

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
к лабораторным работам по дисциплине
«Физическая химия»
для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия

Направленность (профиль):
Неорганическая и аналитическая химия

Ставрополь, 2026

Лабораторная работа №1

Основы химической термодинамики

Цель работы: овладеть навыками обработки экспериментальных данных, научиться рассчитывать абсолютную, относительную погрешности измерений, правильно строить графики и заполнять таблицы с экспериментальными данными.

Теоретическое обоснование работы

Оценка погрешности измерений

Каждый результат измерения, независимо от того, на каком приборе и кем это измерение производилось, неизбежно сопряжен с большей или меньшей погрешностью. Во-первых, даже самые совершенные приборы позволяют получать искомый результат в лучшем случае только с присущей им точностью. Во-вторых, на одном и том же приборе различные экспериментаторы в зависимости от тренировки и индивидуальных качеств могут достигать различной степени точности. Если, кроме того, окончательной целью является величина, получающаяся в результате вычислений по формуле, в которую входит несколько измеряемых различными приборами значений, то ошибки всех отдельных измерений отразятся на конечном результате. При этом влияние отдельных погрешностей может оказаться далеко не одинаковым. Так, например, при определении молекулярного веса растворенного вещества криометрическим путем наиболее резко на точности конечного значения отразится погрешность измерения температуры, так как здесь в формулу входит понижение температуры замерзания, являющееся малой разностью двух температур кристаллизации. Погрешности взвешивания скажутся гораздо меньше. Поэтому в этом методе стараются измерять температуру возможно точнее и пользуются специальными термометрами со шкалой, разделенной на сотые, а иногда и тысячные доли градуса.

Умение правильно оценить погрешность результата является необходимым качеством хорошего экспериментатора. При обычных арифметических подсчетах очень часто неопытный исследователь может представить конечное значение с излишним числом значащих цифр. Смешно, например, было бы указывать в таблице, содержащей итоги измерений упругости паров, сотые доли миллиметра, если известно, что примененный манометр не позволяет отсчитывать давление с точностью большей чем $\pm 0,5$ мм. При пользовании термометром, разделенным на $0,01^\circ$, в лучшем случае опытный глаз, вооруженный лупой, может сделать отсчет с точностью до $\pm 0,002$. Поэтому здесь нелепо выглядела бы запись температуры с точностью до десятитысячных долей (например, $25,5734^\circ$), в то время как уже тысячные доли являются спорными.

Чтобы увеличить точность окончательного результата, обычно повторяют каждое измерение несколько раз, обрабатывая полученный ряд цифр определенным образом. Если бы можно было довести число таких повторных измерений до очень большого, то к погрешностям этих измерений можно было применить приемы теории вероятностей. Однако практически серии измерений редко состоят больше чем из 3–5 последовательных опытов и поэтому к ним закон распределения погрешностей неприменим. Мы укажем здесь на более простые пути вычисления погрешностей, пригодные именно в тех случаях, когда число повторных результатов невелико.

Последовательность приемов должна быть следующей: прежде всего, необходимо оценить точность измерений с помощью каждого из применяемых приборов; отсюда может быть определена абсолютная погрешность каждого измерения; далее определяется относительная погрешность каждого измерения; наконец, анализ формулы, с помощью которой при подстановке отдельных значений вычисляется окончательный результат, приводит к оценке его точности.

Абсолютной погрешностью $\pm \varepsilon$ в определении какой-нибудь величины A является разница между приближенным числом a , полученным из опыта, и числом A , точно измеренным:

$$\pm \varepsilon = a - A$$

Относительной погрешностью называют отношение абсолютной погрешности к точному значению, т. е. ε/A .

Так как из опыта нам известна приближенная величина a , а не истинное значение A , то приходится относительную погрешность выражать в виде $-\varepsilon/A$. При правильно поставленном опыте абсолютная погрешность должна представлять собою величину очень малую по сравнению с A и a , поэтому такая замена вполне допустима.

Представим себе, что с помощью вольтметра, шкала которого позволяет делать отсчет с точностью до 0,005 в, измеряют один раз напряжение в 1 в, другой раз в 0,1 в. В первом случае относительная погрешность будет равна $0,005/1=0,005$; во втором $0,005/0,1=0,05$. Легко видеть, что именно относительная погрешность позволяет реально оценить точность измерения. В первом случае для поставленной цели прибор оказывается весьма совершенным, так как относительная погрешность составляет всего 0,5%. Во втором случае относительная погрешность оказывается равной 5%, что уже значительно хуже.

Выбор необходимой точности измерения

Когда относительные погрешности измерений отдельных величин с помощью имеющихся приборов определены, необходимо сообразить, с какою же точностью следует измерять каждое из входящих в расчетную формулу значений, чтобы конечный результат по точности отвечал нашим желаниям. Излишняя требовательность к измерениям отдельных величин может быть в

такой же степени признаком неопытности экспериментатора, как и небрежное отношение к точности.

Полученные из опыта значения могут входить в расчетную формулу в самом различном виде: искомая величина может равняться их сумме или разности, их произведению или частному от деления друг на друга. Наконец, эти значения могут входить в уравнение под знаком логарифма или в какой-либо степени и т. д. В зависимости от этого влияние одних и тех же относительных погрешностей отдельных измерений на погрешность конечного результата будет неодинаковым.

Поясним это на примерах. Пусть конечной целью опыта является измерение выраженной в граммах массы 1 л газа, причем производится взвешивание пустой и наполненной этим газом стеклянной колбы, которая сама весит 50 г. Искомое значение равно, допустим, 1,4287 г. С какой точностью надо взвешивать колбу, чтобы в конечной величине гарантировать точность 0,0001 г? Так как в данном случае массу 1 л газа находят как малую разность двух сравнительно больших величин, то оба взвешивания колбы должны быть проведены с точностью до 0,00005 г. Тогда, даже при неблагоприятном сложении погрешностей двух взвешиваний, погрешность конечного результата будет не больше $\pm 0,0001$ г.

При криометрическом измерении молекулярный вес M_r находят по формуле $M_2 = K_{\text{зам}} \frac{w_2 1000}{w_1 \Delta T_{\text{зам}}}$, где $K_{\text{зам}}$ – молекулярное понижение температуры замерзания; w_2 – навеска растворенного вещества; w_1 – навеска растворителя; $\Delta T_{\text{зам}}$ – наблюдаемое понижение температуры замерзания. В этом случае величина M_2 прямо или обратно пропорциональна отдельным величинам, входящим в формулу. Поэтому определенная процентная погрешность в каждой из них вызовет точно такую же (в %) погрешность в конечном значении. Наиболее неточным в нашем случае является определение $\Delta T_{\text{зам}}$, так как это – малая разность двух отсчетов температуры. Значение $\Delta T_{\text{зам}}$ обычно колеблется в пределах $0,2 - 0,4^\circ$. Отсчет на шкале термометра Бекмана, разделенного на сотые доли градуса, производят с точностью до $\pm 0,003^\circ$. Так как при определении $\Delta T_{\text{зам}}$ производят два измерения температур, то погрешность удваивается и ее следует оценить в $\pm 0,006^\circ$. Погрешность составляет $\frac{0,006}{0,3} 100 = 2\%$ измеряемой величины.

Чтобы не внести дополнительной погрешности, навески веществ следует брать с точностью на порядок большей, т. е. около 0,2%. При навеске около 0,3 г взвешивание нужно производить с точностью до 0,0002 г, а при навеске около 20 г – с точностью до 0,02 г.

Вычисление средних погрешностей серии измерений

Обычно при проведении какого-нибудь измерения не ограничиваются одним опытом, а проводят серию последовательных определений, воспроизводя

в них, по возможности, одни и те же условия. С увеличением числа отдельных измерений погрешность среднего значения теоретически уменьшается. При обсуждении полученной серии определений следует обратить, прежде всего, внимание на то, не наблюдается ли в образовавшемся столбце цифр какого-нибудь систематического «хода», т. е. не является ли каждое последующее по времени измерения значение большим предыдущего или не уменьшаются ли эти значения друг за другом. Наличие такого «хода» является указанием на то, что измеряемая система меняется во времени (случай измерения равновесий при еще не установившемся равновесном состоянии) или внешние условия систематически изменяются (например, температура окружающей среды растет), или в применяемых приборах происходят изменения (например, изменение сопротивления от нагревания и т. п.). В таких случаях, конечно, среднее значение теряет смысл. Если же отдельные данные в серии результатов беспорядочно отклоняются вверх и вниз от некоторого среднего значения, то эти отклонения следует считать результатом нормальных экспериментальных погрешностей и можно приступать к вычислению среднего значения и его погрешности.

Наиболее просто и естественно взять среднее арифметическое из всех чисел серии и принять его за действительное значение A . При этом никогда не следует выбрасывать отдельные цифры только потому, что они сильнее других отклоняются в сторону. Это можно сделать только в том случае, если плохое качество какого-нибудь из опытов заведомо известно экспериментатору. Поэтому в дневнике опытов всегда необходимо подробно отмечать все факторы, снижающие качество данного наблюдения, начиная с непостоянства температуры, перерыва в работе мешалки, прекращения подачи тока в середине измерения и кончая утомлением экспериментатора, плохим освещением шкалы и т. п.

Таким образом, если $a_1, a_2, \dots, a_n$ представляет ряд n экспериментальных чисел, среднее арифметическое значение равно:

$$A = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n}{n}.$$

Найдя значение A , вычисляют отклонения от среднего для каждого опыта: $\varepsilon_1 = a_1 - A$; $\varepsilon_2 = a_2 - A$; $\varepsilon_n = a_n - A$.

Правильность вычисления можно проверить, убедившись в том, что $\sum \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n = 0$. Это следует из самого определения A . Если сумма отклонений в положительную сторону не погашается суммой отклонений в отрицательную, это значит, что в вычислениях допущена ошибка.

Для вычисления погрешности среднего значения применяют различные приемы. Наиболее правильно считать средней погрешностью среднее из всех отклонений, взятых в абсолютном значении (не учитывая их знака), т. е. $\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon}{n}$. Получив эту величину, мы можем написать, что искомая величина равна $A \pm \bar{\varepsilon}$.

Выражение результатов физико-химических измерений в виде таблиц и графиков

Экспериментальные и полученные из них расчетные величины, представленные в виде таблиц, графиков или уравнений, оказываются более удобными для анализа и выявления некоторых закономерностей, чем беспорядочно записанные данные. В зависимости от назначения полученных результатов целесообразно применение одного из указанных способов или их сочетания. Как правило, опытные данные сводят в таблицу, затем изображают графически и, наконец, представляют в виде уравнения.

Составление таблиц

В таблице аргумент и функции должны стоять в одной строке, каждая величина в своем столбце. Столбец должен иметь заголовок, указывающий название и единицу измерения приведенной в нем величины. За независимую переменную принимают такие величины, как время, температуру, давление, концентрацию и т. п. При составлении таблицы значения аргумента и соответствующих функций располагают в порядке возрастания или убывания. При заполнении таблицы численные значения должны быть расположены так, чтобы запятые, отделяющие десятичные знаки, были расположены в каждом столбце на одной вертикали.

Каждое число в таблице должно содержать не больше и не меньше значащих цифр, чем позволяет точность опытных данных. Числа, полученные как среднее арифметическое из нескольких опытных данных или расчетным путем, следует округлить так, чтобы последняя цифра в числе была первой сомнительной цифрой. В целых числах цифры, следующие за первой сомнительной, заменяют нулями (например, скорость света в вакууме $c=29979020000 \text{ см}\cdot\text{сек}^{-1}$).

Таблица 1

Каталитическое превращение n-пропилового спирта

Температура, °C	Выход на 100г спирта		Состав газа, объемн. %			
	газа, л	конденсата, г	CO ₂	C ₃ H ₆	CO	H ₂
250	35,1	89,5	2,7	0,4	0,8	96,0
275	53,0	78,0	5,3	0,6	2,1	92,2
300	63,5	66,2	5,7	0,2	2,1	91,1
325	66,0	59,8	5,4	1,2	3,6	90,0
350	64,5	70,0	5,3	0,7	4,6	84,5
375	69,5	75,0	7,6	0,0	1,8	91,0

Правила округления чисел:

1. Если первая отбрасываемая цифра меньше пяти, то последнюю сохраняемую цифру оставляют неизменной (12,345 округляют до 12,3).

2. Если первая отбрасываемая цифра больше пяти или равна пяти, а последующие цифры больше нуля, то последнюю сохраняемую цифру увеличивают на единицу (12,367 округляют до 12,4; 12,356 до 12,4).

3. Если отбрасываемая цифра равна пяти, и за ней следуют только нули, то число принято округлять до ближайшего четного значения (12,350 округляют до 12,4; 12,450 до 12,4).

Интерполяция. Промежуточные значения функций y , отвечающие определенным значениям аргумента x в пределах данной таблицы, можно найти вычислением или графически.

В тех случаях, когда без большой погрешности можно считать, что функция y линейно изменяется между двумя соседними значениями x , для интерполяции можно использовать метод пропорциональных частей. Функцию y , отвечающую данному значению аргумента x , лежащему между двумя табличными значениями x_1, y_1 и x_2, y_2 , вычисляют по формуле:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1).$$

В общем случае более надежным является графический способ. По табличным данным вычерчивают на миллиметровой бумаге кривую, изображающую $y=f(x)$. По кривой можно без труда найти значение y , отвечающее любому значению x .

Экстраполяция. Нахождение значения y , отвечающего некоторому x , лежащему вне пределов опытных данных, может быть произведено графически и с помощью специальных методов. Точность такой экстраполяции невелика, особенно при значительном интервале экстраполяции, однако часто этот способ оказывается единственно возможным.

Построение графиков

Графическое изображение экспериментальных и расчетных данных облегчает сравнение величин, позволяет легко обнаружить наличие максимумов, минимумов, точек перегиба, наибольшей и наименьшей скорости изменения величин, периодичность или другие важные свойства. В таблицах эти особенности проявляются менее отчетливо. Наконец, с помощью графиков можно производить дифференцирование и интегрирование одних переменных относительно других, не зная математической формы представленной графически зависимости. При построении графиков необходимо соблюдать несколько основных правил.

Выбор масштаба

1. Значение независимой переменной (аргумента) откладывают, как правило, по оси абсцисс, функции – по оси ординат. На вопрос о том, какую из двух переменных величин считать независимой, отвечает обычно эксперимент. Если в ходе опыта значения одной из переменных устанавливают произвольно, а соответствующие значения других переменных являются при этом уже вполне

определенными, то первая переменная и считается независимой. Общего правила для выбора аргумента быть не может.

2. Масштабы нужно выбирать так, чтобы координаты любой точки графика могли быть определены быстро и легко. Если на миллиметровой бумаге расстояние между двумя главными соседними линиями разделено на десять равных частей, то наиболее удобно выбирать такой масштаб, в котором это расстояние принято за одну, две, четыре или пять единиц или эти значения умножены на $10^{\pm n}$, где n – целое число. Масштаб, при котором чтение графика затруднено, не может считаться приемлемым. На рис. 1 представлены графики, являющиеся примерами удобного и неудобного выбора масштабов). Не все линии координатной сетки должны быть надписаны; часто для чтения графика оказывается удобным надписывать линии через одну или несколько. Но какая бы система надписи обозначений ни была принята, она должна быть соблюдена на всем графике. Целесообразно, чтобы числа, проставленные на шкале, содержали столько значащих цифр, сколько допускает точность данных или сколько можно прочесть по кривой (рис. 1, а). Для удобства пользования графиком необходимо проставить на каждой координатной оси название представляемой ею величины и единиц, в которых она измеряется.

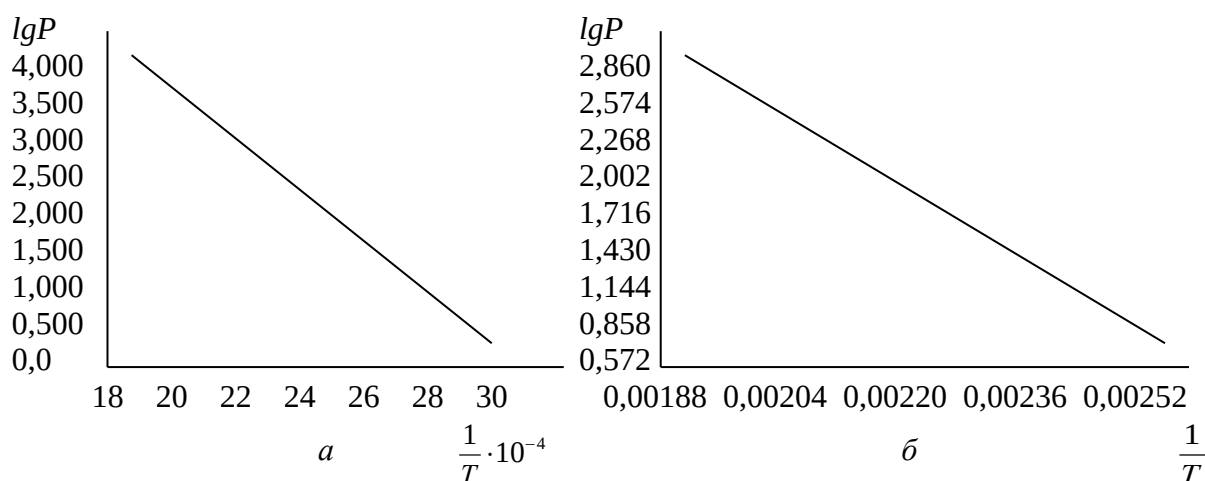


Рис. 1. Зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры: а – правильный и б – неправильный масштабы

3. Масштабы следует выбирать так, чтобы погрешность измерений соответствовала погрешности на графике не более чем в одно–два наименьших деления масштаба. При выборе шкалы по оси координат нет необходимости обязательно начинать с нулевого значения, если это не вызвано специальными соображениями (экстраполяция и т. п.). В соответствии с этим правилом шкала для каждой переменной величины может начинаться с наименьшего округленного значения из совокупности данных или несколько ниже и кончаться наибольшим округленным значением или несколько выше.

4. В тех случаях, когда график предназначен для определения производных или коэффициентов уравнения, выражающего эту кривую, или

экстраполяции полученной зависимости за пределы измерений, следует выбирать такую функциональную зависимость, чтобы линии получались «спрямленными», т. е. уменьшалась их кривизна, см., например, рис. 1, а.

5. Масштабы должны быть выбраны так, чтобы кривая, насколько это возможно, была наклонена к оси абсцисс под углом, близким к 45° .

При необходимости подчеркнуть характерные особенности в изменении функции (наличие максимума, минимума, точки перегиба и т. п.) следует относительно увеличить масштаб функции и уменьшить масштаб аргумента (рис. 2, а и б; максимум удельной электропроводности на кривой а выражен более отчетливо).

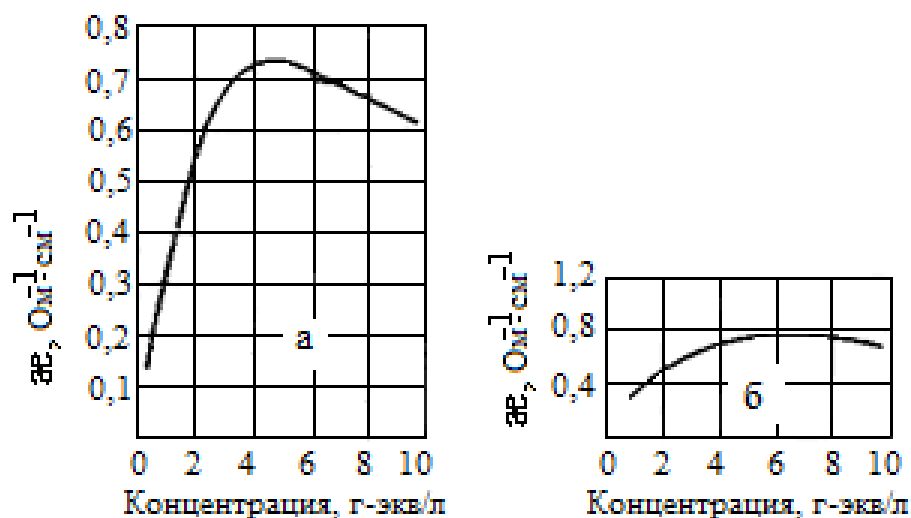


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности соляной кислоты от концентрации: а – правильный и б – неправильный масштабы

Проведение кривой через нанесенные точки

1. Кривая должна быть плавной, с малым числом перегибов.
2. Кривая должна проходить насколько возможно близко ко всем нанесенным точкам, однако она не обязательно должна проходить через каждую отдельную точку, особенно через конечные точки, отвечающие измерениям, точность которых часто оказывается меньшей, чем для остальных, так как они отвечают пределу точности инструмента или применяемого метода.
3. Обычно (хотя и не всегда) кривая не должна содержать необъяснимых разрывов, самопересечений или других особенностей.
4. Если данные разбиты на небольшие группы, то примерно половина точек каждой группы должна лежать по одну сторону кривой, а половина—по другую сторону.
5. Если кривая предназначена для точного определения соответствующих значений x и y или для точного определения производных, то провести ее следует в виде возможно более тонкой линии.

Порядок выполнения работы

- 1) ознакомится с теоретической частью лабораторной работы;

2) произвести расчет согласно выданному преподавателем варианту задания;

3) построить графические зависимости и проанализировать их.

Задание 1. Определить методом интерполяции плотности нижеприведенных растворов солей, кислот и оснований при 20⁰С, пользуясь данными табл.1 Приложения.

№ варианта	Вещество	Массовая доля, %
1	NaCl	15
2	KCl	17
3	Al ₂ (SO ₄) ₃	23
4	NH ₄ Cl	25
5	Al ₂ (SO ₄) ₃	27
6	HCl	9
7	NaOH	41
8	H ₂ SO ₄	63

Задание 2. Построить графическую зависимость удельной электрической проводимости растворов солей, кислот и оснований от их концентрации при 18⁰С, пользуясь данными табл. 2 Приложения.

№ варианта	Вещество
1	CH ₃ COOH
2	HCl
3	HNO ₃
4	NH ₄ OH
5	KOH
6	NaOH
7	KCl
8	NaCl

Задание 3. Рассчитать погрешности измерения следующих величин

№ варианта	Вещество	K _д (табл.)	K _д (эксп.)
1	HCOOH	1,77 · 10 ⁻⁴	1,78 · 10 ⁻⁴
2	CH ₃ COOH	1,75 · 10 ⁻⁵	1,73 · 10 ⁻⁵
3	H ₂ CO ₃	2)4,80 · 10 ⁻¹¹	4,35 · 10 ⁻¹¹
4	H ₂ SiO ₃	2)2,00 · 10 ⁻¹²	2,72 · 10 ⁻¹²
5	Fe(OH) ₃	3)1,82 · 10 ⁻¹¹	1,86 · 10 ⁻¹¹
6	Cu(OH) ₂	2)3,40 · 10 ⁻⁷	3,81 · 10 ⁻⁷
7	Ni(OH) ₂	2)2,50 · 10 ⁻⁵	2,14 · 10 ⁻⁵
8	H ₃ PO ₄	3)1,30 · 10 ⁻¹²	1,96 · 10 ⁻¹²

Таблица 2

Плотность растворов некоторых солей, кислот и оснований (при 20⁰С)

Массовая доля, %	Плотность растворов, г/см ³							
	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	Al ₂ (SO ₄) ₃	HCl	NaOH	H ₂ SO ₄	HNO ₃

1	1,007	1,005	1,001	1,009				
2	1,014	1,011	1,004	1,019	1,008	1,021	1,012	1,009
3	1,022	1,017	1,008	1,029				
4	1,029	1,024	1,011	1,040	1,018	1,043	1,025	1,020
5	1,036	1,030	1,014	1,050				
6	1,044	1,037	1,017	1,061	1,023	1,065	1,038	1,031
7	1,051	1,043	1,020	1,072				
8	1,058	1,050	1,023	1,083	1,038	1,087	1,052	1,043
9	1,065	1,056	1,026	1,094				
10	1,073	1,063	1,029	1,105	1,047	1,109	1,066	1,054
11	1,081	1,070	1,031	1,117				
12	1,089	1,077	1,034	1,129	1,057	1,131	1,080	1,066
13	1,096	1,083	1,037	1,140				
14	1,104	1,090	1,040	1,152	1,069	1,153	1,095	1,078
16	1,119	1,104	1,046	1,176	1,078	1,175	1,109	1,090
18	1,135	1,113	1,051	1,201	1,088	1,197	1,124	1,103
19	1,143	1,126	1,054	1,213				
20	1,151	1,133	1,057	1,226	1,098	1,219	1,139	1,115
21	1,159	1,140	1,059	1,239				
22			1,062	1,252	1,108	1,241	1,155	1,128
24			1,067	1,257	1,119	1,263	1,170	1,140
26			1,073	1,306	1,129	1,285	1,186	1,153
28				1,333	1,139	1,306	1,202	1,167
30					1,149	1,328	1,219	1,180
32					1,159	1,349	1,235	1,193
34					1,169	1,370	1,252	1,207
36					1,179	1,390	1,268	1,221
38					1,189	1,410	1,286	1,234
40					1,198	1,430	1,303	1,246
42						1,449	1,321	1,259
44						1,469	1,337	1,272
46						1,487	1,357	1,285
48						1,507	1,376	1,298
50						1,525	1,395	1,310
52						1,543	1,415	1,322
54							1,435	1,334
56							1,456	1,345
58							1,477	1,356
60							1,498	1,367
62							1,520	1,377
64							1,542	1,387
66							1,565	1,396
68							1,587	1,405
70							1,611	1,413

Таблица 3

Удельная электрическая проводимость растворов некоторых кислот, оснований и солей (при 18⁰C), Ом⁻¹ · см⁻¹

с, моль/л	CH ₃ COOH	HCl	HNO ₃	NH ₄ OH	KOH	NaOH	KCl	NaCl
--------------	----------------------	-----	------------------	--------------------	-----	------	-----	------

0,001	41	377	375	28,0	234	208	127,3	106,5
0,002	30,2	376	374	20,6	233	206		
0,005	20,0	373	371	13,2	230	203	124,4	103,8
0,01	14,3	370	368	9,6	228	200	122,4	102,0
0,02	10,4	367	364	7,1	225	197		
0,03	8,35	364	361	5,8	222	194		
0,05	6,48	360	357	4,6	219	190	115,8	95,7
0,1	4,60	351	350	3,3	213	183	112	92
0,2	3,24	342	340	2,30	206	178		
0,3	2,65	336	334	1,83	203	176		
0,5	2,01	327	324	1,35	197	172	102,4	80,9
1	1,32	301	310	0,89	184	160	98,3	74,3
3	0,54	215,0	220	0,364	140,6	108		
5	0,285	152,2	156	0,202	105,8	69,0		
10	0,049	64,4	65,4	0,054	44,8	20,2		

Контрольные вопросы

1. Как рассчитывается абсолютная и относительная погрешность какой-нибудь величины и серии измерений?
2. Как производится вычисление средних погрешностей серии измерений?
3. Правильное выражение экспериментальных данных в виде таблиц.
4. Порядок округления чисел.
5. Построение графических зависимостей. Выбор масштаба.
6. Проведение кривой через экспериментальные точки.
7. Метод интерполяции.
8. Метод экстраполяции.

Лабораторная работа №2

Термодинамика растворов и химическое равновесие

Для большинства физико-химических и технологических расчетов необходимо знать теплоемкости веществ, участвующих в процессе, *тепловые эффекты процессов растворения*, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно определить экспериментально. При температурах, близких к комнатной (20-50°C), широко применяется *калориметрический метод*.

Цель работы:

1. Определить суммарную теплоемкость системы (постоянную калориметрической системы).
2. Определить интегральную теплоту растворения неизвестной соли.

Теоретическое обоснование работы

Теплота растворения

Процесс растворения твердого соединения (соли) с ионной кристаллической решеткой в воде или каком-либо другом растворителе можно разбить на две стадии:

- 1) разрушение кристаллической решетки и удаление ионов этой соли на бесконечное расстояние друг от друга или на расстояние, определяемое объемом раствора;
- 2) взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами растворителя.

Изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки и удалении ионов соли на бесконечное расстояние друг от друга носит название *энергия решетки* $\Delta H_{\text{реш}}$ и является эндотермической величиной $\Delta H_{\text{реш}} > 0$.

Изменение энтальпии при взаимодействии положительных и отрицательных ионов с молекулами растворителя называется *теплотой сольватации* (гидратации) $\Delta H_s^{\pm}$ и является экзотермической величиной $\Delta H_s^{\pm} < 0$.

Экспериментально наблюдаемые теплоты растворения являются сравнительно небольшими величинами, имеют порядок единиц и десятков килоджоулей, и представляют собой алгебраическую сумму энергии решетки и теплоты сольватации, что объясняется следующей схемой:

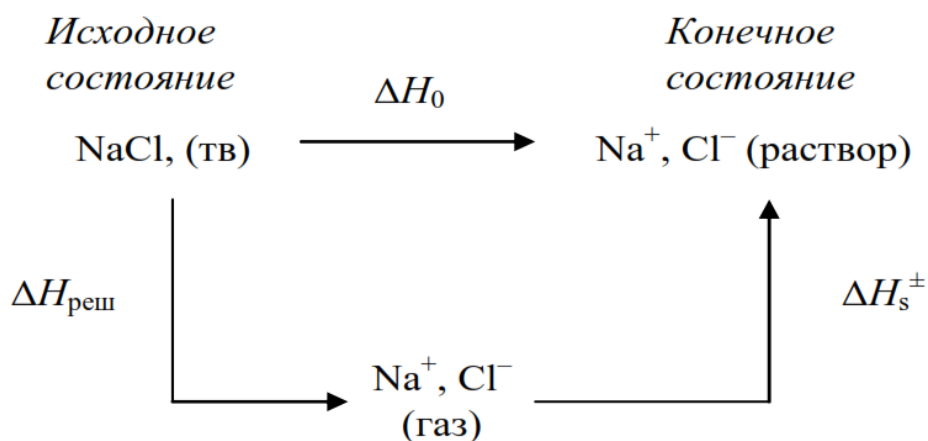


Рис. 3. Схема процесса растворения соли

Учитывая, что изменение энтальпии не зависит от пути процесса, получаем:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{s}^\pm} \quad (1.1)$$

где ΔH_0 - это первая интегральная теплота растворения.

Знак теплоты растворения может оказаться как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какое из двух слагаемых больше по абсолютной величине.

Под *интегральной теплотой растворения соли* ΔH_m понимают тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения (при $T=\text{const}$) 1 моля (молярная) или 1 г (удельная) соли в данном количестве растворителя с образованием раствора моляльной концентрации m .

Зависимость интегральной теплоты растворения ΔH_m от моляльности m раствора приведена на рис. 4. Значение ΔH_0 равно *первой интегральной теплоте растворения*; она равна тепловому эффекту при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Первая интегральная теплота растворения ΔH_0 определяется графической экстраполяцией ΔH_m к концентрации $m=0$. Отрезок ΔH_s соответствует *последней* или *полной интегральной теплоте растворения*, которая равна теплоте растворения моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался насыщенный раствор.

Для получения ΔH_0 достаточно взять 400 молей растворителя на 1 моль растворяемой соли.

Прибавление воды к раствору также сопровождается тепловым эффектом - *теплотой разведения*. Чем больше разбавлен раствор, тем меньше теплота разведения. Пользуясь интегральными теплотами растворения, можно вычислить теплоты разведения.

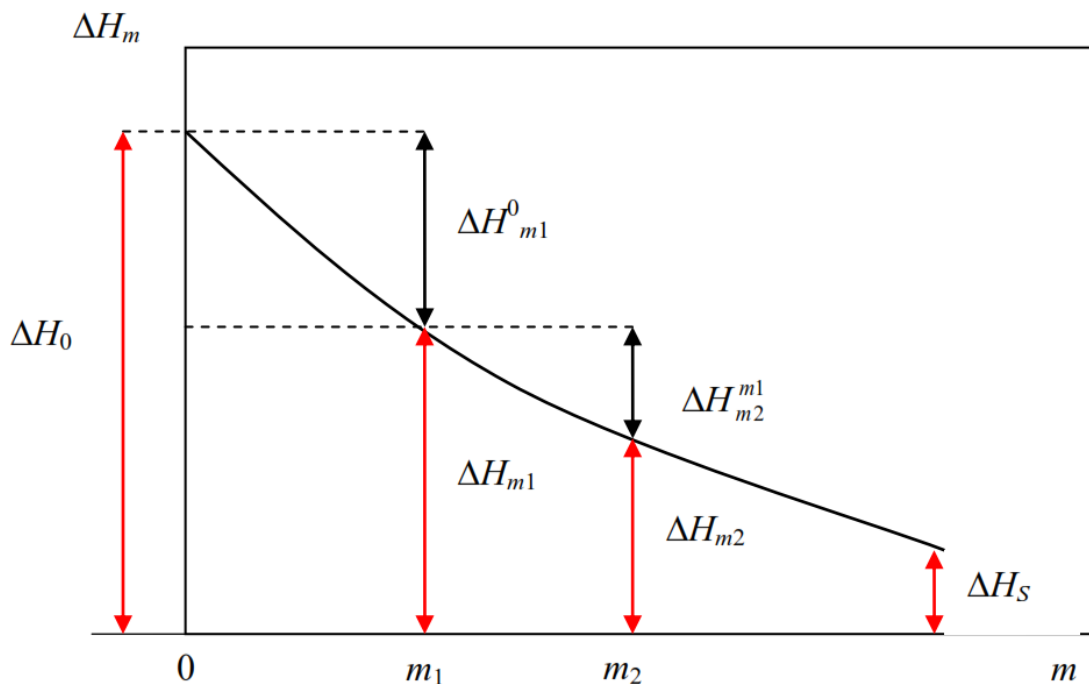


Рис. 4. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора

Различают две теплоты разведения: интегральную и промежуточную.

Интегральной теплотой разведения называют тепловой эффект, наблюдающийся при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, до бесконечного разведения, то есть до $m=0$. Тогда:

$$\Delta H_{m1}^0 = \Delta H_0 - \Delta H_{m1} \quad (1.2)$$

Промежуточной теплотой разведения называют тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1 . Она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения:

$$\Delta H_{m2}^{m1} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2} \quad (1.3)$$

Тепловой эффект, который получается при концентрировании раствора от m_1 до m_2 , называется промежуточной теплотой растворения:

$$\Delta H_{m1}^{m2} = \Delta H_{m2} - \Delta H_{m1} \quad (1.4)$$

Кроме интегральной величины, используются другие теплоты растворения.

Удельная теплота растворения – это тепловой эффект, сопровождающий растворение твердого вещества в жидкости и отнесенный к 1 г растворяемого вещества.

Молярная теплота растворения – это тепловой эффект, отнесенный к 1 моль растворяемого вещества.

Дифференциальная (или парциальная) теплота растворения - это тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора заданной концентрации.

Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально, а дифференциальные вычисляют по зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации раствора.

Величина теплового эффекта процесса растворения зависит от концентрации полученного раствора, и для данной соли (вещества) можно получить ряд значений теплоты растворения, соответствующих различным концентрациям вещества.

Описание калориметрической системы

Тепловые эффекты определяются с помощью специального прибора – *калориметра*. Назначение его состоит в том, чтобы уловить по возможности все тепло, выделяемое системой в изучаемом процессе (если процесс экзотермический), или снабдить систему своим теплом (если процесс эндотермический). В обоих случаях изменяется температура калориметра.

В лабораторной практике наиболее часто используется калориметр с изотермической оболочкой, схематически изображенный на рис. 5.

Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрической системы и изотермической оболочки 1. Оболочка должна обладать низкой теплопроводностью. *Калориметрической системой* называется совокупность тех частей калориметра, между которыми должно распределяться всё тепло, подлежащее измерению. В описанной конструкции калориметра (рис. 5) калориметрическая система включает:

- калориметрическую жидкость;
- калориметрический стакан, мешалку и термометр, погруженные в калориметрическую жидкость.

В калориметре установлен калориметрический стакан 6. Калориметр закрыт крышкой 2, в которой сделаны отверстия для мешалки 3, термометра 4 и пробирки 5 с солью. Для быстрого установления теплового равновесия между всеми частями калориметрической системы и для энергичного смешивания исследуемых веществ используют мешалку. Изменение температуры в ходе эксперимента определяют с помощью термометра Бекмана.

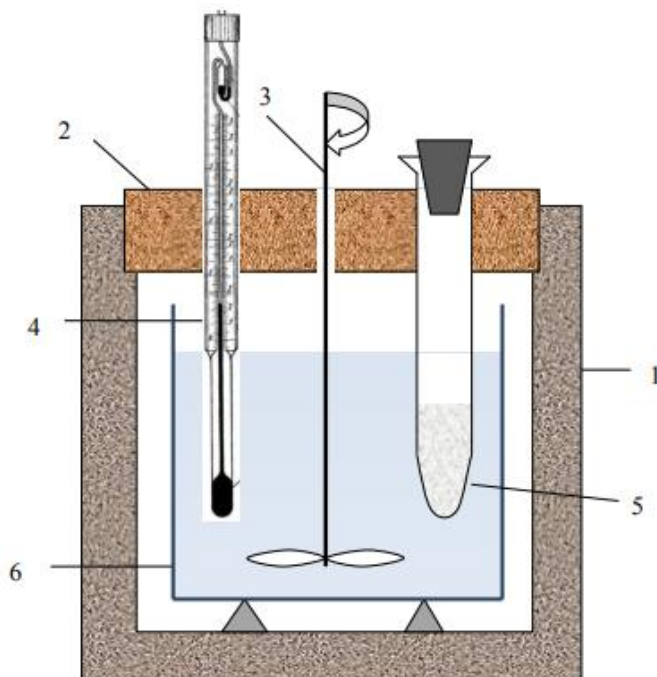


Рис. 5. Схема калориметрической системы

Тепловой эффект процесса растворения соли в калориметрической системе определяется экспериментально по изменению температуры в калориметре Δt :

$$Q = (g_1 C_{P1} + g_2 C_{P2} + g_3 C_{P3} + g_4 C_{P4}) \cdot \Delta t \quad (1.5)$$

где g_1 - масса воды, г; C_{P1} - теплоемкость воды, (4,18 Дж/(г·К)); g_2 - масса стакана, г; C_{P2} - теплоемкость стакана, Дж/(г·К); g_3 - масса термометра, г; C_{P3} - теплоемкость термометра, Дж/(г·К); g_4 - масса мешалки, г; C_{P4} - теплоемкость мешалки, Дж/(г·К).

Параметры уравнения (1.5), такие как масса и теплоемкость стакана, мешалки и термометра можно считать постоянными величинами в процессе эксперимента и объединить сумму их произведений в величину, называемую постоянной калориметра:

$$K = g_2 C_{P2} + g_3 C_{P3} + g_4 C_{P4} \quad (1.6)$$

Тогда уравнение (1.5) может быть записано в виде:

$$Q = (K + g_1 C_{P1}) \cdot \Delta t \quad (1.7)$$

где K - постоянная калориметра или теплоемкость всех частей калориметра и вспомогательных устройств, участвующих в теплообмене, Дж/К; Δt - изменение температуры в процессе растворения, протекающего в условиях отсутствия теплообмена калориметра с окружающей средой.

Постоянную калориметра можно предварительно определить из отдельного эксперимента через тепловой эффект процесса растворения соли с известной теплотой растворения (например, KCl или NH₄Cl) из выражения:

$$Q_{KCl} = (K + g_1 C_{P1}) \cdot \Delta t_{KCl} \quad (1.8)$$

$$K = \frac{Q_{KCl}}{\Delta t_{KCl}} - g_1 C_{P1} \quad (1.9)$$

где Q_{KCl} – количество теплоты, которое поглощается при растворении определенного количества KCl (данная соль растворяется с понижением температуры); Δt_{KCl} – изменение температуры при растворении навески соли KCl.

Количество теплоты при растворении неизвестной соли определяется по уравнению:

$$Q_x = (g_1 C_{p1} + K) \cdot \Delta t_x \quad (1.10)$$

где Q_x – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении определенного количества неизвестной соли; Δt_x – изменение температуры при растворении данной навески неизвестной соли. Рассчитав по уравнению (1.10) количество теплоты Q_x , можно определить удельную теплоту растворения неизвестной соли:

$$q_x = \frac{Q_x}{g_x} \quad (1.11)$$

где g_x – величина навески неизвестной соли, г.

Для того чтобы определить какая соль была взята в качестве неизвестной, нужно полученную удельную теплоту растворения преобразовать в интегральную теплоту растворения ΔH_m и сравнить её со справочной величиной.

Методика определения изменения температуры

Вследствие некоторой разности температуры воздуха и калориметра между ними происходит теплообмен. Незначительное количество тепла выделяется при трении мешалки о калориметрическую жидкость.

В связи с этим калориметр может и нагреваться, и охлаждаться. Он нагревается, если температура воздуха выше температуры калориметрической жидкости, и охлаждается при противоположном соотношении температур. Всё это вызывает искажение действительного изменения температуры во время калориметрического опыта. Сравнительно редко температура калориметра остается постоянной. Чтобы ввести поправки, учитывающие теплообмен и позволяющие определить действительное изменение температуры, весь калориметрический опыт делят на три периода (рис. 6):

- 1) предварительный период, продолжающийся не менее 7 минут;
- 2) главный период – это время протекания основного процесса растворения;
- 3) заключительный период длительностью также не менее 7 минут.

Первый период – предварительный *ab* дает представление о тепловом обмене калориметрической системы с окружающей средой, если эта система ранее не пришла в тепловое равновесие с ней. Во время этого периода необходимо сделать 7 отсчетов температуры через каждую минуту. Можно проводить измерения чаще, например, через 30 секунд.

После семи измерений температуры при установившемся равномерном изменении температуры в калориметр вводят реагирующее вещество (соль).

Момент начала изучаемого процесса, то есть смешение исследуемых веществ и резкое изменение температуры, и является концом предварительного и началом главного периода.

В течение главного периода bd изменяется температура жидкости в калориметре. Для этого периода число отсчетов температуры нельзя задать заранее, так как оно зависит от скорости протекания процесса растворения соли. Для большинства солей он длится 0,5–2 минуты.

Третий период – заключительный de дает представление о тепловом обмене калориметрической системы после достижения максимальной или минимальной температуры калориметрической жидкости. Третий период является продолжением второго и требует не менее 7 отсчетов через каждую минуту.

Во время протекания процесса растворения соли также наблюдается теплообмен между калориметром и окружающей средой. Действительную величину изменения температуры Δt во время калориметрического опыта (с учетом поправки на теплообмен) определяют графически. Для этого на миллиметровой бумаге строят график, аналогичный зависимости, представленной на рис. 6.

Если в предварительном и заключительном периоде установился стационарный теплообмен, то на графике каждому из этих периодов будет отвечать прямая линия, наклон которой по отношению к оси абсцисс зависит от скорости теплообмена.

Прямые ab и de экстраполируют (продолжают) к середине диаграммы. Время главного периода BD делят пополам и из полученной точки C восстанавливают перпендикуляр до пересечения с обеими экстраполированными прямыми. Отрезок перпендикуляра между этими прямыми cc , выраженный в градусах, даёт искомое действительное изменение температуры Δt . Точность определения Δt будет тем выше, чем меньше продолжается главный период.

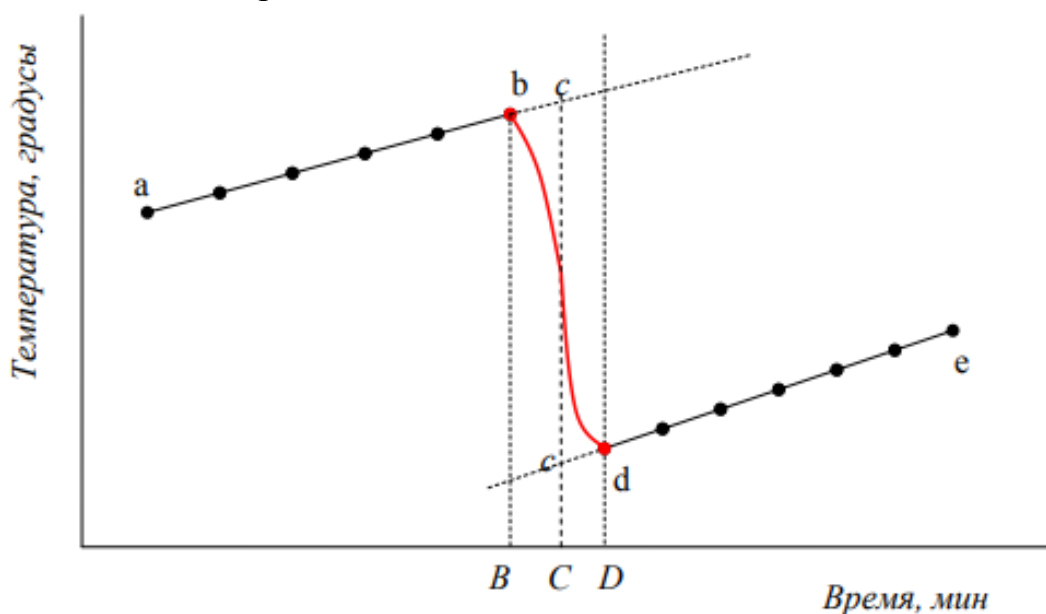


Рис. 6. Графическое определение изменения температуры Δt

На рис. 6 приведен график для эндотермического процесса растворения соли.

Изменение температуры калориметрической жидкости обычно не превышает $2 - 3^\circ$. Это изменение должно быть измерено с точностью не менее чем $0,01^\circ$. В работах, требующих измерения разности температур достаточной точностью (когда абсолютное значение температуры не имеет значения), применяют термометр с произвольной шкалой, предложенный Бекманом.

Оборудование и реактивы

1. Калориметр.
2. Пластиковый стакан на 500 мл.
3. Мерный цилиндр.
4. Мешалка.
5. Термометр.
6. Пробирка с точно взвешенной навеской известной соли (KCl или NH_4Cl).
7. Пробирка с точно взвешенной навеской неизвестной соли №__.
8. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

Выполнение работы начинается с определения постоянной калориметрической системы.

Первый опыт с известной солью

На аналитических весах взвешивают 5,00 г известной соли (KCl или NH_4Cl), пересыпают навеску в чистую сухую пробирку. Затем мерным цилиндром отмеряют 250 мл дистиллированной воды, выливают в пластиковый стакан, который устанавливают в калориметре. Через отверстия в крышке калориметра опускают в стакан с водой мешалку, термометр Бекмана и пробирку с солью. При этом необходимо убедиться, что термометр не касается дна стакана, а мешалка во время работы не задевает за термометр во избежание его поломки. Далее следует проверить, какую температуру показывает термометр Бекмана, настроен ли он на нужную температуру.

По окончании подготовительных операций начинают эксперимент по определению изменения температуры, как описано в разделе «Методика определения изменения температуры». Для этого начинают с помощью мешалки непрерывно и равномерно перемешивать воду в стакане и через каждую минуту записывают показания термометра. Это так называемый подготовительный период, продолжающийся не менее 7 минут. За это время устанавливается равномерный ход температуры, когда за каждую минуту изменения температуры станут одинаковыми или почти одинаковыми. Если во время калориметрического опыта очередной отсчет показания термометра был

пропущен, то в таблице с данными следует сделать прочерк и записать следующий отсчет под своим порядковым номером.

По истечении 7–8 минут равномерного изменения температуры, пробирку с известной солью вынимают из калориметра и через отверстие в крышке (можно использовать бумажную воронку для того, чтобы соль не попала на края отверстия) высыпая соль в воду, продолжая перемешивать раствор. С этого момента начинается главный период опыта. Во время главного периода также продолжают регистрацию и запись температуры.

Конец главного периода и начало заключительного периода находят по вновь установившемуся равномерному ходу температуры. Во время заключительного периода продолжают регистрировать и записывать температуру также через каждую минуту в течение не менее чем 7 минут. После окончания опыта осторожно вынимают из калориметра термометр Бекмана, пробирку, мешалку и выливают раствор из стакана. Стакан и мешалку промывают дистиллированной водой.

Результаты опыта с известной солью заносят в табл. 4. Определение действительного изменения температуры при растворении соли проводят графически.

Таблица 4

Экспериментальные данные

Опыт с известной солью		Опыт с неизвестной солью	
Соль _____	Масса соли = Масса воды =	Соль № _____	Масса соли = Масса воды =
Время, мин	Показания термометра, градусы	Время, мин	Показания термометра, градусы
1		1	
2		2	
...		...	

Для этого по полученным в эксперименте данным строят график на миллиметровой бумаге в координатах: показания термометра - время (рис. 6). Рекомендуемый масштаб при построении графика: 1 градус = 10 см, 1 мин = 5 мм. Если опыт проведен тщательно, то изменения температуры до начала растворения соли и после него изображаются прямыми линиями. Таким образом, определяют Δt при растворении известной соли.

Второй опыт с неизвестной солью.

Для определения теплоты растворения неизвестной соли проводят эксперимент по той же методике. Взвешивают навеску неизвестной соли 5,00 г, помещают её во вторую сухую пробирку. В стакан наливают 250 мл дистиллированной воды. Объем воды отмеряют с помощью мерного цилиндра. Стакан с водой устанавливают в калориметр. В крышку снизу вставляют мешалку и закрывают калориметр крышкой. Сверху в отверстия в крышке

вставляют термометр Бекмана и пробирку с неизвестной солью. При постоянном равномерном перемешивании раствора регистрируют и записывают показания термометра Бекмана через каждую минуту в течении как минимум 7-8 минут до высыпания соли (подготовительный период) и 7-8 минут после высыпания соли. Все показания термометра Бекмана помещают в таблицу 4. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график в координатах температура - время, определяют Δt_x при растворении неизвестной соли.

Обработка результатов эксперимента

Количество теплоты, выделяющееся при растворении известной соли KCl, можно определить через удельную теплоту растворения или через интегральную теплоту растворения:

$$Q_{KCl} = q_{KCl} \cdot g_{KCl} = n_{KCl} \cdot \Delta H_{mKCl} \quad (1.12)$$

где q_{KCl} – удельная теплота растворения известной соли, Дж/г; g_{KCl} – масса известной соли, г; n_{KCl} – количество молей известной соли, взятой для растворения, моль; ΔH_{mKCl} – интегральная теплота растворения, Дж/моль.

Расчет проводится на основе интегральной теплоты растворения ΔH_{mKCl} , которая зависит от моляльной концентрации полученного раствора и приводится в справочной литературе. Значения интегральных теплот растворения некоторых солей в воде приведены ниже в табл. 5.

Расчет величины Q_{KCl} выполняется следующим образом:

- 1) находим количество молей KCl: $n_{KCl} = \frac{g_{KCl}}{M_{KCl}}$;
- 2) вычисляем моляльную концентрацию соли в растворе по формуле:

$$m_{KCl} = \frac{n_{KCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}} \quad (1.13)$$

где V_{H_2O} – объем взятой для эксперимента дистиллированной воды, мл.

3) по величине m_{KCl} находим в справочной таблице 5 значение ΔH_{mKCl} в кДж/моль;

4) подставляем ΔH_{mKCl} (Дж/моль) в формулу (1.12) и рассчитываем величину Q_{KCl} в Дж.

На основании экспериментальных данных, полученных в результате первого опыта с известной солью, и графического определения значения Δt_{KCl} рассчитываем постоянную калориметра по уравнению:

$$K = \frac{Q_{KCl}}{\Delta t_{KCl}} - g_1 C_{P1} \quad (1.14)$$

После второго эксперимента с неизвестной солью и графического определения Δt_x рассчитываем теплоту растворения неизвестной соли Q_x по формуле:

$$Q_x = (g_1 C_{P1} + K) \cdot \Delta t_x \quad (1.15)$$

Используя полученную величину теплового эффекта растворения неизвестной соли Q_x , вычисляем удельную теплоту растворения неизвестной соли:

$$q_x = \frac{Q_x}{g_x} \quad (1.16)$$

Название неизвестной соли студент узнаёт у преподавателя по номеру соли.

Рассчитываем интегральную теплоту растворения этой соли ΔH_{mx} в Дж/моль:

$$\Delta H_{mx} = q_x \cdot M_x \quad (1.17)$$

Затем определяем моляльную концентрацию водного раствора неизвестной соли и интегральную теплоту её растворения по таблице 5 следующим образом:

- 1) находим количество молей неизвестной соли $n_x = \frac{g_x}{M_x}$;
- 2) вычисляем моляльную концентрацию (моль/1000г H₂O) этой соли в растворе по формуле: $m_x = \frac{n_x \cdot 1000}{V_{H_2O}}$;
- 3) по величине m_x находим в справочной таблице 5 значение $\Delta H_{mx}^{таб}$ в кДж/моль.

Проводим сравнение экспериментально полученной интегральной теплоты растворения неизвестной соли ΔH_{mx} со справочной величиной $\Delta H_{mx}^{таб}$. Рассчитываем относительную погрешность определения теплоты растворения неизвестной соли по формуле:

$$\Delta = \frac{|\Delta H_{mx}^{таб} - \Delta H_{mx}|}{\Delta H_{mx}^{таб}} \cdot 100\%$$

Таблица 5

Интегральная теплота растворения солей в воде

m , моли соли на 1 кг H ₂ O	ΔH_m , кДж/моль (при 25°C)				m , моли соли на 1 кг H ₂ O	ΔH_m , кДж/моль (при 18°C)
	KCl	NaCl	LiCl	NH ₄ Cl		
0,00	17,23	3,89	-37,13	14,73	0,00	–
0,01	17,39	4,06	-36,97	14,85	0,0087	21,26
0,02	17,44	4,10	-36,86	14,94	0,0174	21,28
0,05	17,51	4,18	-36,71	15,02	0,035	21,27
0,1	17,55	4,25	-36,48	15,10	0,07	21,21
0,2	17,57	4,27	-36,34	15,19	0,14	21,08
0,3	17,55	4,25	-36,19	15,23	0,28	–
0,4	17,50	4,16	-36,07	15,27	0,56	20,11
0,5	17,43	4,10	-35,98	15,27	1,11	18,96
1,0	17,28	3,79	-35,65	15,31	2,22	17,12
2,0	16,72	3,18	-35,15	15,27	2,78	16,39
3,0	16,17	2,66	-34,52	15,23	5,56	13,94
4,0	15,75	2,26	-33,89	15,19	11,11	11,26
5,0		1,99	-33,18	15,15		
6,0		1,88	-32,43	15,10		
7,0			-31,63	15,02		

Насыщенный	15,45	1,95	-19,35	15,02		
$m_{\text{насыщ}}$	4,82	6,15	19,9	7,35		

Контрольные вопросы

1. Из каких стадий состоит процесс растворения соли? С какими тепловыми эффектами протекают эти стадии?
2. Что называется интегральной теплотой растворения? Что называется дифференциальной теплотой растворения? В чём различие интегральной и дифференциальной теплоты растворения?
3. Какие соли растворяются с понижением температуры, а какие – повышением температуры? От чего это зависит?
4. Из каких элементов состоит калориметрическая система?
5. Для чего необходимо перемешивание при проведении опыта?
6. Почему изменение температуры в процессе растворения определяется с помощью графика?

Лабораторная работа №3

Фазовое и адсорбционное равновесие

Если два твердых вещества смешать друг с другом в определенных пропорциях и смесь нагреть до высокой температуры, то, как правило, образуется однородная жидкость, представляющая собой раствор одного компонента в другом. Если такой раствор или расплав охладить, то при некоторой температуре он начинает кристаллизоваться, поскольку растворимость веществ с понижением температуры уменьшается.

При кристаллизации жидких систем, могут выделяться как чистые компоненты и образуемые ими химические соединения, так и твердые растворы на основе чистых компонентов и их соединений.

В зависимости от того, какая фаза выделяется из раствора, двухкомпонентные системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии можно разделить на следующие типы:

- 1) с простой эвтектикой (без химических соединений и твердых растворов);
- 2) с образованием устойчивого химического соединения, которое плавится конгруэнтно (без разложения);
- 3) с образованием неустойчивого химического соединения, которое плавится инконгруэнтно (с разложением);
- 4) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
- 5) с ограниченной растворимостью в твердом состоянии эвтектического и перитектического типа.

Цель работы:

1. Ознакомиться с методом термического анализа.
2. Снять кривые охлаждения двухкомпонентных систем смесей различного состава.
3. Построить диаграмму плавкости в координатах температура - состав.
4. Провести анализ полученной диаграммы.

Теоретическое обоснование работы

Термический анализ

Изучение многокомпонентных систем, образующих несколько фаз, производится при помощи *физико-химического анализа*. Физико-химический анализ широко применяется в химии и химической технологии при изучении гетерогенных систем в металлургии, технологии силикатов, при перегонке жидких смесей, минералогии и других областях науки и техники.

Физико-химический анализ основан на изучении функциональной зависимости между физическими свойствами химической равновесной системы и факторами, определяющими её равновесие. В качестве изучаемых физических свойств можно взять тепловые, электрические, оптические, механические и другие свойства систем. Полученные экспериментально зависимости

физических свойств системы от её состава изображают в виде диаграмм состояния.

Изучение диаграмм состояния позволяет выяснить характер взаимодействия компонентов системы, а также судить о химическом составе и границах существования фаз и др.

Исследование диаграмм основано на принципах, предложенных Н. С. Курнаковым:

принцип непрерывности: при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура, концентрация), свойства её отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа её фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз, свойства системы изменяются скачком.

принцип соответствия: каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ.

Наиболее простым и распространенным методом физико-химического анализа является *термический анализ*. Представляет собой совокупность экспериментальных методов *определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз*.

Одним из основных способов проведения термического анализа является построение кривых охлаждения (или нагревания). Для построения кривых охлаждения через небольшие промежутки времени измеряют с помощью термометра или термопары температуру непрерывно охлаждающейся системы. Результаты измерений наносят на график, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат – температуру. Запись изменения температуры со временем может быть осуществлена автоматически.

Если при непрерывном изменении температуры система не претерпевает никаких фазовых превращений, сопровождающихся выделением или поглощением теплоты, то её температура является непрерывной функцией времени. Поэтому зависимость температуры системы от времени изображается непрерывной плавной кривой 1 (рис. 7).

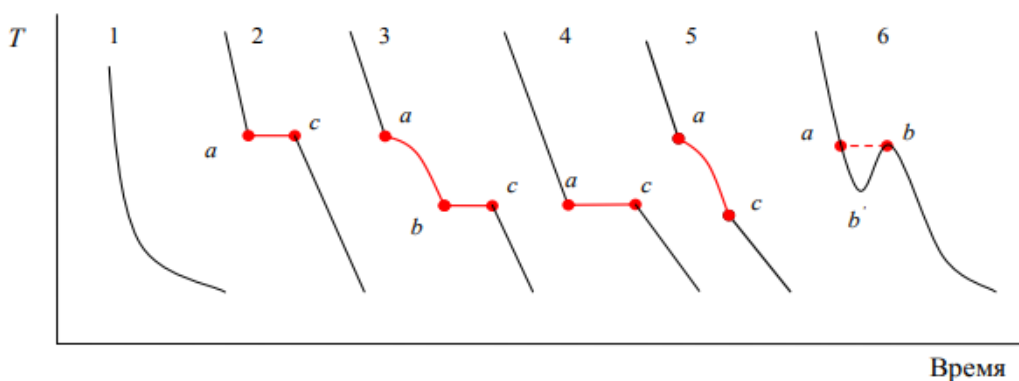


Рис. 7. Кривые охлаждения:

1 - при отсутствии фазовых превращений; 2 – кристаллизация чистого компонента; 3, – кристаллизация расплава смеси компонентов в температурном интервале с образованием двух твердых фаз; 4 –

кристаллизация расплава эвтектического состава; 5 – кристаллизация расплава смеси компонентов с образованием одной твердой фазы; 6 – кристаллизация с переохлаждением

Если же при охлаждении в системе происходят какие-либо превращения, например, выпадение твердой фазы из жидкости, переход одной полиморфной модификации в другую, то теплота, выделяющаяся при превращении, изменяет скорость падения температуры системы, что выражается изменением углового коэффициента кривой температура – время. Поэтому в промежутки времени, отвечающие температурам фазовых превращений, на кривых температура – время появляются изломы или горизонтальные участки, которые позволяют определять температуры превращений, не видя и не выделяя фаз, образующихся или исчезающих при охлаждении системы.

Если какое-либо чистое вещество нагреть до температуры, превышающей температуру плавления, а затем записывать кривую охлаждения (рис. 7, кривая 2), то на кривой появится горизонтальный участок. Появление горизонтального участка объясняется тем, что происходит переход вещества из жидкого состояния в твердое. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации возмещает потерю теплоты в окружающую среду, вследствие чего до окончания затвердевания температура держится на одном уровне, то есть кристаллизация протекает при постоянной температуре. Точка *a* – температура начала кристаллизации, точка *c* – температура конца кристаллизации.

Рассмотрим процесс охлаждения двухкомпонентной системы (рис. 7, кривая 3). В момент появления твердой фазы, вследствие выделения теплоты кристаллизации, скорость охлаждения уменьшается. Поэтому на кривой охлаждения появляется излом в точке *a*, отвечающий температуре начала кристаллизации. Второй излом на кривой охлаждения 3 в точке *b* отвечает появлению ещё одной твердой фазы. В конце кристаллизации исчезает жидкая фаза, и затвердевание заканчивается инвариантным ($C=0$) равновесием, которому отвечает горизонтальный участок *b-c*. Длина этого горизонтального участка пропорциональна количеству затвердевшего вещества. После того как весь образец затвердеет, кривая резко опускается вниз. Наиболее длинный горизонтальный участок будет на кривой 4, так как система эвтектического состава вся затвердевает при одной температуре. Эвтектическая смесь или эвтектика имеет наиболее низкую температуру кристаллизации. Состав жидкой и твердой фазы в эвтектической точке одинаков.

Если на протяжении всего процесса кристаллизации в равновесии с жидкой фазой находится только одна твердая фаза, то затвердевание начинается при температуре в точке *a* и заканчивается при температуре в точке *c* (рис. 7, кривая 5). Наблюдаемый при этой температуре излом на кривой охлаждения отвечает полному исчезновению жидкой фазы.

Система, отдавая теплоту окружающей среде, проходит ряд последовательных состояний равновесия, и температура во всех точках системы одинакова.

Однако на практике эти условия никогда не могут быть полностью соблюдены, и экспериментально получаемые кривые охлаждения всегда в той или иной мере отклоняются от идеального хода. Одной из наиболее частых причин таких отклонений является переохлаждение (рис. 7, кривая 6). При переохлаждении температура плавно падает ниже точки равновесной кристаллизации. В точке b' наблюдается неустойчивое переохлаждение системы и поэтому, вследствие самопроизвольного возникновения центра кристаллизации, начинается выпадение твердой фазы. Выделяющаяся теплота быстро повышает температуру, которая поднимается до температуры равновесной кристаллизации, отвечающей остановке в точке b на кривой 6.

Кроме переохлаждения одной из причин отклонения кривых охлаждения от идеального хода является неравномерность распределения температуры по объему застывающей среды. И на кривых охлаждения систем, затвердевающих в некотором температурном интервале, излом, который отвечает температуре конца затвердевания, нередко бывает выражен нечетко.

На основании кривых охлаждения строятся диаграммы зависимости температуры того или иного фазового перехода от состава системы (рис. 8).

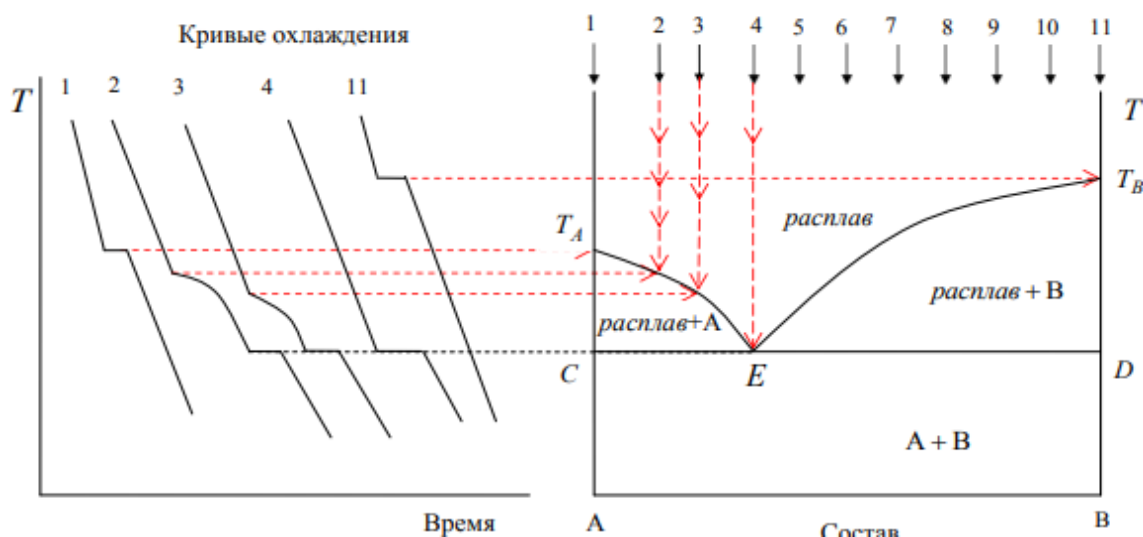


Рис. 8. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Кривые, выражающие зависимость температуры кристаллизации и плавления от состава данной системы, называются *диаграммами плавкости*.

Для того, чтобы построить диаграмму плавкости, необходимо изучить систему во всём интервале концентраций, от чистого вещества A до чистого вещества B . Интервал температур, в котором проводится исследование, выбирается так, чтобы на диаграмме отражалось как равновесие жидких фаз с другими жидкими и твёрдыми фазами, так и превращения, протекающие в системе ниже температуры её полного затвердевания.

Кривая T_AET_B , построенная по температурам начала кристаллизации, называется *ликвидусом*, а кривая CD , построенная по температурам конца

кристаллизации, называется *солидусом*. На данной диаграмме линия солидуса и эвтектическая линия совпадают. В эвтектической точке *E* и по всей линии *CD* находятся две твердые фазы (*A* и *B*) и одна жидкая фаза (эвтектического состава).

Если компоненты образуют идеальный раствор, то кривые ликвидуса будут подчиняться уравнению Шредера:

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_{\text{пл},i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{пл},i}^0} \right) \quad (2.6)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в растворе; $\Delta H_{\text{пл},i}^0$ – теплота плавления чистого i -го компонента, Дж/моль; $T_{\text{пл},i}^0$ – температура плавления чистого i -го компонента, К; T_i – температура начала кристаллизации расплава заданного состава, К.

Кривые ликвидуса можно рассматривать как кривые зависимости растворимости каждого чистого компонента в растворе от температуры. Для идеальных растворов по таким кривым можно вычислить теплоту плавления каждого компонента:

$$\Delta H_{\text{пл},i}^0 = -\frac{\ln x_i * R}{\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{пл},i}^0} \right)} \quad (2.7)$$

И, наоборот, если значения теплоты плавления компонентов известны, то можно рассчитать зависимость температуры начала их кристаллизации от состава расплава, температуру кристаллизации эвтектики и её состав:

$$T_i = \frac{\Delta H_{\text{пл},i}^0 * T_{\text{пл},i}^0}{\Delta H_{\text{пл},i}^0 - R * T_{\text{пл},i}^0 * \ln x_i} \quad (2.8)$$

Для реальных растворов уравнение Шредера примет вид:

$$\ln(\gamma_i * x_i) = -\frac{\Delta H_{\text{пл},i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{\text{пл},i}^0} \right) \quad (2.9)$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента в растворе.

Оборудование и реактивы

1. Пробирки со смесью дифениламина и нафталина (или фенола и нафталина) различного состава, закрытые пробками. В отверстия пробок вставлены термометры со шкалой 150–200° и проволоочные мешалки.

2. Секундомер или часы с секундной стрелкой.

3. Штатив для пробирок.

4. Электрическая плитка.

5. Водяная баня.

Порядок выполнения работы

Пробирки по очереди поместить в водяную баню, нагреть её до температуры кипения. В качестве водяной бани может служить стакан с водой. После того, как содержимое пробирки расплавится и несколько перегреется до температуры ~93–95°C, пробирку со смесью осторожно вынуть из водяной бани и охлаждать на воздухе, записывая через каждые 60 секунд показания

термометра. Измерения следует вести при непрерывном перемешивании охлаждаемой смеси, не вынимая мешалку из смеси. При появлении первых кристаллов (или при помутнении) перемешивание прекратить.

Охлаждение смесей нужно проводить до температуры 25–26°C. Для чистых веществ наблюдения за температурой прекратить после температурной остановки. Для смесей наблюдение прекратить вслед за отвердеванием эвтектики. Во всех случаях рекомендуется после застывания эвтектики произвести отсчет температуры ещё 3–4 раза.

На основании данных табл. 6 построить на миллиметровой бумаге кривые охлаждения в координатах температура - время. Рекомендуемая цена делений: по оси абсцисс 1 мм соответствует 1 минуте, по оси ординат 1 мм соответствует 1°C. По кривым охлаждения определить температуру начала кристаллизации и температуру кристаллизации эвтектики. Эти результаты вместе с данными о составе записать в табл. 6.

Результаты измерения температуры записать в табл. 6.

Таблица 6

Результаты эксперимента

Время от начала опыта, мин	Температура смеси в пробирке, °C			
	пробирка №1	пробирка №2	пробирка №3	пробирка №4
1				
2				
3				
...				

На основании данных табл. 7 построить диаграмму плавкости системы дифениламин – нафталин (или фенол – нафталин) в координатах температура – состав смеси.

Таблица 7

Зависимость температуры кристаллизации от состава смеси

№ смеси или пробирки	Состав смеси дифениламин - нафталин, % (мас.)	Температура начала кристаллизации, °C	Температура кристаллизации эвтектики, °C
1	100–0		
2	90–10		
...	... – ...		
11	0–100		

Точки, соответствующие температурам начала кристаллизации, аппроксимировать с помощью плавных кривых ликвидуса. Через точки температур конца кристаллизации (совпадающие с температурами кристаллизации эвтектики) провести линию солидуса. Проанализировать полученную диаграмму плавкости. Определить тип диаграммы, состав эвтектики и температуру кристаллизации эвтектики, смысл полей, линий и точек на диаграмме. Применить правило фаз Гиббса, правило рычага и определить относительное количество жидкой и твердой фазы в заданной преподавателем точке.

Построение диаграммы плавкости расчетным методом

Приняв, что изучаемая система дифениламин - нафталин является идеальной, рассчитать температуру кристаллизации обоих компонентов помощью уравнения Шредера (2.8). Теплоту плавления чистых компонентов взять из табл. 10.

Пересчет концентрации из массовых процентов в мольные проценты выполнить по формуле:

$$X_i = \frac{\frac{y_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{M_i}} * 100\% \quad (2.11)$$

где y_i - массовый процент i -го компонента, M_i - молярная масса i -го компонента.

Построить диаграмму в координатах температура – состав, определить точку пересечения температуры кристаллизации дифениламина и температуры кристаллизации нафталина (эвтектическую точку). Сравнить результаты эксперимента (табл. 7) с результатами расчета по уравнению Шредера (табл. 8), определить относительную погрешность и представить результаты сравнения в табл. 9.

Таблица 8

Результаты расчета по уравнению Шредера для смеси дифениламина и нафталина

Состав смеси дифенил- амин - нафта- лин	Содержание в смеси дифениламина	Содержание в смеси нафталина	Температура начала кристаллизации дифениламина		Температура начала кристаллиза- ции нафталина	
% (мас.)	% (мол.)	% (мол.)	К	°С	К	°С
100 – 0						
90 – 10						
... – ...						
0 – 100						

Таблица 9

Сравнение экспериментальных и расчетных данн

Состав смеси	Температура начала	Погрешнос
--------------	--------------------	-----------

дифениламин - нафталин, % (мас.)	кристаллизации, °С		ть, %
	Эксперимент	Расчет	
100–0			
90–10			
... – ...			
0–100			

Таблица 10

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплота плавления, кДж/моль
1	Фенол C_6H_5O (т)	94,11	40,8	181,84	11,60
2	Дифениламин $C_{12}H_{11}N$ (т)	169,23	54,5	302,0	17,86
3	Нафталин $C_{10}H_8$ (т)	128,17	80,28	217,96	18,800

Контрольные вопросы

- 1 На каких принципах основан термический анализ? Можно ли предвидеть характер кривых охлаждения? Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия? В чём заключается простота и доступность термического анализа?
- 2 Какие твердые фазы могут образовываться при кристаллизации расплава? Что такое эвтектический раствор, линия ликвидуса и линия солидуса? От чего зависит продолжительность эвтектической остановки?
- 3 Сформулируйте правило рычага.
- 4 Почему термометр должен быть погружен в раствор, но не касаться стенок и дна пробирки? Почему нельзя ускорить охлаждение, поместив пробирку с расплавом в холодную воду, а необходимо вести охлаждение на воздухе, что гораздо медленнее?
- 5 Что можно определить по диаграмме состояния системы? Укажите тип полученной диаграммы плавкости. Объясните процессы, протекающие на отдельных участках кривых охлаждения.

Лабораторная работа №4

Электрохимия

Истинным раствором называется однофазная гомогенная система переменного состава, образованная двумя или более компонентами. Состав раствора можно изменять непрерывно в определенных пределах.

Тот компонент, количество которого больше, называется *растворителем*. Остальные компоненты, которые содержатся в растворе в меньшем количестве, называются *растворенными веществами*. Если агрегатные состояния веществ до образования раствора различны, то *растворителем* считают то вещество, которое при данных условиях является *жидкостью*. В дальнейшем будем рассматривать двухкомпонентные (бинарные) растворы.

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

Цель работы:

1. Экспериментально измерить температуру замерзания раствора и чистого растворителя.
2. Рассчитать молекулярный вес растворенного вещества по понижению температуры замерзания раствора.

Теоретическое обоснование работы

Молекулярную массу растворённого вещества по экспериментальным данным можно определить, если молярную концентрацию раствора выразить через массу растворителя g_1 и растворенного вещества g_2 :

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot M_2} \quad (3.1)$$

Зная величину криоскопической постоянной K_3 растворителя и измерив экспериментально ΔT_3 , получим выражение для расчета молекулярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{K_3 \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_3} \quad (3.2)$$

Концентрацию растворенного вещества обычно выражают в молях на 1000 г растворителя (моляльность). Преимущество такого способа выражения концентрации по сравнению с объемной концентрацией, принятой в аналитической химии (в молях на литр), состоит в том, что весовая концентрация не изменяется с температурой.

Порядок выполнения работы

Описание лабораторной установки

1. Криоскоп.
2. Термометр
3. Обычный ртутный термометр.
4. Навеска растворенного вещества № _____, масса _____ г.

5. Соль для приготовления охлаждающей смеси (например, KCl или NH_4Cl).
6. Снег или лёд.
7. Дистиллированная вода.

Криоскопические исследования проводят на лабораторной установке (рис. 9), которая состоит из широкой стеклянной пробирки 1 для растворителя, имеющей в верхней части отросток 5 для внесения растворяемого вещества. Пробирку закрывают пробкой 2, в которую вставлен термометр Бекмана 3 и латунная мешалка 4. При помощи резиновой прокладки 6 пробирку помещают в воздушную стеклянную рубашку 7, которую погружают в криоскоп 8. Криоскоп представляет собой толстостенный стакан или металлическую баню, наполненную охлаждающей смесью (лед или снег + соль), внутри которой установлена мешалка 9 и термометр 10.

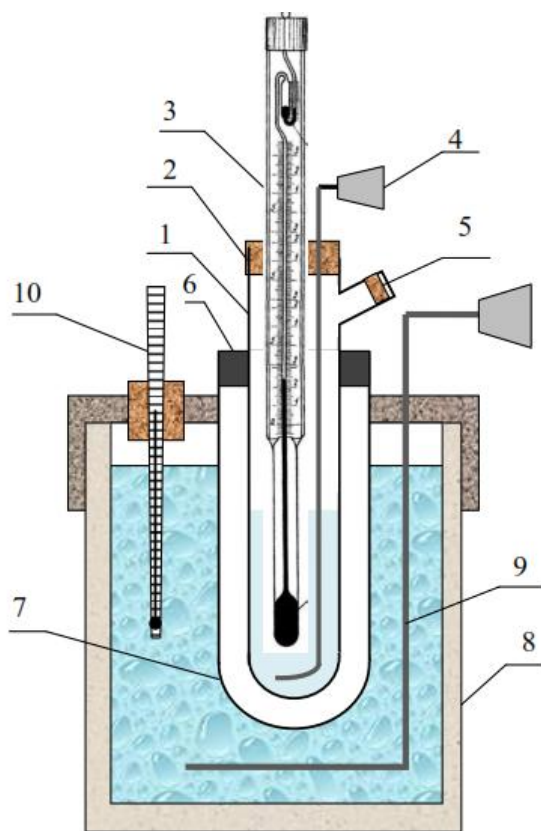


Рис. 9. Схема лабораторной установки

Криоскопический метод применим к сильно разбавленным растворам бинарных неизоморфных систем. При затвердевании такого раствора сначала выпадают кристаллы чистого растворителя, и раствор становится более концентрированным, а температура кристаллизации более низкой. Поэтому при определении температуры затвердевания раствора следует измерять температуру начала кристаллизации. Иногда жидкость переохлаждается, и кристаллизация начинается при более низкой температуре, что приводит к ошибке в измерении величины ΔT_3 . Для более точного определения истинной температуры начала кристаллизации нельзя допускать сильного переохлаждения раствора.

Предварительно многократно определяют температуру замерзания чистого растворителя, затем после внесения определенного количества растворенного вещества в данный растворитель – температуру замерзания полученного раствора. Процесс кристаллизации чистого растворителя начинается с появления первого кристалла и заканчивается полным затвердеванием всей жидкости при постоянном давлении и температуре.

Для установления нулевой точки помещают термометр в толченый лед и наблюдают уровень ртути в капилляре.

Взвешивается 0,1–0,2 г вещества с неизвестным молекулярным весом на аналитических весах с точностью до 0,0005 г.

Количество растворителя (обычно около 20 мл), которое точно отмеряют из бюретки или взвешивают на аналитических весах, должно покрыть весь основной резервуар термометра. Пробирку с растворителем помещают в воздушную рубашку, которую затем погружают в приготовленную охлаждающую смесь и дают растворителю охладиться.

Определение температуры замерзания растворителя. Подготовленный термометр необходимо вставить в установку (в пробирку с чистым растворителем) и начать наблюдать за температурой. Для равномерного охлаждения жидкость медленно помешивают вставленной в пробирку мешалкой. Помешивание прекратить, когда температура на $0,5^{\circ}$ станет выше ожидаемой температуры кристаллизации. После этого следует внимательно следить за понижением температуры. Без помешивания жидкость легко переохлаждается, о чем свидетельствуют показания термометра. Для чистого растворителя переохлаждение допустимо на $0,5\text{--}1^{\circ}$. Возобновление перемешивания переохлажденной жидкости вызывает кристаллизацию. При кристаллизации выделяется теплота, и температура начинает заметно повышаться. Не прекращая равномерного перемешивания, необходимо следить за температурой подъема (из переохлажденного состояния), которая и будет истинной температурой кристаллизации данной жидкости.

После этого пробирку вынуть из воздушной рубашки и, подогревая её рукой, растворить образовавшиеся кристаллы. Затем пробирку вновь необходимо опустить в стеклянную рубашку, оставленную в охлаждающей смеси, и повторить переохлаждение с последующей кристаллизацией. Опыт следует повторить несколько раз, пока последние два определения температуры кристаллизации будут отличаться не более чем на $0,01^{\circ}$. Все измеренные значения температуры замерзания чистого растворителя поместить в табл. 11.

Определение температуры замерзания раствора. Закончив измерение температуры кристаллизации чистого растворителя, приподнять пробку и всыпать навеску исследуемого вещества в охлажденный растворитель.

После этого вынуть пробирку из рубашки, подогреть рукой раствор, вызывая расплавление кристаллов растворителя и растворение в нём навески вещества. Вновь вставить пробирку в рубашку и провести процесс охлаждения, так же как и с растворителем. Надо помнить, что нельзя переохлаждать раствор

более чем на $0,2^{\circ}$. Температуру кристаллизации раствора следует определять 3–4 раза. Из полученных данных сначала следует рассчитать среднюю температуру кристаллизации, а затем разность средних температур кристаллизации чистого растворителя и раствора. Молекулярную массу растворенного вещества рассчитать по уравнению (3.2).

Данные отдельных измерений и результаты их обработки записать в табл. 11.

Таблица 11

Экспериментальные данные и результаты их обработки

Растворитель, его навеска, г —					
Растворенное вещество, его навеска, г —					
Исследуемая система	Температура кристаллизации, градусы		Понижение температуры кристаллизации	Молекулярная масса растворенного вещества, г/моль	
	измеренная	средняя		определенная	истинная
Чистый растворитель					
Раствор					

После экспериментального определения молекулярного веса растворённого вещества, следует узнать, какое вещество было выдано. Сравнить полученное значение молекулярного веса вещества с табличным (истинным) значением, используя данные, приведенные в таблицах 12 и 13.

Сделать соответствующие выводы по работе.

Техника безопасности в работе.

1. Неправильные показания термометра могут быть следствием того, что термометр касался стенок пробирки или мешалки.

2. Если кристаллы вещества не будут полностью расплавлены, переохлаждения не произойдет. Надо обеспечить полное расплавление кристаллов на стенке термометра, которые могут образоваться выше уровня жидкости за счет попавших туда мелких брызг.

3. При очень устойчивом переохлаждении, когда кристаллизацию не удастся вызвать помешиванием, надо внести затравку (кристалл растворителя).

4. Несовпадение результатов параллельных определений может быть вызвано неодинаковыми условиями при проведении эксперимента. Для успешного проведения опыта необходимо соблюдать одинаковые условия каждого определения истинной температуры кристаллизации. Так, охлаждение при помешивании должно прекращаться при одном и том же показании термометра; кристаллизацию начинать с одного и того же показания термометра.

Таблица 12

Температуры кристаллизации и криоскопические постоянные

	Растворитель				
	H ₂ O вода	C ₆ H ₅ NO ₂ нитробензол	C ₆ H ₆ бензол	C ₆ H ₅ OH фенол	камфора
T_3, K	273,2	278,9	278,7	313,2	451,2
$K_{3,набл}$	1,86	6,90	5,10	7,80	49,0

Таблица 13

Свойства растворяемых веществ

№ п/п	Вещество	Формула	Молекулярная масса, г/моль
1	Мочевина	NH ₂ CONH ₂	60,06
2	Глюкоза	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16
3	Сахароза	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342,30
4	Лимонная кислота	C ₆ H ₈ O ₇	192,13
5	Бензойная кислота	C ₇ H ₆ O ₂	122,05

Контрольные вопросы

1. Что называется истинным раствором?
2. Какой компонент раствора кристаллизуется в первую очередь при охлаждении раствора?
3. Почему при повышении концентрации раствора температура замерзания раствора понижается? Как закон Рауля связан с понижением температуры замерзания раствора?
4. Дайте формулировку закона Рауля и его математическое выражение.
5. От чего зависит изотонический коэффициент?
6. Какая кривая проходит круче: кривая плавления или кривая испарения и почему?
7. Как называется точка, в которой произойдет одновременная кристаллизация растворителя и растворенного вещества?
8. Как называется точка, в которой пересекаются кривая кристаллизации и кривая испарения?
9. С какой точностью берутся навески растворителя и растворенного вещества?
10. Какие показания термометра следует принимать за температуру замерзания?
11. Какие величины кроме молекулярного веса, можно вычислить методом криоскопии?

Лабораторная работа №5

Формальная кинетика

Цель работы:

1. Исследовать процесс перегонки бинарной (двухкомпонентной) летучей смеси.
2. Измерить температуры кипения бинарной смеси различного состава при заданном давлении.
3. Определить равновесные концентраций пара и жидкости для каждой смеси.
4. Построить диаграммы: 1) температура кипения - состав; 2) состав пара - состав жидкости.

Теоретическое обоснование работы.

Летучим жидким веществом называют жидкость, которая при данной температуре имеет достаточно высокое давление пара.

Летучими смесями называют растворы, в которых компоненты раствора являются летучими жидкостями. К летучим смесям относятся продукты переработки нефти (бензин, керосин и пр.).

Летучие смеси разделяют на компоненты при помощи перегонки.

Перегонка летучих смесей основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором и широко применяется для получения чистых жидкостей из их природных или технических смесей.

Свойствами идеальных и неидеальных растворов обладают летучие смеси, которые разделяют на компоненты при помощи перегонки. Перегонка основана на закономерностях общего давления пара, который находится в равновесии с раствором. Считаем, что оба компонента неограниченно взаимно растворимы друг в друге, и смесь паров над раствором подчиняется законам идеальных газов, а давление насыщенного пара чистого второго компонента при данной температуре выше, чем первого компонента $p_2^0 > p_1^0$. Соответственно температура кипения второго компонента ниже, чем температура кипения первого компонента $T_{k,2}^0 < T_{k,1}^0$.

Экспериментально установлено, что летучие смеси подчиняются законам Д. П. Коновалова.

Первый закон Коновалова: пар над смесью двух летучих жидкостей относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Если летучая смесь имеет существенные отклонения от законов идеальных растворов, то на кривых давление пара - состав (или температура кипения - состав) может появиться максимум или минимум в зависимости от того, какие отклонения (положительные или отрицательные) проявляют эти

растворы. В точках максимума или минимума кривая жидкости обязательно коснется кривой пара. Такая точка, в которой состав пара и состав жидкости одинаковы, называется азеотропной точкой.

Свойства смесей с максимумом или минимумом температур кипения описываются вторым законом Коновалова: экстремальные точки на кривой общее давление пара - состав раствора (или на кривой температура кипения - состав раствора) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Смеси с азеотропной точкой при разделении (перегонке) дают чистый компонент и азеотропную смесь. Прекращение процесса разделения в точках экстремума объясняется совпадением состава жидкости с составом пара при определенном соотношении компонентов, вследствие чего движущая сила перегонки (различие в составе фаз) становится равной нулю. Поэтому при равновесии азеотропная смесь испаряется как чистое вещество, и разделить её на компоненты путем перегонки оказывается невозможным.

На рис. 10 изображена кривая состав пара – состав летучей смеси и прямая (пунктирная), которая характеризует одинаковый состав летучей смеси и равновесного с ней пара. Эти зависимости пересекаются в точке К, соответствующей составу азеотропной смеси.

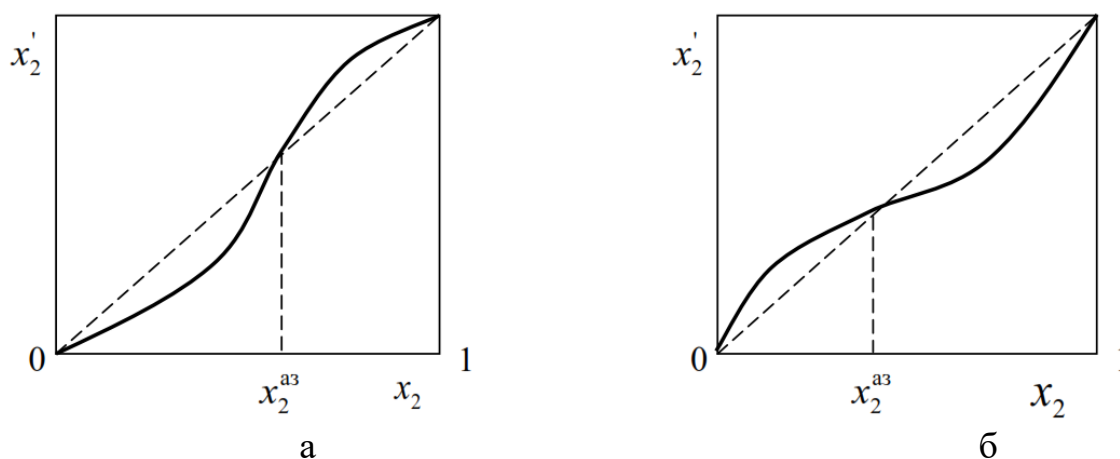


Рис. 10. Зависимость состава пара от состава летучей смеси с азеотропом в минимуме (а) и максимуме (б) давления пара над раствором

Построение данного графика позволяет определить наличие либо отсутствие азеотропной точки.

Порядок выполнения работы

Настоящая работа проводится, как правило, с летучими и легковоспламеняющимися органическими жидкостями. Во избежание воспламенения жидкостей или их паров следует при работе соблюдать следующие правила:

1) приступая к работе, убедиться в наличии у рабочего места противопожарных средств;

2)нагревание прибора при определении температуры кипения должно производиться на закрытой электрической плитке;

3) кипение жидкости должно быть равномерным и не слишком бурным;

4) введение жидкости в прибор, отбор пробы конденсата и удаление остатка жидкости из прибора можно производить, лишь отключив электроплитку;

5) работу следует вести под тягой.

Для проведения данной лабораторной работы пригодны такие системы, в которых оба компонента значительно отличаются по температуре кипения и по показателям преломления. По данным таблицы 6.3 выберите два компонента, отвечающих этим требованиям, и приготовьте из них смеси различного состава для перегонки.

В семи сухих пробирках вместимостью 20 мл с притертыми пробками приготовить бинарные органические растворы с разным объемным содержанием компонентов согласно табл. 14.

Первая и седьмая пробирки должны содержать по 10 мл чистых компонентов, 1-го и 2-го соответственно.

Остальные пробирки должны содержать по 10 мл смеси различного состава. Например, во второй пробирке должно содержаться 8 мл 1-го компонента и 2 мл 2-го компонента и т.д. После приготовления каждой смеси пробирку нужно сразу закрыть пробкой и аккуратно встряхнуть для лучшего смешивания компонентов.

Таблица 14

Приготовление растворов

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7
Объемное содержание компонента 1, % объем.	100	80	60	50	40	20	0
Объемное содержание компонента 2, % объем	0	20	40	50	60	80	100

Для раствора в каждой пробирке сначала нужно определить показатель преломления с помощью рефрактометра Аббе, а затем температуру кипения раствора. Измерение показателя преломления проводят по возможности быстро, удалив предварительно с призм рефрактометра фильтровальной бумагой остатки предыдущего раствора. Описание рефрактометра и методика работы на нем приведены ниже.

После измерения показателей преломления чистых жидкостей и растворов известного состава, необходимо сделать пересчет объемного содержания компонентов в молярные проценты. Все полученные данные записать в табл. 15.

Молярные проценты компонента можно определить по следующим уравнениям:

$$x_2 = \frac{100}{1 + \frac{M_2 d_1 y_1}{M_1 d_2 y_2}}$$

$$x_1 = \frac{100}{1 + \frac{V_1 d_1 M_2}{V_2 d_2 M_1}}$$

где V_1 , V_2 - объемы компонентов в растворе, мл; d_1 , d_2 - плотности жидких чистых компонентов, г/см³; M_1 , M_2 - молярные массы компонентов, г/моль. Плотности жидких чистых компонентов и их молярные массы приведены в табл. 16.

Далее следует построить график зависимости показателя преломления от состава раствора (рис. 11), то есть калибровочный график. Он необходим для дальнейшего определения молярного состава конденсата, образующегося после проведения процесса перегонки. Поэтому калибровочный график строят на листе миллиметровой бумаги, размером не менее 15х15 см.

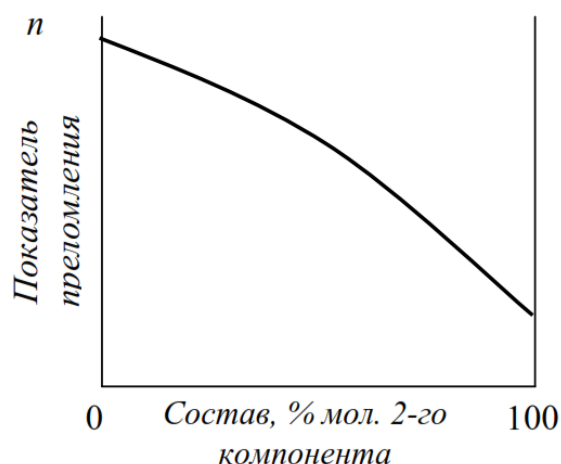


Рис. 11. Зависимость показателя преломления от состава раствора

Затем необходимо определить температуры кипения чистых компонентов и смесей различного состава. Лабораторная установка для определения температуры кипения (рис. 12) состоит из сосуда 1 для кипячения, термометра 2, холодильника 3, электрической плитки 4, сборника конденсата 5.

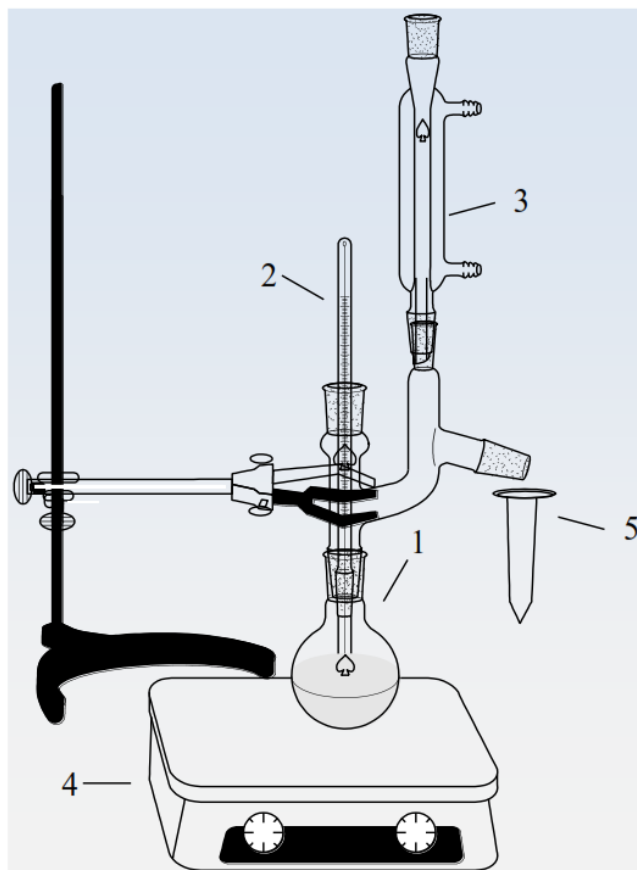


Рис. 12. Схема лабораторной установки

В сосуд 1 для кипячения наливают смесь исследуемого состава. После этого в горлышко сосуда следует вставить пробку с термометром так, чтобы шарик термометра был погружен в жидкость. При определении температуры кипения чистых компонентов термометр поместить в паровую фазу.

Сосуд 1 закрепляют при помощи лапки на штативе таким образом, чтобы он находился в нескольких миллиметрах от поверхности нагревательного прибора (электроплитки). Затем соединяют сосуд 1 с холодильником 3, заполненным водой, устанавливают сборник конденсата 5 и начинают медленно нагревать сосуд над плиткой.

После того как температура кипения жидкости перестанет заметно изменяться и в сборник конденсата падает первая капля конденсата, снимают показания термометра до отбора пробы конденсата, отбирают пробу конденсата и записывают температуру после отбора конденсата в таблицу 15. Температура кипения смеси до и после отбора конденсата не должны отличаться более чем на один градус. Объем отбираемого при перегонке конденсата, должен составлять всего несколько капель (3-4 капли), достаточный для определения показателя преломления.

После отбора пробы нагрев прекращают (отодвинув установку от электроплитки), сосуд 1 охлаждают, и выливают из него смесь в пробирку, в которой смесь находилась до перегонки.

Сборник конденсата отсоединяют от установки, отбирают из него пробу конденсата и определяют её показатель преломления на рефрактометре Аббе.

При определении показателя преломления для отбора пробы конденсата пользуются пипеткой, на которую сверху надета резиновая трубка, закрытая пробкой.

Такие же опыты провести с остальными смесями и чистыми компонентами. Показатели преломления исходных смесей и конденсатов измеряют при одинаковой температуре, что требует термостатирования рефрактометра.

Затем следует определить состав пара по показателю преломления собранного конденсата, используя калибровочный график, построенный ранее. Результаты опытов записать в табл. 15.

Таблица 15

Экспериментальные данные и их обработка

Состав исходной смеси по компоненту 2		Температура кипения °С			Показатель преломления		Состав пара по компоненту 2
%об.	%мол.	До отбора конденсата	После отбора конденсата	средняя	Исходной смеси	Конденсата	% мол.

По данным табл. 15 построить график в координатах температура кипения - состав. Одну кривую (кривую жидкости) построить по температурам кипения до отбора пробы и по процентному молярному содержанию исходных смесей. Вторую кривую (кривую пара) на этом же графике построить по средним температурам и процентному молярному содержанию пара.

Следующий график построить в координатах состав пара - состав жидкости (рис. 10). Все три графика (с учетом калибровочного графика рис. 11) желательно чертить на одном листе миллиметровой бумаги, один под другим, сохраняя ось состава в одном и том же масштабе.

Проанализировать и описать полученные диаграммы. Определить наличие или отсутствие азеотропной точки. Сделать выводы по работе.

Методика определения показателя преломления

Показатели преломления жидкостей можно определить с помощью рефрактометра Аббе. Данный рефрактометр предназначен для измерения показателей преломления жидкостей в пределах от 1,3 до 1,7. Принцип работы основан на определении угла полного внутреннего отражения.

Главной частью прибора являются две прямоугольные призмы, сложенные диагональными плоскостями, между которыми помещается небольшое количество жидкости (1-2 капли).

Перед началом работы поверхности обеих призм осторожно протирают мягкой тряпочкой или фильтровальной бумагой, не нажимая, чтобы не повредить полированную поверхность измерительной призмы. На поверхность одной из призм наносят 1-2 капли исследуемой жидкости. Плоскости призм прижимаются друг к другу, и жидкость растекается между ними тонким слоем (0,1-0,2 мм).

Грань одной из призм освещается рассеянным светом, отраженным от зеркала. Лучи света проходят через призму, слой жидкости, вторую призму и, выходя наружу, попадают в зрительную трубу.

Поворачивая призмы относительно источника света, можно добиться такого их положения, что часть лучей, вошедших в первую призму, испытывает полное внутреннее отражение на границе раздела призма - слой жидкости и вследствие этого не попадает ни во вторую призму, ни в зрительную трубу. Другая часть лучей, падающих на границу раздела призма - слой жидкости под углами, меньшими предельного, попадает в зрительную трубу, в результате чего одна часть поля зрения окажется неосвещенной, другая - освещенной.

Призмы поворачивают с помощью правого винта до тех пор, пока не появится четкая граница раздела света и тени. Поворачивая левый винт рефрактометра нужно совместить полученную границу с находящимся в поле окуляра крестом нитей. Тогда с помощью связанного с призмами указателя, расположенного на неподвижной шкале рефрактометра, отсчитывают показатель преломления с точностью до четвертого знака после запятой. Показатели преломления, полученные для чистых компонентов, следует сравнить со справочными данными, которые приведены в табл. 16.

По окончании измерения поверхности призм протирают, как было описано выше, и оставляют призмы раскрытыми на 2-3 мин для просушки.

Примечание. Если поле зрения рефрактометра остается темным при всех положениях, то это указывает на плохое заполнение жидкостью пространства между призмами.

Таблица 16

Физико-химические свойства веществ

№ п/п	Вещество (ж)	Молекулярный вес г/моль	Температура кипения °С	Показатель преломления	Плотность г/см ³	Теплота испарения кДж/моль
1	Толуол C ₇ H ₈	92.14	110.5	1.4969	0,8670	37,99
2	Ацетон C ₃ H ₆ O	58.08	56.2	1.3591	0,7905	30,54
3	Этиловый спирт C ₂ H ₅ O	46.07	78.4	1.3611	0,7893	42,18
4	Изопропиловый спирт C ₃ H ₈ O	60.09	82.4	1.3776	0,7851	46,11
5	1,2-дихлорэтан C ₂ H ₄ Cl ₂	98.97	83.5	1.4448	1,257	31,45
6	Тетрахлорметан CCl ₄	153.82	76.8	1.4603	1,5940	32,42

7	Трихлорметан CHCl_3	119.37	61.3	1.4456	1,4890	30,96
8	Вода H_2O	18.02	100.0	1.3330	0,9982	44,02

Контрольные вопросы

1. Какая смесь называется летучей?
2. Сформулируйте и объясните законы Коновалова.
3. Что такое азеотропная смесь? Что такое перегонка?
4. Какие смеси можно разделять с помощью перегонки?
5. Какие параметры нужно знать при проведении перегонки?
6. Какие правила нужно соблюдать при работе с летучими смесями?
7. Опишите лабораторную установку для проведения перегонки.

Назовите этапы проведения лабораторной работы.

8. Объясните, как определяется показатель преломления на рефрактометре Аббе?

9. Объясните, для чего необходим калибровочный график и как он используется в ходе выполнения работы?

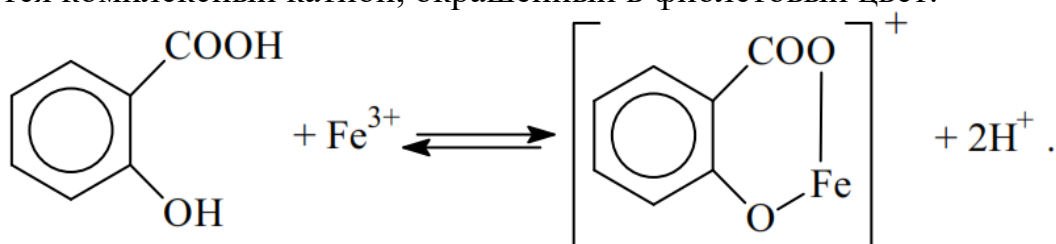
10. Каким образом по полученным экспериментальным данным определить наличие или отсутствие азеотропной точки для исследуемой смеси?

Лабораторная работа № 6

Основы статической термодинамики и молекулярной кинетики

Цель работы: изучение гомогенного химического равновесия в растворе, расчёт констант равновесия, определение термодинамических величин химической реакции.

Теоретическое обоснование работы. В данной работе химическое равновесие изучается на примере реакции трёхвалентного железа с салициловой кислотой. Эта реакция протекает в кислых средах (при pH 2–2,5), в результате образуется комплексный катион, окрашенный в фиолетовый цвет:



Данный комплекс доминирует в кислой среде, поэтому в раствор необходимо дополнительно ввести определённое избыточное количество ионов водорода. При этом полученное значение концентрации H^+ может быть принято за её равновесное значение.

Определение концентрации окрашенного вещества в растворе может проводиться фотокolorиметрически по измерению значения оптической плотности раствора. Для этого необходимо предварительно построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации комплексного иона.

Оборудование и реактивы

1. Колбы мерные ёмкостью 50 мл.
2. Колбы конические ёмкостью 50 мл.
3. Фотокolorиметр или спектрофотометр с набором кювет.
4. Вода дистиллированная.
5. HCl, 0,005 М раствор.
6. FeCl₃, 10⁻³ М раствор в 0,005 М растворе HCl.
7. Салициловая кислота, 0,01 М раствор.

Порядок выполнения работы

1. Для построения градуировочного графика приготовить смеси, содержащие одинаковое количество салициловой кислоты, взятой в большом избытке, и различное количество ионов Fe³⁺. Для этого в мерные колбы объёмом 50 мл внести указанные в табл. 17 объёмы 0,01 М раствора салициловой кислоты, 10⁻³ М раствора FeCl₃ в 0,005 М растворе HCl и довести до метки 0,005 М раствором HCl.

Приготовление растворов для градуировочного графика

Объём реагентов	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
$V(\text{FeCl}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$	2	4	6	8	10
$V(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, 0,01 \text{ М}), \text{ мл}$	10	10	10	10	10

2. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 10 мин. 3. Произвести выбор ширины кюветы и длины волны светового потока для последующих измерений. Для этого измерить значения оптической плотности раствора № 3 относительно дистиллированной воды при *всех* длинах волн и используя *все* кюветы из набора. Для дальнейшей работы выбрать такую ширину кюветы и длину волны, чтобы измеренное при них значение оптической плотности находилось в пределах 0,4–0,5. Если этому критерию удовлетворяют несколько вариантов, выбрать из них один по указанию преподавателя.

4. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ширине кюветы и длине волны светового потока.

5. Приготовить 10^{-3} М раствор салициловой кислоты в 0,0005 М растворе HCl . Для этого взять 5 мл 0,01 М раствора салициловой кислоты, поместить в мерную колбу на 50 мл и довести до метки 0,005 М раствором HCl .

6. В конических колбах объёмом 50 мл приготовить ряд растворов, имеющих одинаковый порядок концентраций хлорида железа (III) и салициловой кислоты. Для этого внести в колбы указанные в табл. 5.2 объёмы 10^{-3} М растворов салициловой кислоты и FeCl_3 в 0,005 М растворе HCl .

Приготовление растворов для изучения равновесия

Объём реагентов	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
$V(\text{FeCl}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$	2	6	10	14	18
$V(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$	18	14	10	6	2

7. Приготовленные растворы термостатировать при температуре окружающей среды в течение 10 мин, периодически перемешивая.

8. Измерить оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ранее ширине кюветы и длине волны светового потока.

Обработка результатов эксперимента

1. Построить градуировочный график — зависимость оптической плотности растворов первой серии опытов от концентрации комплексного иона,

которую принять равной концентрации введенного в раствор хлорида железа (III) с учётом разбавления. Полученные результаты занести в табл. 19.

Таблица 19

Построение градуировочного графика

Измеренные и вычисленные величины	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
$C ([C_7H_4O_3Fe]^+)$, моль/л					
A					

2. Провести аппроксимацию измеренной зависимости $A = f(C)$ по методу наименьших квадратов.

3. Используя полученное уравнение регрессии, определить равновесные концентрации комплексного иона $[C_7H_4O_3Fe]^+$ во всех растворах второй серии опытов.

4. Рассчитать равновесные концентрации остальных участников реакции. Расчёты вести на основании закона эквивалентов и уравнений материального баланса.

5. Рассчитать по закону действия масс константу равновесия K_c для каждого опыта.

6. Результаты вычислений занести в табл. 20.

Таблица 20

Определение константы равновесия реакции

Измеренные и вычисленные величины	Номер опыта				
	1	2	3	4	5
A					
$c ([C_7H_4O_3Fe]^+)$, моль/л					
$c (H^+)$, моль/л					
$c (Fe^{3+})$, моль/л					
$c (C_7H_6O_3)$, моль/л					
K_c					

7. Провести статистическую обработку результатов вычисления константы равновесия реакции.

8. По уравнению изотермы химической реакции вычислить величину стандартной энергии Гиббса исследуемой реакции при температуре проведения опыта.

9. Сформулировать выводы.

Контрольные вопросы

1. Определение активностей и коэффициентов активности по данным о химическом равновесии.

2. Общая характеристика химического равновесия. Химическая переменная. Закон Действующих масс.
3. Химическое равновесие в газах. Константы равновесия K_p , K_x и K_f . Их выражение через степень превращения и равновесное давление (летучесть) в реакционной системе.
4. Применение закона действующих масс. Расчёт выхода продукта реакции. Расчёт степени диссоциации.
5. Гомогенное равновесие в конденсированных растворах. Константы равновесия K_c и K_a . Связь между видами констант равновесия.
6. Уравнение изотермы химической реакции, его вывод и анализ.
7. Влияние температуры на константу равновесия. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа.
8. Принцип смещения равновесия Ле-Шателье-Брауна, его обоснование.
9. Влияние внешних параметров на состав равновесной системы. Методы смещения равновесия.
10. Стандартные потенциалы химических реакций. Метод комбинирования равновесий.
11. Расчёт констант равновесия химических реакций по термохимическим данным. Тепловой закон Нернста.
12. Расчёт констант равновесия химических реакций методом Тёмкина-Шварцмана.
13. Расчёт констант равновесия химических реакций с помощью приведённой энергии Гиббса.

Контрольные вопросы

1. Адсорбция на жидкой поверхности. Изотерма адсорбции Гиббса.
2. Адсорбция на твёрдой поверхности. Количественные характеристики адсорбции.
3. Изобара, изопикна и изотерма адсорбции. Общий вид и качественное описание изотермы адсорбции.
4. Зависимость адсорбируемости от температуры.
5. Изотермы адсорбции Генри и Фрейндлиха. Параметры изотермы адсорбции Фрейндлиха, их физический смысл, предельные значения и методы определения.
6. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Параметры уравнения, их физический смысл, предельные значения и методы определения.
7. Полимолекулярная адсорбция. Вывод и анализ уравнения изотермы адсорбции Брунауэра - Эммета = Теллера (БЭТ).

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

для обучающихся по организации и проведению самостоятельной работы
по дисциплине «Физическая химия»
для студентов направления подготовки
04.03.01 Химия

Направленность (профиль):
Неорганическая и аналитическая химия

Ставрополь
2026

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Цель преподавания курса «Физическая химия» состоит в формировании знаний о взаимосвязи физических и химических процессов. Известно, физические явления сопровождают химические реакции (примеры - выделение тепла в реакциях горения, хемилюминесценция, разделение зарядов в реакциях в гальванических элементах, изменение объема при образовании газообразных продуктов). Кроме того, физические явления непосредственно изменяют скорости химических реакций (например, повышение температуры увеличивает скорость любой реакции, свет инициирует фотохимические реакции, а разность потенциалов - реакции электролиза). Данный курс формирует у студентов фундаментальный подход к анализу химических и более сложных - биохимических процессов.

В результате освоения дисциплины студент должен получить представления о взаимосвязи физических и химических процессов. При этом необходимо ориентироваться в основных разделах физической химии - химической термодинамике, химической кинетике, электрохимии, фотохимии, учении о газах, растворах, химических и фазовых равновесиях, катализе, коллоидной химии.

Основная цель настоящего пособия - помочь студентам в самостоятельном освоении курса «Физическая химия», сориентировать в основных понятиях и проблемах курса, помочь освоить приемы и способы решения конкретных задач из различных областей физической химии, сформировать умение выделить конкретное физико-химическое содержание в прикладных задачах будущей деятельности.

Данные методические указания включают содержание лекционного курса, рекомендации по самостоятельному изучению теоретического материала, вопросы и задачи для самостоятельного промежуточного контроля, вопросы для итогового зачетного контроля, списки основной и дополнительной литературы.

Целью самостоятельных работ является углубление знаний по физической химии, освоение практических навыков для решения задач по изучаемой

тематике, получение возможности наилучшей ориентации в области физической
химии и смежных науках.

1. СТРУКТУРА САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Самостоятельная работа студентов по дисциплине «Физическая химия» предусматривается объемом 99 ч и организуется в соответствии с используемыми в учебном процессе формами учебных занятий.

Основные цели самостоятельной работы - формирование у студентов навыков к самостоятельному творчеству труду, умения решать профессиональные задачи с использованием всего арсенала современных средств, потребности к непрерывному самообразованию и совершенствованию своих знаний, приобретение опыта планирования и организации рабочего времени и расширение кругозора.

Самостоятельная работа по дисциплине «Физическая химия» включает:

- самостоятельное изучение теоретического материала с использованием рекомендуемой литературы;
- решение задач;
- самотестирование.

Самостоятельное изучение теоретического материала выполняется с целью тщательного изучения лекционного материала и тем, которые не изложены в лекционном курсе, но предусмотрены рабочей программой дисциплины. Для этого планируется время из расчета 0,5 ч самостоятельной работы на 1 ч лекционного материала и 0,5 ч на изучение материала, не изложенного преподавателем в аудитории.

МЕТОДИКА РЕАЛИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО КУРСА

При самостоятельном изучении теоретического курса студентам необходимо:

1) самостоятельно изучить темы теоретического курса в соответствии учебной программой дисциплины с использованием всех компонентов учебно-методического комплекса дисциплины «Физическая химия», в том числе и презентационные материалы;

2) подготовить устные ответы на контрольные вопросы.

При этом помимо основной литературы желательно пользоваться дополнительной литературой и новыми литературными источниками (периодические издания), а также возможностями библиотеки СКФУ.

Самостоятельная работа выполняется студентами на основе учебно-методических материалов дисциплины, приведенных в библиографическом списке настоящего пособия.

Расширенный список вопросов и задач темам для самоконтроля при изучении теоретического курса

Тема 1. Основы химической термодинамики

1.1. Понятия и определения

1. Что такое термодинамическая система?
2. Привести классификацию термодинамических систем
3. Что такое термодинамические параметры? Какие параметры являются интенсивными, а какие экстенсивными?
4. Что такое термодинамическая система?
5. Дать определение равновесного состояния.
6. Что такое уравнение состояния?

1.2. Идеальные газы

1. Какие газы называются идеальными?
2. В каких условиях поведение реальных газов описывается уравнением состояния идеальных газов?
3. Почему уравнение Клапейрона - Менделеева является универсальным?

4. Какова величина и размерность универсальной газовой постоянной?
5. Почему уравнение Ван-дер-Ваальса не является универсальным? Каков физический смысл параметров a и b в этом уравнении?

1.3. Внутренняя энергия, теплота, работа. Первый закон термодинамики

1. Что такое внутренняя энергия?
2. Что такое работа?
3. Чему равна работа расширения идеального газа?
4. Что такое теплота?
5. Что такое функция состояния?
6. Почему в уравнении 1-го закона термодинамики используется дифференциал внутренней энергии и приращение теплоты?
7. Что такое энтальпия?
8. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *изобарных* условиях?
9. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *изохорных* условиях?
10. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *изотермических* условиях?
11. Какой вид имеет первый закон термодинамики в *адиабатических* условиях?
12. Приведите примеры превращения химической энергии в механическую, электрическую, световую.
13. В изобарном или изохорном процессе затрачивается больше тепла при нагревании системы?
14. Что такое теплоемкость? Удельная теплоемкость?
15. Как изменяется внутренняя энергия вещества с ростом температуры?
16. Как изменяется энтальпия вещества с ростом температуры?
17. Молотком с одинаковой силой ударили по свинцовому и стальному кубикам одинаковой массы. Какой из кубиков нагреется сильнее?
18. Сколько тепла потребуется для нагревания 100 г золота от 298 до 500 К?
19. Как рассчитать тепло, необходимое для нагрева 4 г гелия от 20 до 50 °С: а) при постоянном давлении; б) при постоянном объеме?
20. Сколько угля потребуется для нагревания 5 л воды от комнатной температуры до кипения?

1.4. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса

1. Что такое тепловой эффект химической реакции?

2. Какой знак имеет величина теплового эффекта в эндотермической реакции?
3. В каких случаях изменение энтальпии в ходе реакции является тепловым эффектом этой реакции?
4. В каких случаях изменение внутренней энергии в ходе реакции является тепловым эффектом этой реакции?
5. В каких условиях справедлив закон Гесса?
6. Что такое стандартный тепловой эффект реакции?
7. Что такое теплота (энтальпия) образования вещества?
8. Что такое простое вещество?
9. Чему равны теплоты образования простых веществ?
10. Как рассчитать стандартный тепловой эффект химической реакции, если известны стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов?
11. Что такое теплота (энтальпия) сгорания вещества?
12. Что такое высший оксид?
13. Чему равны теплоты сгорания высших оксидов?
14. Как рассчитать тепловой эффект химической реакции, если известны теплоты сгорания исходных веществ и продуктов?
15. Можно ли вывести организмы, которые будут использовать для питания только воздух и воду? Предполагается, что питание требуется только для получения энергии. Какие вещества реально используются организмами для получения энергии? В чем их преимущества?

16. Известны стандартные тепловые эффекты двух реакций ΔH_0 1 2

и ΔH_0 :1) $C(\text{графит}) + O_2 = CO_2 \Delta H_01 = -94\,052 \text{ кал};$

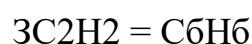
2) $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 \Delta H_02 = -67\,640 \text{ кал.}$

Найти ΔH_0 для следующих реакций:

3) $C(\text{графит}) + \frac{1}{2} O_2 = CO \Delta H_{03} = ?$ _____

4) $C(\text{графит}) + CO_2 = 2CO \Delta H_{0д} = ?$

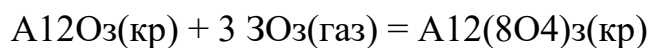
17. Вычислить тепловой эффект реакции



если энтальпии сгорания равны ацетилена ΔH_a и бензола ΔH_b , соответственно, равны - 1 298,3 кДж/моль и -3 264,2 кДж/моль.

18. Найти стандартный тепловой эффект ΔH_0 реакции получения кристалличе-

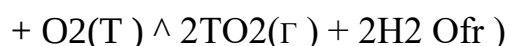
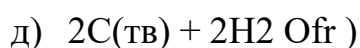
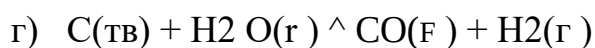
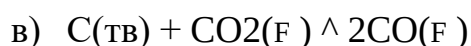
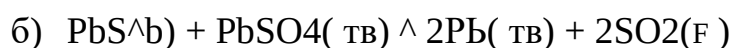
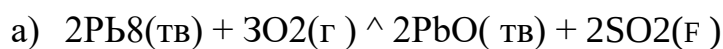
ского $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25°C из кристаллического Al_2O_3 и газообразного SO_3 :



если стандартные энтропии образования веществ, участвующих в данной реакции, составляют: $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1\,674,0 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{обр}}(\text{SO}_3) = -395,4 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = -3\,439,3 \text{ кДж/моль}$.

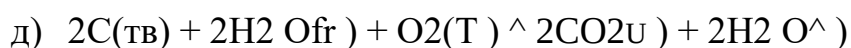
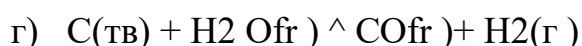
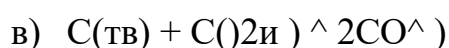
19. Теплота полного сгорания глюкозы составляет $2\,538,6 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте теплоту образования глюкозы, если известны теплоты образования CO_2 ($-393,5 \text{ кДж/моль}$) и H_2O ($-241,8 \text{ кДж/моль}$).

20. Рассчитать стандартные тепловые эффекты следующих реакций, пользуясь термодинамическими таблицами:



1.5. Уравнение Кирхгофа

1. Найдите уравнения зависимости теплового эффекта реакции от температуры:



1.6. Второй закон термодинамики

1. Рассчитайте стандартное изменение энтропии в химических реакциях (а)-(д).

2. Рассчитайте изменение энтропии в химических реакциях (а)-(д) при повышенных температурах.

3. В чем состоят принципиальные различия 1-го и 2-го законов термодинамики?

4. Чем отличается «вечный» двигатель второго рода от «вечного» двигателя первого рода?

5. Что такое самопроизвольный процесс? Несамостоятельный процесс? Приведите примеры.

6. Что такое наиболее вероятное состояние системы?
7. Что такое энтропия?
8. Как изменяется энтропия изолированной системы, если в системе происходит самопроизвольный процесс?

1.7. Третий закон термодинамики

1. Сравните энтропии одного и того же вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях при постоянной температуре. В каком состоянии энтропия больше? Объясните.
2. Как можно объяснить рост энтропии системы при повышении температуры?
3. Что такое абсолютная энтропия?

1.8. Термодинамические потенциалы

1. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса в химических реакциях (а)-(д) двумя способами.
2. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в химических реакциях (а)-(д) при повышенных температурах.
3. Какое основное условие самопроизвольности процесса?
4. Что такое максимальная полезная работа?
5. Какие условия определяют возможность процесса при $p, T = \text{const}$?
При $V, T = \text{const}$? При $S' = \text{const}$?
6. Какое условие необходимо для системы, находящейся в равновесии?
7. Что такое характеристические функции?
8. Экстремальными или интенсивными параметрами являются термодинамические потенциалы? Докажите.
9. Как влияет повышение температуры на ΔG , ΔF , ΔH процессов?
10. Выведите уравнение, связывающие ΔG и ΔF . В чем разница между ними?

11. При каких условиях $kG = kF$? $kH = kU$? $kG = \kappa H$? $kG = kF = 0$?
12. Для некоторых соединений $kGo > 0$. Что можно сказать об устойчивости этих соединений? Как их можно получить?
13. Всегда ли устойчивы при нормальных условиях соединения, для которых $kGo < 0$?
14. Определите условия возможности протекания экзотермической и эндотермической реакций.
15. Разберитесь с позиции термодинамики процесс растворения соли в воде.
16. В каких случаях изменение энтальпии может служить критерием возможности процесса?
17. В каких случаях изменение энтропии определяет направление процесса?
18. Как изменяется влияние энтропийного фактора при повышении температуры?
19. Как можно рассчитать kGo процесса?
20. При каких условиях kGo определяет направление процесса?
21. Что такое химический потенциал?
22. Определите понятия: активность, фугитивность, коэффициент активности.
23. По термодинамическим характеристикам белого и серого олова определите, какая форма устойчива при нормальных условиях. При какой температуре эти формы находятся в равновесии?
24. Возможны ли при нормальных условиях реакции: $N + 3H_2O \rightleftharpoons 2NH_3 + 3O$
- a) $2H_2(g) + 2O(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$ б) $2N_2(g) + 5O_2(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons 4HNO_3(l)$
25. Возможны ли при нормальных условиях процессы:
 - a) $C(гр) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

температуры тройной точки?

Термодинамика растворов и химическое равновесие

1. Что такое химическое равновесие? Дать определение этого термина, исходя из термодинамических представлений и скоростей химических реакций в системе.
2. Что такое смещение химического равновесия?
3. Какая разница между истинным равновесием и «замороженным» состоянием? Как доказать истинность равновесия?
4. В чем заключается разница между K_p и K_c ? Как связаны эти величины? В каких случаях $K_p = K_c$?
5. Написать уравнения K_p для реакций: $\text{SO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 / K_1$
 - а) $2\text{SO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) / K_2$
 - б) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г}) / K_3$
 - в) $2\text{SO}_3(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) / K_4$Найти соотношения между K_1 , K_2 , K_3 .
6. Сформулировать принцип Ле-Шателье.
7. Как изменяется химическое равновесие в системе при повышении температуры. Покажите это на основе принципа Ле-Шателье и уравнения Вант-Гоффа.
8. Как зависит константа равновесия от температуры?
9. В сосуде смешали 3 л H_2 и 2 л F_2 при давлении 1 атм. Какое давление установится в сосуде после протекания реакции и установления начальной температуры?
10. В системе протекает реакция $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons 3\text{C}$. Если смешать по 2 моля А и В, то к моменту равновесия прореагирует 0,5 моля А. Найдите константу равновесия.
11. При некоторой температуре в смеси 1 моля H_2 и 1 моля I_2 в 1 л после протекания реакции содержится 1,6 моля HI . Рассчитайте состав

смеси, образующейся при этой температуре, если смешаны (2 моля H_2 и 3 моля I_2) 2 моля H_2 , 2 моля I_2 , 2 моля HI ?

12. Рассчитайте равновесные концентрации в системе $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$ $K_c = 2$, если смешаны по 3 моля веществ А, В и С.

Термодинамика растворов

1. Дайте определение разных способов выражения концентрации растворов: молярности, моляльности, мольной доли, массовой доли.
2. Выразите концентрации приведенных ниже водных растворов всеми способами, известными вам. В скобках приведена плотность растворов, г/см³:
 - а) 6 М раствор HCl (1,10)
 - б) 2,2 М раствор NaOH (1,25)
 - в) 90 % раствор H_2SO_4 (1,82)
 - г) 47 % раствор $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0,92)
3. Сколько грамм KOH необходимо для приготовления 3 л 20 %-го раствора (плотность раствора - 1,18 г/см³). Рассчитайте моляльность и молярность этого раствора и мольную долю воды в нем.
4. Что такое идеальный раствор? Какие вещества могут образовывать растворы, близкие к идеальным?
5. Сформулируйте первый закон Рауля. Чем объясняются отклонения от него в реальных растворах?
6. Что такое азеотропная смесь? Как ее разделить?
7. Что такое парциальные мольные величины? Как их рассчитать?
8. Что такое коэффициент активности?
9. Под колпаком находится стакан с холодным сладким чаем и стакан с водой.
Какой процесс будет происходить? Когда он остановится?

10. Чистоту органических веществ нередко оценивают по температуре плавления и температуре кипения. Что вы думаете о правильности таких оценок?

11. Какой чай в стакане быстрее остынет, сладкий или несладкий?

12. Что такое осмос? Осмотическое давление? Где встречается и используется явление осмоса дома? В биологических явлениях?

13. Какую информацию можно получить из криоскопических измерений?

14. Найти давление паров воды над раствором 30 г сахара в 200 г H_2O при $100\text{ }^{\circ}C$. При какой температуре закипит раствор?

15. Почему лед весной становится рыхлым? Почему замороженное мясо перед оттаиванием теряет твердость?

16. Водный раствор некоторого нелетучего вещества замерзает при $-1\text{ }^{\circ}C$. При какой температуре он будет кипеть? Какое давление пара будет над ним при $100\text{ }^{\circ}C$?

17. Найти молекулярный вес растворенного вещества, если водный раствор 1 г вещества в 50 мл воды замерзает при температуре $-0,015\text{ }^{\circ}C$.

18. В виде каких частиц находится йод в растворе в нитробензоле, если раствор

0,1482 г йода в 22,4051 г нитробензола замерзает при $5,39\text{ }^{\circ}C$. Чистый нитробензол замерзает при $5,82\text{ }^{\circ}C$. Криоскопическая константа нитробензола - 8,1

К-кг/моль.

19. Для раствора 0,8 г белка в 150 мл воды в осмометре обнаружено при $25\text{ }^{\circ}C$ повышение уровня раствора на 248 мм. Вычислите молекулярный вес белка. При какой температуре этот раствор будет замерзать? Кипеть?

20. Рассчитайте ΔG^0 процесса диссоциации уксусной кислоты из константы диссоциации. Что можно сказать о самопроизвольности процесса диссоциации?
21. Что такое изотонический коэффициент? В каких пределах может меняться изотонический коэффициент в растворе?
22. Что такое кажущаяся степень диссоциации сильного электролита в растворе?
23. Имеются растворы уксусной кислоты и ацетата натрия одинаковой концентрации. Какой раствор замерзнет при более низкой температуре? Какой раствор закипит при более высокой температуре?
24. Раствор тростникового сахара концентрацией 0,8718 М при $T = 291$ К изотоничен с раствором HCl концентрацией 0,5М. Рассчитайте изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации в растворе HCl . Что является причиной неточности расчета?

Электрохимические процессы

Определите направление процессов в таких системах $/A = 1/$: а) KMnO_4 , K_2MnO_4 , KCl , Cl_2 ; б) KMnO_4 , MnCl_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Cl_2 ; в) Fe^{+3} , Fe^{+2} , NO_3^- , NO_2^- ; г) CrO_4^{2-} , Cr^{+3} , Cl^- , Cl_2 .

Кинетика химических реакций

1. Что такое порядок химической реакции? Какие вы знаете способы определения?
2. Как найти константу скорости химической реакции?
3. Почему порядок химической реакции отличается от стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции?
4. Что такое последовательные реакции? Как оценить скорость реакции, которая проходит в несколько этапов?
5. Что такое цепные реакции?

6. В некоторых случаях скорость реакции зависит от объема реакционной смеси. Как это можно объяснить?
7. Период полураспада трития - около 12 лет. Рассчитайте время, необходимое для распада 90 % трития, 99 % трития. Сколько трития распадется через 120 лет?
8. При повышении температуры на 30 К скорость реакции выросла в 8 раз. Рассчитайте температурный коэффициент реакции и энергию активации при 300 К.
9. Рассчитайте энергии активации реакций, если их температурные коэффициенты при 300 К равны 0,5; 1; 2; 4.
10. Константы скорости некоторой реакции при 273 и 373 К равны, соответственно, 3,4 и 27,6. Найдите значение константы скорости этой реакции при 298 К.
11. Рассмотрите с позиции химической кинетики процессы разжигания и горения костра:
 - а) Почему для разжигания костра используют тонкие веточки или бересту?
 - б) Почему ветер гасит горящую спичку, но раздувает костер?
 - в) Почему плохо горит костер из сырых дров?

**Вопросы для самоконтроля по темам,
выносимым на самостоятельное изучение**

1. Что такое волновая функция?
2. Какой пространственный вид имеют орбитали атомов?
3. Что такое квантовые числа? Дать определения.
4. Каков механизм образования молекулярных орбиталей из атомных? Что такое связывающие и разрыхляющие орбитали?
5. В чем заключается периодичность свойств атомов?
6. Что такое люминесценция, флуоресценция, фосфоресценция,

фотолюминесценция, хемилюминесценция, биолюминесценция?

7. Что такое электронная структура молекул?

8. Какие виды молекулярных орбиталей существуют? Какие электронные переходы и возбужденные состояния они могут формировать?

9. На какие классы можно разбить молекулы по орбитальному признаку?

10. Что такое мультиплетность?

11. Какие электронные переходы молекул являются разрешенными? Запрещенными? Проиллюстрировать на примере молекул класса оли.

12. Каков основной принцип классификации молекул по спектральнолюминесцентным свойствам?

13. Что такое синглет-триплетное расщепление? Внутренняя конверсия? Интеркомбинационная конверсия?

14. Каковы времена жизни и константы переходов разрешенных переходов? Запрещенных переходов? Привести эмпирическое правило ЭльСэда.

15. Охарактеризовать систематику молекул по спектрально-люминесцентным свойствам и ее применение.

16. Какие физические механизмы тушения люминесценции в растворах вы знаете? Что такое абсорбция света?

17. Объясните сходство и различие хемилюминесценции и биолюминесценции.

18. Описать фазовые диаграммы двухкомпонентных систем с ограниченной растворимостью компонентов и с полным отсутствием растворимости, конгруентно и инконгруентно плавящимся соединением.

19. Каков закон распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей?

20. Каковы условия самопроизвольности в окислительно-восстановительных процессах?

21. Что такое угол смачивания?

22. Какие классификации коллоидных систем вы знаете?

Основные принципы изучения курса «Физическая химия» с помощью учебно-методического комплекса заключаются в следующем:

Вопросы для самоконтроля по темам, выносимым на самостоятельное изучение

Тема. «Электрохимия»

Самостоятельное изучение вопросов - письменный отчет

- 1) Электролиз.
- 2) Следствия законов Фарадея

Тема. «Электрохимическая коррозия металлов»

Самостоятельное изучение вопросов - письменный отчет

- 1) Ингибиторы.
- 2) Классификация.
- 3) Свойства ингибиторов.
- 4) Области применения.
- 5) Получение.

Тема. «Диффузионные процессы. Законы Фика»

Самостоятельное изучение вопросов - письменный отчет

- 1) Методы исследования диффузии.

- изучается теоретический материал курса с использованием электронного учебника и, при необходимости, рекомендуемая литература;

- для выявления пробелов в знаниях после изучения каждой теоретической главы используется система тестов, которые разработаны для каждой главы курса и позволяют оценить степень усвоения теоретического материала.

Изучение теоретического материала проводится по лекциям, представленным, в том числе, и в электронном виде как гипертекстовый ресурс, а также в виде демонстрационных презентаций соответствующих глав и тем курса. Использование последних настоятельно рекомендуется при самостоятельном изучении теоретических основ физической химии в качестве иллюстрационного материала, т.к. слайд-лекции (презентации) содержат, как правило, учебный материал в более разнообразных формах: текст, графика (фото, рисунки, диаграммы и др.).

При изучении теоретического материала рекомендуется строго придерживаться календарного плана. Лекционный материал по той или иной теме изучается в том числе и самостоятельно до прохождения тестов. После прочтения лекции рекомендуется самостоятельно воспроизвести ее содержание в виде конспекта с необходимыми схемами, основными определениями и выводами формул. После каждой темы необходимо проверить полученные знания с помощью тестовой программы. В ходе выполнения тестовых заданий студент легко сможет понять, какой из изученных параграфов требует дополнительной проработки.

В конце семестра на консультациях основное внимание будет уделяться изучению наиболее сложных вопросов физической химии и теоретическому обоснованию основных законов и явлений. Поэтому приходить на эти занятия следует подготовленным, обязательно изучив материал лекций прошедшего семестра.

МЕТОДИКА ДРУГИХ ВИДОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

В учебной программе дисциплины запланировано решение задач. Самостоятельное решение задач по темам курса «Физическая химия» является необходимым, т.к. практическое использование законов физической химии обеспечивает лучшее усвоение предмета и позволяет ориентироваться при практическом применении законов физической химии. Решение задач и упражнений в курсе - это один из важных компонентов учебного процесса, который позволяет выработать навыки использования теоретических знаний в практических целях и закреплять их. В ходе выполнения данного вида самостоятельной работы студент усилит свои профессиональные компетенции в понимании основ дисциплины.

Ниже приведены задачи, которые рекомендуются для закрепления пройденных разделов в качестве самостоятельной работы, в этой же таблице приведены объемы в зачетных единицах и часах на каждую тему. Таблица завершается списком рекомендуемых задачников. При решении задач необходимо использовать материал учебного пособия, а также руководствоваться методическими указаниями к семинарским занятиям и презентациями.

Задачи и упражнения составлены для тем и приведены в фонде оценочных средств. Задания выдаются преподавателем в после изучения каждого модуля. При подготовке к промежуточной аттестации можно руководствоваться вопросами, приведенными ниже.

Вопросы к экзамену:

1. Возникновение, развитие и современное состояние физической химии. Термодинамическая система.

2. Классификация термодинамических систем. Термодинамические параметры.
3. Уравнения состояния: Клапейрона - Менделеева, Ван-дер-Ваальса.
4. Внутренняя энергия. Теплота, работа как формы передачи энергии.
5. Первый закон термодинамики и следствия, из него вытекающие.
6. Энтальпия.
7. Закон Гесса. Стандартные тепловые эффекты.
8. Теплоты образования и теплоты сгорания химических веществ. Следствия из закона Гесса.
9. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Теплоемкость. Уравнение Кирхгофа.
10. Второе начало термодинамики. Понятие об энтропии. Математическая запись 2-го закона термодинамики.
11. Изменение энтропии как критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.
12. Постулат Планка. Вычисление абсолютного значения энтропии.
13. Изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы.
14. Изменение энергии Гиббса при химических реакциях.
15. Изменение термодинамических функций при изменении масс компонентов. Химический потенциал. Условия равновесия и самопроизвольности в химических реакциях.
16. Химическое равновесие. Закон действия масс.
17. Константы равновесия. Равновесия в идеальных и реальных системах.
18. Изотерма химической реакции.
19. Зависимость константы равновесия от температуры (изобара и изохора химической реакции).

20. Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса.
21. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Фазовая диаграмма воды.
22. Представления о фазовом равновесии в двухкомпонентных системах.
23. Термодинамика систем жидкий раствор - пар. Законы Коновалова. Ректификация.
24. Ограниченная растворимость жидкостей. Экстракция.
25. Растворы неэлектролитов. Идеальные и неидеальные растворы.
26. Понижение давления насыщенного пара растворителя. Закон Рауля. Отклонения от закона Рауля.
27. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Коэффициент распределения. Экстракция.
28. Осмос. Осмотическое давление. Биологическое значение осмоса.
29. Понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов.
30. Повышение температуры кипения разбавленных растворов.
31. Коллигативные свойства растворов.
32. Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Изотонический коэффициент. Коэффициент активности. Ионная сила раствора.
33. Кинетика химических реакций. Скорость химических реакций. Факторы, влияющие на скорость реакций.
34. Зависимость скорости реакции от концентрации. Основной постулат химической кинетики. Порядок и молекулярность реакции.
35. Уравнения односторонних реакций 0-го, 1-го и 2-го порядков.
36. Методы определения константы скорости и порядка реакции.
37. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение

Аррениуса и правило Вант-Гоффа.

38. Энергия активации.

39. Цепные реакции. Роль свободных радикалов в химической кинетике.

40. Механизм действия катализаторов. Ферменты как биокатализаторы. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса.