давлений, удаленной от критической точки равновесия жидкость–пар в данной системе.

Первый закон Вревского: *при данном составе жидкой фазы равновесная с ней паровая фаза с увеличением температуры (давления) обогащается тем компонентом, для которого больше парциальная мольная теплота испарения.* Приближенно вместо парциальной мольной теплоты испарения данного компонента можно использовать теплоту испарения чистого вещества.

Второй закон Вревского: *в азеотропной смеси с максимумом на изотерме зависимости общего давления от состава (минимумом на изобаре температур кипения) при повышении температуры (давления) возрастает концентрация компонента с большей теплотой испарения. В азеотропной смеси с минимумом общего давления (максимумом температуры кипения)*

при повышении температуры (давления) возрастает концентрация компонента с меньшей теплотой испарения.

Третий закон Вревского: *с изменением температуры (давления) состав пара и азеотропной смеси изменяется в одном и том же направлении при максимуме давления пара, и в противоположном направлении при минимуме давления пара.*

Экспериментальная часть
Методика и техника эксперимента

В сухих конических колбах с притертыми пробками готовят бинарные растворы с различным объемным содержанием компонентов (смотри таблицу 7). Каждая колба должна содержать по 10 мл смеси. Вещества для составления бинарных растворов задаются преподавателем.

Таблица 7

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объемное содержание компонентов, %	100 0	95 5	90 10	85 15	80 20	70 30	60 40	45 55	30 70

После приготовления бинарных растворов из каждой колбы (поочередно) отбирают по 1 мл смеси для определения объема щелочи, пошедшей на тирование данной жидкости ($V_ж$). Затем эти данные пригодятся для построения калибровочной прямой.

Температуры кипения исследуемых смесей определяют с помощью установки, которая состоит из круглодонной колбы 1, насадки Вюрца 2, термометра 3, холодильника Либиха 4, алонжа 5, приемника для отбора конденсата 6 (рис. 8).

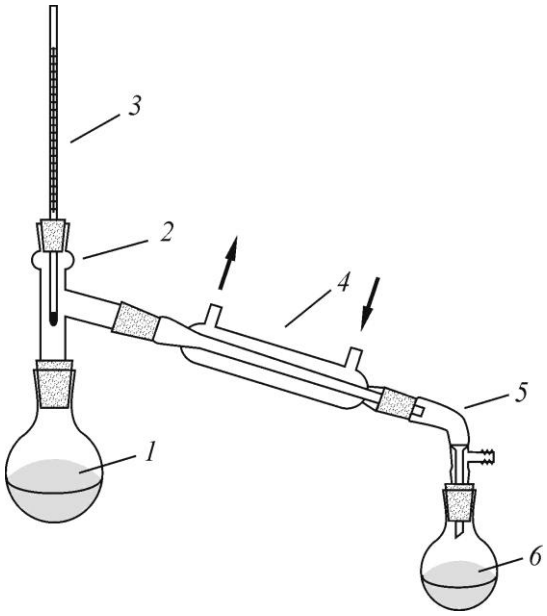


Рис. 8. Установка для определения температур кипения жидкостей

В круглодонную колбу наливают оставшиеся 9 мл исследуемой смеси и начинают нагревать, регулируя скорость нагрева с помощью термостата. После того, как температура нагреваемой жидкости установится (жидкость закипает), записывают температуру кипения жидкости ($T_ж$) и продолжают нагревать смесь далее до появления первых капель конденсата. При этом температура на термометре начнет повышаться. После того как температура установится, записывают температуру кипения конденсата ($T_к$). В приемник для отбора конденсата (6 на рис. 8) отбирают конденсат объемом, немного превышающим 1 мл. После чего нагревание прекращают. Чтобы состав пробы не изменился, сосуд с конденсатом помещают в холодную воду. Затем отбирают 1 мл конденсата для определения объема щелочи, пошедшей на титрование конденсата ($V_{конд.}$). Каждую пробу конденсата титруют щелочью. Титрование производится с точностью 0,1 мл, что составляет относительную ошибку 1%. Данные заносят в таблицу 8.

Аналогичный опыт проводят с остальными бинарными смесями.

Таблица 8

№ колбы	Состав раствора, %	Объем щелочи, пошедший на титрование жидкости, $v_ж$, мл.	Температура кипения жидкости, ^0C	Температура кипения конденсата, ^0C	Объем щелочи, пошедший на титрование конденсата, $v_{конд.}$, мл.	Состав конденсата, %

Обработка экспериментальных данных

Чтобы определить состав пара, строят калибровочную кривую в координатах состав жидкости – количество щелочи, пошедшее на титрование жидкости. По данным титрования конденсата щелочью и с помощью калибровочной кривой определяют состав пара. Строят диаграмму температура – состав. На оси абсцисс откладывают состав в молярных процентах, на оси ординат – температуры кипения чистых жидкостей и исследуемых растворов. Каждой температуре будут соответствовать две точки, определяющие состав жидкости и пара. Соединяя точки, получают кривую жидкости и кривую пара.

Для перевода объемных процентов в молярные необходимо найти число молей каждого компонента:

$$n_i = \frac{V_i}{v_i}$$

где n_i – число молей i-го компонента; V_i – объем i-го компонента в растворе; $\nu_i = M / \rho$ (M – молярная масса, ρ - плотность).

Мольная доля рассчитывается следующим образом:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{V_A/\nu_A}{V_A/\nu_A + V_B/\nu_B}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{V_B/\nu_B}{V_A/\nu_A + V_B/\nu_B}$$

Рассмотрим пример расчета. Состав раствора: бензол (20%)–этанол (80%). Плотность бензола ρ = 0,87 г/см^3; плотность этанола ρ = 0,78 г/см^3. Мольный объем бензола 88,8 см^3/моль; мольный объем этанола 58,33 см^3/моль. Найдем мольную долю бензола:

$$X = \frac{0{,}2 \cdot 58{,}33}{0{,}2 \cdot 58{,}33 + 0{,}8 \cdot 88{,}8} = 0{,}141$$

Лабораторная работа № 5

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Цель работы: *построить треугольную диаграмму взаимной растворимости трех жидкостей и определить составы сопряженных растворов.*

Теоретическая часть

Общие принципы построения диаграмм состояния двухкомпонентных и трехкомпонентных систем одинаковы. Но для трехкомпонентных систем увеличивается число независимых переменных. Поэтому даже при условии p (или T) = const диаграмма получается трехмерной, а ее анализ и количественные расчеты по ней усложняются.

В данной работе студенту предстоит ознакомиться с самыми общими принципами построения диаграмм растворимости трехкомпонентных систем.

Графические методы выражения состава трехкомпонентной системы

Для количественного выражения состава трехкомпонентной системы обычно используют треугольные координаты. Существуют два метода определения состава трехкомпонентных систем с помощью треугольных координат: метод Гиббса (рис. 9 a) и метод Розебома (рис. 9 b). В обоих методах за основу принят равносторонний треугольник, вершины которого отвечают 100% чистых компонентов (A, B и C), на сторонах откладываются (в мольных, массовых долях или процентах) составы двухкомпонентных

систем, а любая точка внутри треугольника отвечает трехкомпонентной системе.

В методе Гиббса за 100% (или 1) принимается высота треугольника и используется свойство равностороннего треугольника, согласно которому сумма перпендикуляров, опущенных на стороны треугольника из любой точки внутри него, равна его высоте: h=ka+kb+kc=100%.

В методе Розебома за 100% (или 1) принимается сторона треугольника и используется свойство, согласно которому сумма отрезков, проведенных параллельно сторонам треугольника из любой точки внутри него, равна длине стороны: l =ka′ + kb′ + kc′ = 100%.

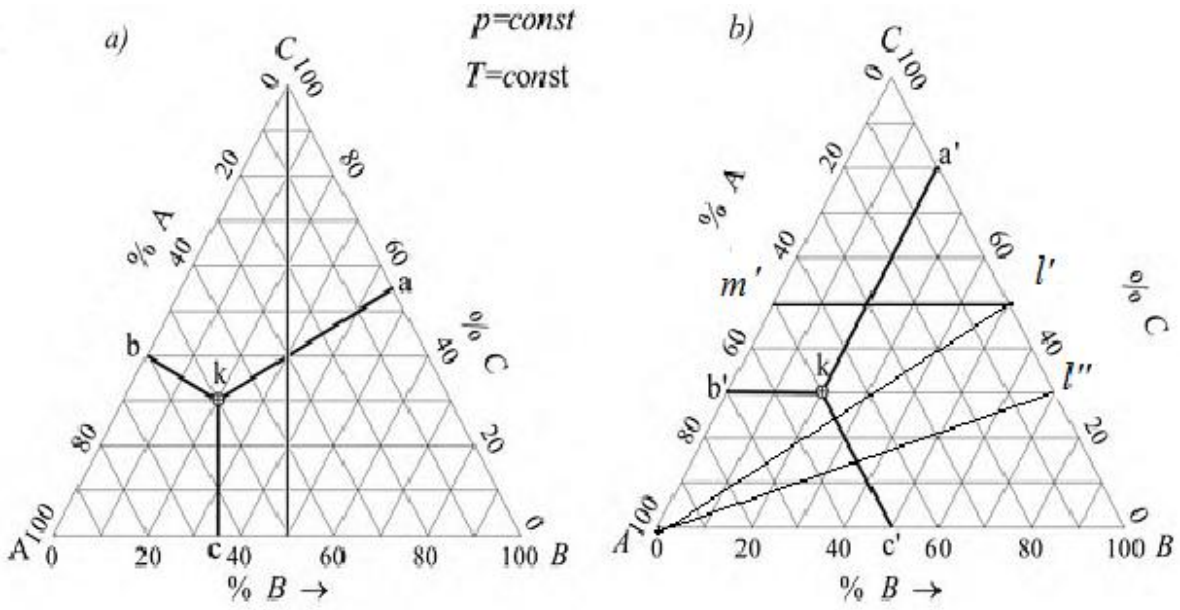


Рис. 9. Определение состава трехкомпонентной системы по методу Гиббса (a) и Розебома (b)

Чем меньше содержание какого-либо компонента в системе, тем дальше фигуративная точка внутри треугольника отстоит от вершины, соответствующей 100%-ному содержанию этого компонента и тем короче отрезок, соединяющий фигуративную точку с противолежащей стороной.

Например, в системе, состав которой задан точкой k (рис. 9), отрезок kb =0,2h, а отрезок kb′ = 0,2l , т. е. доля компонента B составляет 0,2 (20%). Таким образом, относительное содержание компонентов ω% определяется отношением длин соответствующих отрезков:

$\omega_{\%,A}:\omega_{\%,C}:\omega_{\%,B} = ka:kb:kc = ka':kb':kc'$

(здесь: 50% A, 20% B, 30% C).

Луч, исходящий из какой-либо вершины треугольника (например, из точки A на рис. 9), является линией постоянного соотношения концентраций двух других компонентов. Так, любая точка на луче Al′ (рис. 9) отвечает

соотношению содержания компонентов B и C в системе $\omega_{\%,B}:\omega_{\%,C} = 1:1$, а на луче Al″– соотношению $\omega_{\%,B}:\omega_{\%,C} = 7:3$.

Прямая, проведенная внутри треугольника параллельно одной из сторон, является линией постоянного содержания компонента, 100% которого отвечает вершина треугольника, противолежащая этой стороне. Так, любая точка на прямой m′l′, параллельная стороне AB треугольника, отвечает одному и тому же содержанию компонента C, равному 50%.

Оба метода приводят к одинаковым результатам, так как стороны и высоты равностороннего треугольника пропорциональны друг другу.

Экспериментальная часть
Методика и техника эксперимента

Приготовить восемь конических колб вместимостью 25 мл каждая с притертыми пробками. В каждой колбе приготовить смесь из компонентов ***A*** и ***B*** по указанию преподавателя, согласно таблице 9. Необходимо рассчитать объемы веществ ***A*** и ***B*** таким образом, чтобы в каждой колбе их общий объем всегда был равен 5 мл. Данные заносят в таблицу 10.

Таблица 9

A	B	C
Ацетон, этиловый спирт или уксусная кислота	Бензол, толуол или четыреххлористый углерод	Вода

Таблица 10

№ пробирки	Объемное содержание компонентов A и B, %		Объем компонентов, мл			Объемное содержание компонента C, φ (C), %
	A	B	V(A)	V(B)	V(C)	
1	30	70				
2	45	55				
3	60	40				
4	70	30				
5	80	20				
6	85	15				
7	90	10				
8	95	5				

Смесь каждой колбы последовательно титруют водой до появления мути. Для смесей в первых колбах иногда достаточно одной – двух капель воды, поэтому титрование следует проводить из микробюретки. После каждой прилитой капли колбу закрывают пробкой и встряхивают, наблюдая появление мути. Если муть исчезает при стоянии, но вновь появляется при повторном встряхивании, то считается титрование оконченным. Фиксируют

объем воды, пошедшей на титрование. Эти значения заносят в соответствующую графу таблицы 10.

Обработка экспериментальных данных

Чтобы построить диаграмму взаимной растворимости трех компонентов необходимо пересчитать миллилитры воды, пошедшей на титрование, на объемные проценты, отнесенные к трехкомпонентной системе. Для этого пользуются известным выражением для объемной доли:

$$\varphi(C)\% = \frac{V(C) \cdot 100\%}{V(\text{общ.})},$$

где $V_{(общ.)}$ = V(A) + V(B) + V(C) = 5 + V(C).

При построении диаграммы следует каждую точку на стороне **AB** треугольника, соответствующе. заданным процентным составам, соединить с вершиной треугольника **C.** На получившихся линиях, необходимо откладывать объемные проценты воды (на стороне **AB** состав воды равен нулю, т.е. *φ(C)=0%*). Если соединить точки на полученном графике, то получаем кривую, которая разделяет гетерогенную и гомогенную области диаграммы, а сама кривая показывает соотношения составов полной растворимости трех компонентов друг в друге.

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Цель работы: *ознакомиться с законом распределения, методом определения константы распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями*.

Теоретическая часть

Если к двум соприкасающимся несмешивающимся жидкостям прибавить какое-либо третье вещество, растворимое в двух этих жидкостях, то оно распределится между двумя этими жидкостями в определенном соотношении, постоянном для данных веществ при данной температуре.

Распределение растворяемого вещества (B) между двумя несмешивающимися веществами (двумя фазами: 1 и 2) для любой равновесной системы подчиняется закону распределения. **Закон распределения** звучит следующим образом:

Отношение активностей растворенного вещества B в двух несмешивающихся жидких фазах, находящихся в равновесии, при постоянной температуре есть величина постоянная:

$$K_D(B) = \frac{a_B(1)}{a_B(2)} = const \qquad \text{при } T = const,$$

где K_D – константа распределения, безразмерная величина, зависящая от температуры и природы компонентов составляющих данную равновесную систему; $a_B(1)$, $a_B(2)$ – активности вещества В соответственно в 1 и 2 несмешивающихся между собой фазах.

Для разбавленных растворов в математической формулировке закона распределения вместо отношения активностей могут быть использованы любые единицы концентраций. В этом случае константа распределения называется концентрационной константой распределения.

$$K_D(B) = \frac{C_B(1)}{C_B(2)} \quad \text{или} \quad K_D(B) = \frac{x_B(1)}{x_B(2)},$$

где $C_B(1)$, $C_B(2)$ – молярные концентрации вещества В в 1 и 2 фазах соответственно; $x_B(1)$, $x_2(2)$ – мольные доли вещества В в 1 и 2 фазах.

Частным случаем закона распределения является закон Генри.

Закон распределения справедлив для любых веществ (твердых, жидких, газообразных), распределенных между любыми (по агрегатному состоянию) фазами. Он выполняется, если растворенное вещество образует разбавленные растворы и не изменяет своего формульного состава при переходе из одной фазы в другую. При изменении состояния растворенных молекул в одной из фаз равновесной системы наблюдается отклонение от закона распределения. Например, если наблюдается диссоциация или ассоциация молекул растворенного вещества. В таких случаях устанавливаются сложное равновесие между молекулами и ионами в пределах каждой фазы, что учитывается в выражении для константы распределения введением в него степени диссоциации или ассоциации распределяемого вещества в каждом сопряженном растворителе:

$$K_D(B) = \frac{C_B(1)(1-\alpha_1)}{C_B(1)(1-\alpha_2)}$$

где α_1 и α_2 – степень диссоциации (или ассоциации) распределяемого вещества в 1 и 2 фазах.

Константа распределения дает возможность определять степень ассоциации или диссоциации растворенного вещества в том или ином растворителе, дает необходимые сведения для проведения экстрагирования веществ из растворов.

Экспериментальная часть
Методика и техника эксперимента

В данной работе одним из растворителей является вода. Вещество, изучаемое в работе, должно быть хорошо растворимым в воде (уксусная кислота). Второй растворитель – органический, по выбору преподавателя (толуол, четыреххлористый углерод и др.)

Методом последовательного разбавления в четырех колбах емкостью 200-250 мл с притертыми пробками приготовить серию растворов уксусной кислоты в воде с концентрациями 4; 2; 1; 0,5 моль/л. Для этого в первую колбу помещают 50 мл 4 М раствора CH_3COOH, в остальные – по 25 мл дистиллированной воды. Затем из первой колбы отобрать 25 мл раствора и перенести его во вторую колбу. После перемешивания полученного раствора из него отобрать 25 мл и перенести в третью колбу и т.д. Из последней колбы следует отобрать 25 мл раствора и вылить его в слив. Получится серия растворов по 25 мл с последовательно убывающей вдвое концентрацией. Затем в каждую колбу пипеткой добавить по 25 мл органического растворителя.

Колбы поместить в аппарат для встряхивания, встряхивать 20 – 30 минут. После чего перенести содержимое колб в делительные воронки и оставить для разделения слоев на 10 - 20 минут, разделить водный слой от органического.

Из каждого слоя надо взять по 5 мл пробы для титрования. Титрование каждого раствора следует проводить три раза и взять средний результат. Для каждого слоя (водного и органического) требуется отдельная пипетка. **Пробы отбирать только при помощи груши!**

Водный раствор следует титровать 0,5 М раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Определяют молярность кислоты в водном слое.

Нормальность кислоты в органическом слое определяют обратным титрованием. Предварительно необходимо выяснить сколько соляной кислоты идет на титрование 25 мл 0,02 М щелочи. Затем пробу из органического слоя (5 мл) поместить в колбу с притертой пробкой, туда же добавить пипеткой 25 мл 0.02 М раствора едкого натра и одну – две капли фенолфталеина. Смесь энергично встряхнуть. Избыток щелочи следует оттитровать 0.02 М раствором соляной кислоты. Полученные результаты занести в таблицу 11.

Таблица 11

Номер колбы	Объем щелочи, пошедшей на титрование, мл										K_D
	Водного слоя				Концентрация CH_3COOH в водном слое	Органического слоя				Концентрация CH_3COOH в орг. слое	
	1-е титрование	2-е титрование	3-е титрование	Средний объем, V_1		1-е титрование	2-е титрование	3-е титрование	Средний объем, V_1		

Обработка экспериментальных данных

Концентрацию уксусной кислоты в водном слое определяют согласно закону эквивалентов по выражению:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{V_1}{V_2} \cdot C_{щ},$$

где V_1 – средний объем щелочи, пошедший на титрование, мл;
V_2 – объем исследуемого раствора, взятого для титрования, мл;
$C_щ$ – концентрация щелочи, моль/л.

Концентрацию уксусной кислоты в органическом слое рассчитывают по формуле:

$$C_{CH_3COOH} = \frac{V_к^0 - V_1}{V_2} \cdot C_{HCl},$$

где $V_к^0$ – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование 25-ти мл 0,02 М раствора щелочи (проводится предварительно), мл;
V_1 – объем кислоты, пошедшей на титрование исследуемой смеси, мл;
V_2 – объем исследуемого раствора, взятого для титрования, мл;
C_{HCl} – концентрация соляной кислоты.

По полученным данным необходимо определить константу распределения уксусной кислоты между водой и органическом растворителе (бензол, толуол, четыреххлористый углерод и др.), сделать вывод о выполнении закона распределения для выбранной системы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

I. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Через какие величины можно выразить константу равновесия?
2. Какая зависимость существует между константами равновесия, выраженными различными способами?
3. Каковы термодинамические и молекулярно-кинетические признаки равновесного состояния?
4. От чего зависят K_P и K_C реакций?
5. Какова связь между максимально полезной работой, константой равновесия, начальным давлением или концентрацией исходных веществ и продуктов реакции при постоянной температуре?
6. В чем сущность теории о химическом сродстве Гиббса-Гельмгольца и Вант-Гоффа?
7. В чем сущность закона действия масс?
8. Вывести уравнение зависимости константы равновесия от температуры.
9. Как производится приближенное и уточненное интегрирование уравнения изохоры химической реакции?
10. Какие известны методы расчета ΔG^0, а следовательно, и константы равновесия, на основании термических и термохимических данных?

11. Как при помощи постулата Планка, используя закон Гесса и уравнение Кирхгофа, теоретически рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции, константу равновесия и равновесный выход при различных температурах?
12. В чем заключается метод Темкина-Шварцмана для расчета ΔG^0 реакции и как выводится уравнение, используемое в этом методе?
13. Как можно сместить равновесие при постоянной температуре? Каково влияние давления, содержания инертного газа и концентрации исходных продуктов и продуктов реакции на равновесный выход?
14. Как на основании экспериментальных данных определить константы равновесия химической реакции при разных температурах? Как рассчитать тепловой эффект реакции, зная K_P или K_C равновесия при разных T?
15. Почему синтез аммиака, несмотря на экзотермичность реакции, проводят при высоких температурах?
16. В каких координатах зависимость константы равновесия от температуры выражается прямой линией? Какой наклон эта прямая имеет в случае экзо- и эндотермической реакции?
17. Чем различаются уравнения, выражающие химическое равновесие для гомогенных и гетерогенных реакций? Из каких опытных данных рассчитывается константа равновесия при гетерогенных реакциях?
18. По каким признакам можно судить о достижении равновесия?

19. Назовите важнейшие примеры гетерогенных и гомогенных реакций.

II. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

20. Вывести уравнение Клаузиуса - Клапейрона, исходя из равенства значений изобарно-изотермических потенциалов веществ в сосуществующих фазах.
21. Как и почему изменяется теплота испарения от температуры? Какого значения она достигает при критической температуре?
22. Почему мольный (удельный) объем насыщенного пара уменьшается, а объем жидкости увеличивается с ростом температуры при постоянном давлении и когда их значение становится равным
23. В каких координатах зависимость между давлением насыщенного пара и температурой выражается на диаграмме прямой линией, и как при этих условиях определяется среднее значение теплоты испарения (возгонки)?
24. Как по зависимости $p = f(t)$ определить при заданной температуре теплоту испарения?
25. Как влияет атмосферное давление на температуру кипения?
26. Что понимают под понятиями фаза, компонент, степень свободы?
27. Что определяет число степеней свободы?
28. (На примере диаграмм состояния воды или серы определить число фаз и степеней свободы, если система изображена:
    а) плоскостью;
    б) линиями;
    в) тройными точками
29. Сформулируйте законы Коновалова.
30. Пояснить законы Коновалова на диаграммах состав – температура кипения и состав – давление.
31. Сформулируйте законы Вревского.
32. Назовите методы определения состава трехкомпонентной системы.
33. Что общего в методах Гиббса и Розебома? Что их различает?
34. В чем заключается закон распределения?
35. Чем можно объяснить отклонения от закона распределения?
36. От чего зависит величина константы распределения?
37. Какому из законов, относящихся к газовым, аналогичен закон распределения?

Список литературы

1. Физическая химия в 2 кн. Книга 1. Строение вещества. Термодинамика. Под. ред. К.С. Краснова – М.: Высшая школа, 2003. – 512 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко О.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 527 с.
3. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник для вузов. – М.: Агар 2006. - 320 С.
4. Белик В.В., Киенская К.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Academia, 2008. – 288 с.
5. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 568 с.
6. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. Основы физической химии. Учебное пособие в 2 ч. Часть 1: теория. – М.: Бином, 2012. – 320 с.
7. Еремин В.В., Борщевский А.Я. Общая и физическая химия. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2012. – 848 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия., 1974. – 198 с.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
Общие правила работы в химической лаборатории 4
I. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ 5
Основные теоретические положения 5
Лабораторная работа 1 13
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ НА ПРИМЕРЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ СПИРТА 13
Лабораторная работа 2 18
ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ: $2FeCl_3 + 2KI \leftrightarrow I_2 + 2KCl + 2\ FeCl_2$ 18
II. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ 20
Основные теоретические положения 20
Лабораторная работа 3 23
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ 23
Лабораторная работа 4 28
РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ 28
Лабораторная работа 5 34
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ 34
Лабораторная работа 6 37
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ 37
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ 41
Список литературы 43
Оглавление 44

Окишева Наталья Анатольевна
Целуйкин Виталий Николаевич

Учебное пособие
к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физическая химия»
для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология»
всех форм обучения

Ответственный за выпуск Целуйкин В.Н.

Оригинал-макет Корешкова А.А.

Подписано в печать _____
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура _____. Печать RISO.
Объем ___ печ.л. Тираж _____ экз. Заказ № _____.

413100, Россия, Саратовская область г. Энгельс, пл. Свободы, 17
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.