

ЕВГЕНИЯ ТИМАКОВА, ЕВГЕНИЙ
ТУРЛО, НИКОЛАЙ УВАРОВ

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА**

Е.В. ТИМАКОВА, Е.М. ТУРЛО, Н.Ф. УВАРОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

В.К. Варенцов, д-р техн. наук, профессор

А.И. Апарнев, канд. хим. наук, доцент

Работа подготовлена на кафедре химии и химической технологии
для студентов I-II курсов факультетов ФЭН и МТФ НГТУ
дневной формы обучения

Тимакова Е.В.

Т 41

Физическая химия. Химическая термодинамика: учебное пособие / Е.В. Тимакова, Е.М. Турло, Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – 166 с.

ISBN 978-5-7782-2703-3

В пособие включены краткие теоретические сведения по основным вопросам химической термодинамики: законы термодинамики, термодинамика, термодинамические потенциалы и химическое равновесие, а также приложения химической термодинамики – коллигативные свойства растворов, термодинамическое описание растворов и фазовые равновесия.

В каждом тематическом разделе вначале приводится теоретическое введение, а затем содержание соответствующей лабораторной работы, отражающей применение данного материала. В пособии имеется материал, который может быть полезен при решении задач. В конце каждого раздела для контроля полученных знаний предлагаются теоретические вопросы.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии и биотехнологии».

УДК 541.1(075.8)

ISBN 978-5-7782-2703-3

© Тимакова Е.В., Турло Е.М.,
Уваров Н.Ф., 2015

© Новосибирский государственный
технический университет, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ	6
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	12
1.1. Применение первого начала термодинамики к процессам в идеальных газах	12
1.2. Термохимия. Закон Гесса	16
1.3. Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгофа	21
Лабораторная работа № 1. Определение теплового эффекта образования кристаллогидрата сульфата меди из безводной соли	24
Теоретические вопросы	30
2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	31
2.1. Энтропия	31
2.2. Расчет изменения энтропии для различных процессов. Третий закон термодинамики	33
2.3. Характеристические функции. Вывод уравнений Максвелла. Термодинамические потенциалы	39
2.4. Расчет изменения энергии Гиббса и Гельмгольца для различных процессов	45
2.5. Зависимость термодинамических потенциалов от состава. Химический потенциал	48
Лабораторная работа № 2. Исследование температурной зависимости термодинамических функций на примере реакции нейтрализации	50
Теоретические вопросы	56
3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	57
3.1. Закон действующих масс	57
3.2. Уравнение изотермы химической реакции	61
3.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры	63
3.4. Способы интегрирования уравнения изобары	64
3.4.1. Расчет константы равновесия по второму закону термодинамики	64
3.4.2. Расчеты константы равновесия по третьему закону термодинамики	65
3.5. Принцип смещения равновесия Ле Шателье–Брауна	67

Лабораторная работа № 3. Термодинамика химического равновесия процессов комплексообразования	69
Теоретические вопросы	77
4. РАСТВОРЫ	78
4.1. Способы выражения состава раствора.....	78
4.2. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями	80
4.2.1. Закон распределения.....	80
4.2.2. Экстракция	85
Лабораторная работа № 4. Определение коэффициента распределения	88
4.3. Коллигативные свойства растворов	91
Лабораторная работа № 5. Криоскопия	95
Теоретические вопросы.....	100
5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ.....	101
5.1. Парциальные мольные величины	101
5.2. Особенности парциальных величин.....	103
5.3. Функции смешения	104
Лабораторная работа № 6. Определение парциальных мольных величин	106
Теоретические вопросы	112
6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	113
6.1. Основные определения. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса	113
6.2. Фазовые переходы. Сосуществование фаз	116
6.3. Фазовые диаграммы. Принципы анализа фазовых диаграмм	118
6.4. Расчет фазовых равновесий в однокомпонентной системе	119
6.5. Применение правила фаз Гиббса к однокомпонентным системам	122
Лабораторная работа № 7. Определение теплоты испарения жидкости	124
Теоретические вопросы	129
7. РАВНОВЕСИЯ «ЖИДКОСТЬ – ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	130
7.1. Диаграмма состояния двух абсолютно несмешивающихся жидкостей	130

7.2. Диаграмма состояния двух жидкостей с неограниченной растворимостью друг в друге	132
7.2.1. Идеальные растворы	132
7.2.2. Выделение из раствора чистых компонентов: перегонка и ректификация	134
7.2.3. Неидеальные растворы	136
Лабораторная работа № 8. Исследование перегонки бинарных смесей (полностью смешивающиеся жидкости)	139
Теоретические вопросы	148
8. РАВНОВЕСИЕ «ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	149
8.1. Диаграммы состояния бинарных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	150
8.2. Зависимость растворимости твердых тел в жидкостях от температуры	152
8.3. Метод термического анализа. Кривые охлаждения. Построение диаграмм плавкости	153
8.4. Диаграммы состояния бинарных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях	155
8.5. Сложные диаграммы бинарных систем	157
Лабораторная работа № 9. Построение диаграмм плавкости бинарных систем	158
Теоретические вопросы	161
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	163
ПРИЛОЖЕНИЕ	164

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия, являясь теоретической основой химии, служит фундаментом химического образования. Увеличение объема элементов физической химии в образовательных программах по различным направлениям подготовки предполагает обстоятельное изучение структуры и содержания физической химии студентами технических вузов. Степень усвоения теоретического материала и степень овладения экспериментальными и расчетными навыками и умениями в лабораторном практикуме по физической химии предопределяют успех в изучении аналитической, коллоидной, прикладной химии, электрохимии и других.

Физическая химия является основой современной химической картины природы. Предметом основных разделов физической химии, таких как термодинамика, кинетика и катализ, электрохимия, является химический процесс во всем его многообразии и глубине. С отдельными вопросами и проблемами вышеперечисленных разделов студенты уже знакомились как в школе, так и при изучении курса общей химии. Отличительной особенностью курса физической химии является преимущественно количественное описание явлений и закономерностей. Такой подход требует не только знания общей химии, фактического материала неорганической и органической химии, но и сведений из математики и физики.

Успешное овладение каждого из разделов физической химии во многом определяется умением решать задачи, отвечать на вопросы преимущественно проблемного характера. В процессе обучения студент выполняет домашнее задание, включающее в себя вопросы и задачи, контрольные и расчетно-графические работы по важнейшим разделам, а также решает задачи на зачете или экзамене. Для оказания помощи студентам в настоящее пособие включена краткая теоретическая информация, необходимая для решения задач. В пособии представлен материал по лабораторным работам по разделу «Химическая термодинамика».

После успешного освоения раздела «Химическая термодинамика» студент будет

знать:

- классификацию термодинамических систем, состояние систем, характеристики основных процессов;
- свойства идеальных газов, стандартные и нормальные условия проведения опытов, параметры состояния (экстенсивные и интенсивные);
- нулевой и первый закон термодинамики;
- теплоемкость и её виды (истинная, молярная, удельная, средняя), уравнение Майера, методы оценки теплоёмкости;
- энтальпию (стандартную и химической реакции), её физический смысл, термохимическое уравнение;
- закон Гесса и его следствия;
- закон Кирхгофа;
- термодинамическое и статистическое определение энтропии;
- цикл Карно, неравенство Клаузиуса, второй закон термодинамики, критерии самопроизвольного протекания процесса и термодинамического равновесия;
- тепловую теорему Нернста, третий закон термодинамики;
- фундаментальное уравнение Гиббса, энергию Гиббса;
- энергию Гельмгольца, уравнение Гиббса–Гельмгольца;
- химический потенциал, активность, фугитивность;
- термодинамику растворения (тепловые, объёмные и энтропийные эффекты);
- классификацию растворов, парциальные молярные величины;
- уравнение Гиббса–Дюгема, избыточные функции;
- законы Рауля, закон Генри;
- распределение вещества между фазами, коэффициент распределения, уравнение Шредера для растворимости твердых веществ;
- уравнение Вант-Гоффа (для осмотического давления), изотонический коэффициент;
- фазу, фазовые равновесия, правило фаз Гиббса, основы физико-химического термического анализа;
- классификацию фазовых диаграмм двухкомпонентных систем и их особенности;

уметь:

▪ *рассчитывать*

- работу, совершаемую при обратимых процессах, внутреннюю энергию;
- различные виды теплоёмкости;
- теплоты химических реакций с помощью стандартных энтальпий образования, энтальпий сгорания, средних энтальпий химической связи, термодинамических циклов, рассчитывать энергию кристаллической решетки и теплоту растворения;
- теплоту химической реакции при заданной температуре;
- изменение энтропии (при расширении идеального газа, нагревании вещества, фазовых переходах, при смешении, в ходе реакции при стандартных условиях);
- изменения энергий Гиббса и Гельмгольца в процессах без протекания химической реакции;
- энергию Гиббса по значению величины константы равновесия, определять направленность процесса;
- химический потенциал с помощью стандартных значений и концентрации, энергию смешения и избыточных функций;
- давление пара над раствором, изменение температуры кипения и замерзания растворов электролитов и неэлектролитов;
- осмотическое давление, изотонический коэффициент, кажущуюся степень диссоциации;
- растворимость газов с помощью закона Генри и растворимость с помощью уравнения Шредера;
- коэффициент распределения и концентрацию веществ в двух граничащих друг с другом фазах, константу димеризации веществ;

▪ строить и анализировать диаграммы плавкости (определять тип диаграммы, определять состав фаз, расчет масс фаз по правилу рычага);

▪ проводить основные математические операции с термохимическими уравнениями;

▪ графически определять парциальные мольные величины для бинарных растворов;

▪ использовать закон Рауля для расчета концентрации, молекулярной массы и активности растворенного вещества;

■ готовить растворы с заданным значением концентрации вещества, определять плотность раствора с помощью ареометра.

Учебное издание может быть использовано обучающимися для самоконтроля, при самостоятельной подготовке к лекционным и практическим занятиям.

Авторы выражают благодарность В.К. Варенцову, Т.А. Удаловой, Н.А. Рогожникову за ценные замечания и советы при написании пособия.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Порядок подготовки к выполнению лабораторной работы

1. Перед каждым лабораторным занятием студент должен изучить теоретический материал темы лабораторной работы, используя методические указания, учебники, ресурсы электронного курса и конспект лекций.

2. Перед выполнением лабораторных работ необходимо на вводном лабораторном занятии познакомиться с общими правилами работы и техникой безопасности при выполнении лабораторных работ в химической лаборатории.

3. На занятии вначале прослушать объяснение (вводный инструктаж) преподавателя, затем внимательно прочитать описание предстоящей лабораторной работы, убедиться в наличии необходимых химических реактивов и оборудования и по указанию преподавателя приступить к выполнению опытов.

4. Все опыты, за исключением демонстрационных, выполняются студентом в микрогруппе (2–3 студента) за одним химическим столом.

5. При работе в лаборатории необходимо соблюдать установленные правила по технике безопасности и работы в химической лаборатории.

Во время работы в лаборатории студенты обязаны соблюдать следующие правила

1. В лаборатории студенту запрещается работать в верхней одежде.

2. Студенту в лаборатории отводится постоянное место, которое он обязан поддерживать в чистоте и порядке.

3. В лаборатории категорически запрещается принимать пищу, пить воду из лабораторной посуды и пробовать вещества на вкус.

4. Приготовленные для работы приборы, посуду и реактивы с одного стола на другой нельзя переносить и переставлять без разрешения преподавателя. Не уносить на свои рабочие места реактивы общего пользования, находящиеся в вытяжном шкафу или на специальном столе.

5. В лаборатории соблюдайте тишину, не занимайтесь посторонними делами.

6. Категорически воспрещается проводить работы и опыты, не предусмотренные преподавателем и не относящиеся к данному занятию.

7. По окончании работы приведите в порядок рабочее место (вымойте пробирки, посуду, составьте склянки с реактивами на полку, протрите стол, соберите бумажки), поставьте все на место и только после этого с разрешения преподавателя уходите из лаборатории.

Техника безопасности и меры предосторожности при работе в химической лаборатории

1. При всех работах соблюдайте максимальную осторожность и аккуратность.

2. Категорически запрещается ставить склянки с реактивами на книги и тетради.

3. Пользуясь спиртовкой, соблюдайте следующие правила:

- а) зажигайте спиртовку только спичкой или лучинкой; не наклоняйте спиртовку и не зажигайте ее от другой горящей спиртовки;
- б) не переносите горящую спиртовку с места на место;
- в) гасите спиртовку, закрывая пламя колпачком;
- г) не оставляйте на рабочем месте спиртовку после проведения опыта.

4. При нагревании жидкости в пробирке держите ее отверстием в сторону от себя и соседей, находящихся рядом.

5. Нагревать содержимое пробирки следует равномерно, вращая ее над пламенем или над электроплиткой, начиная прогрев с верхнего уровня жидкости.

6. При работе соблюдайте правила электро- и противопожарной безопасности:

- работайте с тем напряжением, которое указано в рекомендациях по лабораторным работам;
- не включайте в сеть электроприборы влажными руками;

- не устраняйте сами неисправности в электропроводке и приборах под током;
- не работайте с поврежденными электроприборами;
- не переставляйте на новое место нагревательные приборы, при необходимости работайте в специальных термоперчатках;
- в случае возгорания органического растворителя засыпьте очаг воспламенения песком или накройте асбестовым (шерстяным) одеялом.

7. Не приближайте лицо к сосуду, в котором нагревается жидкость, так как при кипении может произойти разбрызгивание и жидкость попадет на лицо и/или в глаза.

8. Все опыты с концентрированными и неприятно пахнущими веществами проводите в вытяжном шкафу (“под тягой”), после реакции растворы органических веществ помещайте в специальные банки для слива.

9. При работе постоянно следите за тем, чтобы реактивы (особенно кислоты и щелочи) не попадали на лицо, руки и одежду во избежание ожогов и порчи одежды. При попадании на кожу раствора кислоты необходимо поверхность промыть проточной водой, остатки кислоты нейтрализовать разбавленным раствором соды и снова промыть водой. При попадании раствора щелочи на кожу необходимо смыть ее. Наливая раствор, держите пробирку и склянку с ним на некотором расстоянии от себя. Остатки нейтрализовать раствором уксусной кислоты.

10. При распознавании выделяющегося газа по запаху можно нюхать его только на расстоянии, направляя струю газа движением ладони руки от сосуда к себе.

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Применение первого начала термодинамики к процессам в идеальных газах

Первый закон термодинамики в общем виде является законом сохранения энергии. Одна из его формулировок: «Энергия изолированной системы постоянна». В неизолированных (закрытых) системах внутренняя энергия U изменяется за счет совершения работы A и перехода теплоты Q . Математическое выражение первого начала термодинамики для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями состояния системы, имеет вид

$$dU = \delta Q - \delta A \text{ (дифференциальная форма).} \quad (1.1)$$

Это означает, что элементарное изменение внутренней энергии есть полный дифференциал, т. е. изменение внутренней энергии однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Функции, которые однозначно определяются состоянием системы, называют **функциями состояния**. Внутренняя энергия U , а также энтальпия H , которая выражается уравнением

$$H = U + pV, \quad (1.2)$$

являются функциями состояния. Теплота и работа таким свойством не обладают; они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

Для конечного изменения состояния системы уравнение (1.1) можно записать так:

$$\Delta U = Q - A \text{ (интегральная форма).} \quad (1.3)$$

Работа считается положительной, если совершается системой над окружающей средой. Теплота имеет знак «+» (положительна), если она

передается системе. ΔU считается положительной, если внутренняя энергия системы возрастает, и отрицательной, если убывает.

Если при изменении состояния системы не совершается работа, то $\delta A = 0$ и $\delta Q = dU$.

Если внутренняя энергия системы не изменяется, что имеет место, например, при круговом процессе, то $dU = 0$ и $\delta Q = \delta A$.

Если система претерпевает адиабатное изменение, т.е. не обменивается теплотой с внешней средой, то $\delta Q = 0$ и $\delta A = -dU$.

Если из всех внешних сил на систему действует только внешнее давление p , то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 обратимым путем работу расширения можно вычислить по уравнению

$$A = \int_1^2 p dV. \quad (1.4)$$

Приведенные выше уравнения справедливы для любой термодинамической системы с веществами в любом агрегатном состоянии.

Величина работы, совершаемой системой, зависит от условий, в которых происходит изменение объема. Выражения для теплоты и работы от параметров p , V , T системы в конечном (индекс 2) и начальном (индекс 1) состоянии системы в четырех основных процессах с идеальным газом приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Выражения для работы, теплоты, внутренней энергии и уравнение состояния в четырех основных процессах с идеальными газами

Тип процесса	Работа $\delta A =$	Теплота $\delta Q =$	Внутренняя энергия $dU =$	Уравнение состояния газа
Изохорический (изохорный) $V = \text{const}$ $\Delta V = 0$	0	$nC_V(T_2 - T_1)$ $\frac{nC_V T_1}{T_2}(p_2 - p_1)$	δQ	$\frac{p}{T} = \text{const}$
Изобарический (изобарный) $p = \text{const}$ $\Delta p = 0$	$p(V_2 - V_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$ $\frac{nC_p T_1}{T_2}(p_2 - p_1)$	$\delta Q - \delta A$	$\frac{V}{T} = \text{const}$

Тип процесса	Работа $\delta A =$	Теплота $\delta Q =$	Внутренняя энергия $dU =$	Уравнение состояния газа
Изотермический (изотермный) $T = \text{const}$ $\Delta T = 0$	$2,3nRT \lg \frac{V_2}{V_1}$ $2,3nRT \lg \frac{p_1}{p_2}$	δA	0	$pV = \text{const}$
Адиабатический (адиабатный) $Q = \text{const}$ $\Delta Q = 0$	$nC_V(T_1 - T_2)$ $\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$ $\frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$ $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$	0	$-\delta A$	$pV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$

C_p и C_V – теплоемкости идеального газа, соответственно при $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$.

Теплоемкостью называют количество теплоты δQ , при получении которого температура тела T повышается на один градус:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.5)$$

Она зависит от природы и количества вещества; от температуры и условий нагревания. Условия нагревания учитывают введением изобарной C_p и изохорной C_V теплоемкостей, которые определяются соотношениями:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.6)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.7)$$

Средняя теплоемкость \bar{C} в интервале температур от T_1 до T_2 определяется соотношением

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (1.8)$$

где Q – количество теплоты, вызвавшее изменение температуры от T_1 до T_2 .

Различают молярную (атомную) и удельную теплоемкость. Удельная теплоемкость $C_{уд}$ (Дж/(кг·К)) связана с молярной теплоемкостью C (Дж/(моль·К)) уравнением

$$C_{уд} = \frac{C \cdot 1000}{M}, \quad (1.9)$$

где M – молярная масса (г/моль).

Для смесей:

а) твердых веществ (сплавы, соли): $C_{уд} = \omega_1 C_1 + \omega_2 C_2$, где ω_1 и ω_2 – массовые доли компонентов в смеси; C_1 и C_2 – удельные теплоемкости компонентов;

б) газов: $C_p = \phi_1 C_1 + \phi_2 C_2$, где ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли газов в смеси; C_1 и C_2 – изобарные теплоемкости газов.

Выражение для взаимосвязи молярной (атомной) теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v имеет вид

$$C_p - C_v = R. \quad (1.10)$$

Соотношение (1.10) называется уравнением Майера.

Молярная теплоемкость идеального газа при сравнительно невысоких температурах (без учета энергии колебательного движения) приводится в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Значения молярных теплоемкостей для идеальных газов

Молярная теплоемкость	Число атомов в молекуле идеального газа		
	1	2, линейные многоатомные	3 (нелинейные) и более атомов
C_p	$5/2R$	$7/2R$	$4R$
C_v	$3/2R$	$5/2R$	$3R$

Значения универсальной газовой постоянной R в различных единицах приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Значения универсальной газовой R постоянной в различных единицах

Единицы	Дж/(моль·К)	кал/(моль·К)	л·атм/(моль·К)
R	8,3143	1,98725	0,082057

При решении задач следует обращать внимание на размерность исходных и искомых величин. Так, например, для проверки размерности объема при расчете по уравнению Менделеева–Клапейрона, исходя из размерностей исходных величин $R = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ($\text{Дж} = \text{Н} \cdot \text{м}$); $T = \text{К}$; $p = \text{Па} = \text{Н}/\text{м}^2$; $n = \text{моль}$, получаем

$$V = \frac{\text{моль} \cdot \text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{Н}} = \text{м}^3.$$

1.2. Термохимия. Закон Гесса

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Во многих случаях эти реакции протекают при постоянном объеме или постоянном давлении. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота совпадает с изменением функции состояния. При постоянном объеме теплота равна изменению внутренней энергии. Так, применительно к химическим реакциям уравнение (1.1) при $V = \text{const}$ можно записать как

$$\delta Q_V = dU \text{ и } Q_V = \Delta U, \quad (1.11)$$

а при постоянном давлении – изменению энтальпии, при $p = \text{const}$ (1.1) можно записать:

$$\delta Q_p = d(U + pV) = dH \text{ и } Q_p = \Delta H. \quad (1.12)$$

Соотношения (1.11) и (1.12) показывают, что при постоянной температуре в изохорных процессах тепловой эффект Q_V , а в изобарных Q_p не зависит от пути процесса и однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы. Это и есть **закон Гесса**.

Тепловой эффект не зависит от промежуточных стадий; он определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

Тепловым эффектом реакции называется наибольшее количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо протекающей реакции. Тепловой эффект принимается положительным, если тепло в ходе процесса поглощается, и отрицательным, если тепло выделяется. В случае экзотермической реакции $\Delta_r H < 0$ или $\Delta_r U < 0$, а для эндотермического процесса $\Delta_r H > 0$ или $\Delta_r U > 0$.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, слагаемым $\Delta_r(pV)$ в уравнении

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) \approx \Delta_r U \quad (1.13)$$

можно пренебречь. Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + \Delta_r n \cdot RT, \quad (1.14)$$

где $\Delta_r n$ – изменение числа молей газов в реакции.

При определении теплового эффекта реакции соблюдаются следующие условия.

1. Исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции.
2. Температуру всех участвующих в реакции веществ поддерживают постоянной.
3. В системе исключают все виды работ, кроме работы расширения (сжатия).
4. Реакцию проводят либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме.

Расчет тепловых эффектов химической реакции $\Delta_r H$ (r означает «reaction») можно осуществить различными способами.

1. На основании данных эксперимента (калориметрический метод)

$$\Delta_r H = CT, \quad (1.15)$$

где C – теплоемкость системы (постоянная калориметра); ΔT – изменение температуры в ходе реакции.

2. На основании следствий из закона Гесса.

Первое следствие: тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов

реакции и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (n_i).

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H_{298}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H_{298}^\circ \right)_{\text{исх}}. \quad (1.16)$$

Под **стандартной теплотой образования** $\Delta_f H_{298}^\circ$ (f означает «formation») понимается стандартный тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях. Стандартные теплоты образования *простых веществ* в устойчивых агрегатных состояниях *приняты за ноль*. Например, $\Delta_f H_{298}^\circ (H_2) = 0$.

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать диссоциацию химических соединений. Для тех химических соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчете нужно брать стандартные теплоты образования соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют, – стандартные теплоты образования соединений. **Стандартная теплота образования иона** в водном растворе – это тепловой эффект образования гидратированного иона из простых веществ. Ион гидроксония H_3O^+ условились писать в термохимических уравнениях в виде $H^+_{(aq)}$, для него полагается $\Delta_f H_{298}^\circ (H^+) = 0$.

На основании выражении (1.16) для реакции $aA + bB = cC + dD$ можем записать:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left[c \Delta_f H_{298}^\circ (C) + d \Delta_f H_{298}^\circ (D) \right] - \left[a \Delta_f H_{298}^\circ (A) + b \Delta_f H_{298}^\circ (B) \right].$$

Второе следствие: стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (n_i).

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_c H_{298}^\circ \right)_{\text{исх}} - \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_c H_{298}^\circ \right)_{\text{прод}}. \quad (1.17)$$

Под **стандартной теплотой сгорания** вещества $\Delta_c H_{298}^\circ$ (c – «combustion») понимается стандартный тепловой эффект реакции сго-

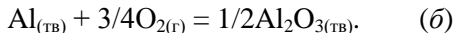
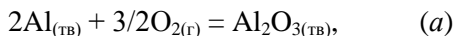
рания в атмосфере кислорода при давлении 1 бар одного моля вещества до оксидов с минимальным значением $\Delta_f H_{298}^\circ$, при этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$. Стандартные теплоты сгорания приводятся в справочниках; они всегда отрицательны, так как при сгорании вещества теплота выделяется. Стандартные теплоты сгорания оксидов в высших степенях окисления в устойчивых состояниях приняты за ноль. Например, $\Delta_c H_{298}^\circ(\text{CO}_2) = 0$.

На основании выражении (1.17) для реакции $aA + bB = cC + dD$ можем записать:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left[a\Delta_c H_{298}^\circ(A) + b\Delta_c H_{298}^\circ(B) \right] - \left[c\Delta_c H_{298}^\circ(C) + d\Delta_c H_{298}^\circ(D) \right].$$

В качестве примера, иллюстрирующего разницу между понятиями стандартной энтальпии образования и сгорания, можно привести реакцию взаимодействия алюминия с кислородом:



В первом случае (а) тепловой эффект равен $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$, во втором (б) – $\Delta_c H_{298}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Иногда в качестве *третьего следствия закона Гесса* рассматривают еще одно утверждение: тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энергий разрываемых (исходные вещества) и образующихся (продукты) химических связей:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{исх}} - \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{прод}}. \quad (1.18)$$

Энергией связи $E(\text{А–В})$ называют энергию, необходимую для разрыва связи и разведения образующихся частиц на бесконечное расстояние:



(Энергия связи всегда положительна, ее размерность – кДж/моль.)

Для реакции с участием газообразных веществ $A_{2(r)} + B_{2(r)} = 2AB_{(r)}$ согласно выражению (1.18) можем записать:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = [E(A-A) + E(B-B)] - [2 \cdot E(A-B)].$$

Теплота образования газообразного вещества в соответствии с законом Гесса может быть определена также по уравнению

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{исх}} + \sum_1^i n_i^* \cdot \Delta_{\text{возг}} H_{\text{тв}}^{\circ} - \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{прод}}, \quad (1.19)$$

где n_i – число связей данного вида; E – энергия разрыва или образования связи; n_i^* – число атомов твердых элементов; $\Delta_{\text{возг}} H_{\text{тв}}^{\circ}$ – теплота возгонки твердого элемента.

В этом методе расчета сначала предполагают разложение исходных простых веществ на атомы, а затем образование из них конечного газообразного соединения.

Для образования газообразного органического соединения из простых веществ по реакции $aC_{(\text{тв})} + bH_{2(r)} + cO_{2(r)} = C_aH_{2b}O_{2c}$, исходя из структуры соединения, определяем количество образующихся связей; пусть образовалось a^* связей C–C; b^* связей C–H; c^* связей C–O и d^* связей O–H, тогда согласно выражению (1.19) можем записать:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= \Delta_f H_{298}^{\circ}(C_aH_{2b}O_{2c}) = \\ &= a \cdot \Delta_{\text{возг}} H^{\circ}(C_{(\text{тв})}) + [b \cdot E(H-H) + c \cdot E(O=O)] - \\ &- [a^* \cdot E(C-C) + b^* \cdot E(C-H) + c^* \cdot E(C-O) + d^* \cdot E(O-H)]. \end{aligned}$$

Наиболее хорошие результаты по этому методу получаются для алифатических углеводородов и спиртов. Следует отметить, что метод является приближенным, так как предполагается аддитивность энергий связи при переходе от одного соединения к другому. Отклонения от аддитивности энергии связей наиболее сильно проявляются у первичных членов гомологических рядов.

1.3. Зависимость теплового эффекта от температуры Закон Кирхгофа

В справочной литературе зависимость теплоемкости от температуры выражается следующими уравнениями:

- для неорганических веществ: $C_p^\circ = a + bT + c'T^{-2}$; (1.20)

- для органических соединений: $C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3$, (1.21)

где a , b , c , c' и d – коэффициенты, определяемые эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов.

Проинтегрировав уравнение (1.7), получаем зависимость энтальпии вещества от температуры:

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p^\circ dT, \quad (1.22)$$

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T C_p^\circ dT, \quad (1.23)$$

где H_0° – энтальпия вещества при абсолютном нуле; $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ – приращение энтальпии при нагревании вещества от 298 К до заданной температуры.

Если твердое вещество нагревать от 298 К до высокой температуры, то будут происходить фазовые превращения: плавление и испарение, тогда для газообразного вещества будем иметь:

$$\begin{aligned} H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{\text{пл}}} C_p^\circ(\text{тв}) dT + \Delta H_{\text{пл}}^\circ + \\ + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_p^\circ(\text{ж}) dT + \Delta H_{\text{исп}}^\circ + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_p^\circ(\text{г}) dT, \end{aligned} \quad (1.24)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ и $\Delta H_{\text{исп}}^\circ$ – теплоты плавления и испарения; $C_p^\circ(\text{тв})$, $C_p^\circ(\text{ж})$, $C_p^\circ(\text{г})$ – теплоемкости вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях.

Зависимость теплового эффекта химической реакции определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\circ}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_r C_p^\circ)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i \cdot \Delta_r C_p^\circ)_{\text{исх}}, \quad (1.25)$$

где $\Delta_r C_p^\circ$ – изменение теплоемкости в ходе химической реакции. Уравнение (1.7) выражает закон Кирхгофа в дифференциальной форме, в интегральном виде записывается следующим образом:

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT. \quad (1.26)$$

Существует три основных способа вычисления теплового эффекта при заданной температуре с помощью закона Кирхгофа.

1. *Расчет теплового эффекта по температурным рядам теплоемкости*

Учитывая выражения (1.20) и (1.21), для изменения теплоемкости в ходе химической реакции имеем:

$$\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r dT^3 + \Delta_r c'T^{-2}, \quad (1.27)$$

где термодинамические суммы соответствующих коэффициентов вычисляются по уравнениям вида:

$$\Delta_r a = \sum_1^i (n_i \cdot a)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i \cdot a)_{\text{исх}}. \quad (1.28)$$

После подстановки (1.27) в (1.26) и интегрирования при $T_1 = 298$ К получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ = & \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) + \\ & + \frac{\Delta_r d}{4}(T^4 - 298^4) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned} \quad (1.29)$$

2. Расчет теплового эффекта по средним теплоемкостям

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT. \quad (1.30)$$

Для реакции можно записать:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT = \Delta_r \bar{C}_p^\circ (T_2 - T_1). \quad (1.31)$$

Подставляя уравнение (1.31) в (1.26) и полагая, что $T_1 = 298$ К, получим:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r \bar{C}_p^\circ (T - 298). \quad (1.32)$$

3. Расчет теплового эффекта по высокотемпературным составляющим энтальпии

Значения высокотемпературных составляющих энтальпии $H_T^\circ - H_0^\circ$ для разных температур сведены в таблицы и отнесены к стандартному состоянию газа ($p = 1$ бар, гипотетическое состояние идеального газа).

Изменение суммы высокотемпературных составляющих энтальпии реакции будет рассчитано по следующей формуле:

$$\Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ) = \sum_1^i \left[n_i (H_T^\circ - H_0^\circ) \right]_{\text{прод}} - \sum_1^i \left[n_i (H_T^\circ - H_0^\circ) \right]_{\text{исх}}. \quad (1.33)$$

Вычислив по формуле (1.33) $\Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ)$, легко рассчитать $\Delta_r H_T^\circ$ по очевидному уравнению:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta_r H_0^\circ. \quad (1.34)$$

Здесь $\Delta_r H_0^\circ$ – гипотетический тепловой эффект реакции при 0 К, вычисляется по первому следствию закона Гесса:

$$\Delta_r H_0^\circ = \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H_0^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H_0^\circ \right)_{\text{исх}}. \quad (1.35)$$

В расчете применяют гипотетические теплоты образования веществ, отнесенные к 0 К – $\Delta_f H_0^\circ$, которые приведены в таблицах вместе с величинами высокотемпературных составляющих энтальпии.

Аналогичным образом проводят расчет по известным справочным данным $H_T^\circ - H_{298}^\circ$:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r (H_T^\circ - H_{298}^\circ) + \Delta_r H_{298}^\circ. \quad (1.36)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА СУЛЬФАТА МЕДИ ИЗ БЕЗВОДНОЙ СОЛИ

Энтальпии процессов растворения

Различают интегральные, промежуточные и дифференциальные энтальпии растворения.

- *Интегральной энтальпией растворения* называют изменение энтальпии в процессе растворения конечного количества вещества в определенном (конечном) количестве растворителя. Эта величина зависит от концентрации раствора и может быть измерена экспериментально. *Первая интегральная энтальпия растворения* представляет собой тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Полная энтальпия растворения – это энтальпия растворения 1 моль вещества с образованием насыщенного раствора.

- *Промежуточной энтальпией растворения* называют изменение энтальпии в процессе растворения вещества в его ненасыщенном растворе. Численные значения этих величин являются функциями начальной и конечной концентрации раствора. Их принято относить к единице количества вещества, вносимого в раствор.

- *Промежуточной энтальпией разведения* называют изменение энтальпии в процессе разбавления раствора, содержащего 1 моль вещества, от большей концентрации раствора до меньшей; она равна разности соответствующих интегральных теплот растворения.

- *Дифференциальной энтальпией растворения* называют отнесенное к 1 молью изменение энтальпии в процессе растворения бесконечно малого количества вещества в конечном количестве растворителя (или раствора) либо в процессе растворения конечного количества вещества в бесконечно большом количестве растворителя (раствора), при этом добавление вещества не изменяет концентрацию исходного раствора. Дифференциальные энтальпии растворения зависят от концентрации раствора. Если определять дифференциальную энтальпию растворения при различных начальных концентрациях, то в результате получится ряд, первый член которого соответствует энтальпии растворения в бесконечно большом количестве чистого растворителя, эта величина называется *первой дифференциальной энтальпией растворения* и совпадает с *первой интегральной энтальпией растворения*. Последний член этого ряда – это дифференциальная энтальпия растворения вещества в растворе с концентрацией, бесконечно близкой к концентрации насыщенного раствора; ее называют *последней* или *теоретической энтальпией растворения*. Первая и последняя интегральные, а также дифференциальные энтальпии растворения экспериментально не измеряются.

Теплота образования кристаллогидратов

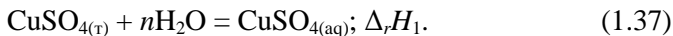
Определение теплот растворения может быть использовано для расчета *теплоты образования кристаллогидратов*. Теплотой образования кристаллогидратов называется количество тепла, которое система должна получить для образования 1 моль твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Для получения достаточно точного значения теплового эффекта необходимо, чтобы процесс протекал быстро и до конца. Реакции получения из твердой фазы и жидкости новой твердой фазы, к типу которых относится и процесс гидратообразования, этому условию не удовлетворяют, поэтому непосредственно измерение теплоты образования кристаллогидратов не приводит к достаточно точному результату.

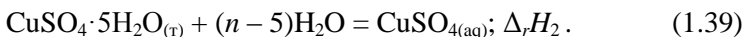
Однако, основываясь на законе Гесса, можно вычислить теплоту образования кристаллогидратов, произведя измерения теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды. Такого типа процессы быстро протекают до конца, вследствие чего результат измерений будет достаточно точным.

Установим связь между теплотой образования кристаллогидратов и теплотами растворения на примере теплоты образования кристаллогидрата сульфата меди.

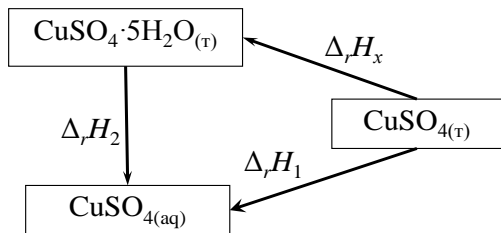
В начальном состоянии будем иметь 1 моль кристаллической безводной соли CuSO_4 и n молей H_2O ; в конечном – раствор 1 моль CuSO_4 в n молей H_2O . Переход от начального состояния к конечному можно осуществить двумя различными путями, причем по закону Гесса суммарные тепловые эффекты в обоих случаях будут равны. Пусть первый путь будет:



Второй путь будет состоять из двух последовательных процессов:



Или в виде термохимической схемы:



Исходя из закона Гесса: $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_x + \Delta_r H_2$, измерив опытным путем интегральные теплоты растворения $\Delta_r H_1$ и $\Delta_r H_2$, можно рассчитать теплоту гидратообразования:

$$\Delta_r H_x = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2. \quad (1.40)$$

Следует отметить, что экспериментальные данные по тепловым эффектам реакций (1.37) и (1.39) вполне соответствуют представлению о механизме реакции растворения кристаллических веществ. Из теории растворов известно, что в процессе растворения соли с ионной кристаллической решеткой можно выделить две основные стадии:

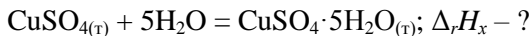
- фазовый переход – распад кристаллической решетки;
- сольватация – объединение ионов растворенного вещества с молекулами растворителя.

Поэтому тепловой эффект растворения кристаллической соли включает в себя тепловые эффекты, соответствующие обоим стадиям, т. е. $\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{ф.п}} + \Delta H_{\text{с}}$.

Фазовый переход является эндотермическим процессом, поскольку в нем энергия затрачивается на разрыв химических связей. Поэтому тепловой эффект фазового перехода больше 0, т. е. $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$. Поскольку растворение кристаллогидрата сульфата меди протекает с поглощением тепла, то логично предположить, что в этом случае в сумме слагаемых, представляющей тепловой эффект в целом, преобладает составляющая фазового перехода. Аналогичные рассуждения объясняют, почему изменение энтальпии растворения безводной соли меньше 0: в сумме слагаемых преобладает тепловой эффект сольватации. При электростатическом соединении ионов вещества и молекул растворителя тепло выделяется, $\Delta H_{\text{с}} < 0$.

Задание к работе

Калориметрическим методом определить постоянную калориметра и тепловые эффекты растворения в воде солей: 1) CuSO_4 ; 2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. С учетом полученных данных составить термохимические уравнения и на их основе рассчитать тепловой эффект реакции:



Оборудование и реактивы

Калориметрическая установка (стаканы на 500 и 250 см³), пенопластовый изолятор, полиэтиленовая крышка, пробирка, термометр, магнитная мешалка со штативом, якорек магнитной мешалки, весы аналитические с разновесами, соли кристаллические: KCl , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Методика эксперимента

Опыт выполняют с использованием калориметра, который состоит из двух стаканов разного объема, пенопластового изолятора и крышки с прорезями для термометра и стеклянной пробирки.

В ходе опыта меньший стакан вставляют в стакан большего объема на пенопластовый изолятор. Во внутренний стакан погружают якорек магнитной мешалки и наливают 180 г дистиллированной воды (10 моль H_2O). В пробирку всыпают нужное количество соли. Навеску

хлористого калия KCl рассчитывают на 180 г воды. Выдерживая соотношение соли к воде 1:400, что соответствует условию 0,025 моль безводной соли $CuSO_4$ или 0,0253 моль кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ на 10 моль воды, рассчитывают требуемые навески. Затем стаканы закрывают крышкой и готовый к измерениям калориметр ставят на магнитную мешалку.

Термометр и пробирку с одной из солей через крышку вводят в воду.

Включают мешалку и подбирают режим спокойного вращения якоря мешалки. Записывают несколько показаний температуры, выполняя измерения с минутным интервалом. По достижении устойчивых во времени показаний термометра быстро высыплют соль в воду и продолжают записывать показания термометра, выдерживая выбранный интервал между последующими измерениями. Затем проводят такие же опыты с другими солями.

Внимание! На протяжении всего цикла измерений не прерывайте перемешивание жидкости.

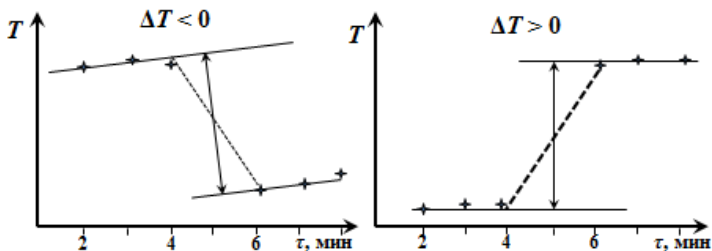
Обработка экспериментальных данных

Запишите измеренные значения температуры в таблицу, составленную по приведенной ниже форме.

Соль	Время, мин (от начала измерения) и температура, °C							
	1	2	3	4	5	6	7	8
KCl								
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$								
$CuSO_4$								

Постройте графики зависимости температуры от времени (τ), изображенные на рисунке. Используйте масштаб: один градус соответствует 5 см и одна минута – 1 см. Из графиков определите изменение температуры ΔT .

Возможные варианты графиков имеют следующий вид (см. рисунок).



Графики зависимости изменения температуры в ходе реакции

Величина ΔT определяется в середине температурного перепада между двумя экстраполированными прямыми, проведенными по экспериментальным точкам, измеренным до и после растворения соли.

Расчеты

1. По известной величине интегральной теплоты растворения калия хлорида $\Delta H_{\text{раств}}$ найдите постоянную калориметра $K_{\text{кл}}$:

$$K_{\text{кл}} = -\frac{\Delta H_{\text{раств}} m_2}{\Delta T \cdot M} - (m_1 + m_2) C_{\text{уд}}, \quad (1.41)$$

где m_1 и m_2 – масса воды и соли соответственно, г; M – молярная масса соли, г/моль; $C_{\text{уд}}$ – удельная теплоемкость раствора, $C_{\text{уд}} = 4,18 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{г})$.

$\Delta H_{\text{раств}}$, кДж/моль	Моли KCl на 1 кг H ₂ O					
	1/∞	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
	17,23	17,39	17,44	17,51	17,55	17,57

2. Рассчитайте тепловые эффекты растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и CuSO_4 :

$$\Delta H_{\text{раств}} = -\frac{[(m_1 + m_2) C_{\text{уд}} + K_{\text{кл}}] M \Delta T}{m_2}. \quad (1.42)$$

3. Определите тепловой эффект $\Delta_r H_x$ реакции образования кристаллогидрата сульфата меди из безводной соли. По известным справочным

данным, $\Delta_r H_1 = -68,4$ кДж/моль, $\Delta_r H_2 = 10,5$ кДж/моль, рассчитайте теоретическое значение $\Delta_r H_x$. Объясните, каковы физические причины того, что $\Delta H_c < 0$, $\Delta H_{ф.п} > 0$, $\Delta_r H_x < 0$, $\Delta_r H_1 < 0$, $\Delta_r H_2 > 0$.

4. Растворение 1 моль CuSO_4 , 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 800 моль воды сопровождается соответственно выделением 15,90; 9,33 и поглощением 2,80 ккал теплоты.

Найдите теплоты процессов:

- 1) $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте классификацию термодинамических систем и процессов. Приведите примеры.
2. Почему нельзя привести абсолютные значения внутренней энергии?
3. Приведите сравнительную характеристику теплоты и работы в виде таблицы:

Критерии (признаки) сравнения	Объекты сравнения	
	<i>A</i>	<i>Q</i>

4. Покажите, что закон Гесса является следствием первого закона термодинамики.
5. Какая величина ΔU или ΔH больше для процесса сгорания серы при 298 К.
6. Почему при определении интегральной теплоты растворения на 1 моль различных растворимых веществ берётся различное количество растворителя?
7. Как изменится ΔH реакции при повышении температуры, если изменения теплоёмкости в ходе этой реакции (в данном интервале температур) меньше нуля?
8. Изобразите схематически график зависимости ΔH некоторой реакции от T , если зависимость ΔC_p от T представлена уравнением $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$, где Δa , Δb и Δc больше нуля.

9. Как рассчитать теплоту сгорания органического соединения, располагая данными по теплотам образования различных веществ?

10. В чем заключается физико-химическая сущность калориметрического метода определения тепловых эффектов химических реакций?

2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. Энтропия

Первый закон термодинамики позволяет определить энергетические характеристики химических реакций, что имеет важное значение как для теории химических процессов, так и для химической технологии. Второй закон термодинамики дает возможность разделить все допускаемые первым законом термодинамики процессы на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях.

Наиболее общими формулировками второго закона термодинамики являются: постулат Клаузиуса – «невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему», а также принцип качественной неэквивалентности теплоты и работы – любая форма энергии может полностью преобразоваться в теплоту, но теплота преобразуется в иные формы энергии лишь частично.

Взаимосвязь между работой и теплотой (тепловые машины, цикл Карно) описывается уравнением

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A}{Q_1}, \quad (2.1)$$

отсюда следует:

$$A = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2.2)$$

где η – коэффициент полезного действия (КПД); A – работа, совершенная системой; Q_1 – теплота, сообщенная системе при T_1 (отдаваемая нагревателем); Q_2 – количество теплоты, отданное системой при T_2 холодильнику.

Из уравнения цикла Карно Клаузиус вывел понятие об энтропии как функции состояния. Математическим выражением второго закона термодинамики является **неравенство Клаузиуса**:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.3)$$

где знак равенства относится к обратимому процессу, а знак неравенства – к необратимому.

Величина dS характеризует происходящее в системе изменение. Таким образом, второй закон термодинамики устанавливает *критерий направленности термодинамических процессов* – «энтропия (S) изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии термодинамического равновесия она достигает максимума». В изолированной системе ($V, U = \text{const}$) энтропия является критерием направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия:

$$dS \geq 0. \quad (2.4)$$

Основное свойство энтропии: в обратимом процессе при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется по уравнению

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.5)$$

или после интегрирования

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.6)$$

где δQ – элементарное количество теплоты, поглощенной или выделенной при обратимом процессе. Размерность энтропии выражается в Дж/(моль·К).

В связи с тем что энтропия является функцией состояния, ее изменение при протекании как обратимого, так и необратимого процесса одинаково, поэтому для определения конечного изменения энтропии необходимо пользоваться математическими формулами для обратимых процессов (2.5), (2.6).

2.2. Расчет изменения энтропии для различных процессов Третий закон термодинамики

Расчеты изменения энтропии в различных процессах основаны на использовании выражений (2.5), (2.6) и частных производных энтропии по термодинамическим переменным:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (2.9)$$

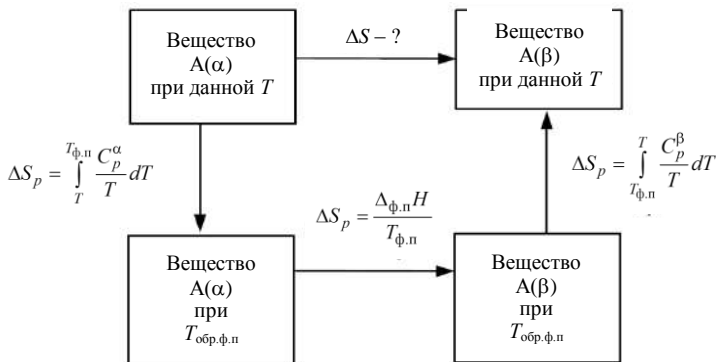
1. Фазовые превращения (переходы)

К фазовым превращениям (переходам) относятся процессы плавления, испарения, сублимации и полиморфные превращения. Предполагая, что все эти процессы протекают термодинамически обратимо при постоянном давлении и температуре, для изменения энтропии имеем:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}. \quad (2.10)$$

Если фазовый переход происходит при температуре, отличной от температуры обратимого фазового перехода, то использовать формулу (2.10) нельзя (так как для необратимых процессов имеем неравенство (2.3)).

В таких случаях для расчета энтропии используют ее свойства как функции состояния, рассматривая цикл:



2. Нагревание или охлаждение при постоянном давлении (объеме)

Количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы при $p = \text{const}$, выражают с помощью теплоемкости: $\delta Q_{\text{обр}} = C_p dT$. С учетом соотношения (2.5):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.11)$$

Если теплоемкость не зависит от температуры в интервале от T_1 до T_2 , то уравнение (2.11) можно проинтегрировать:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.12)$$

При более сложной температурной зависимости теплоемкости в выражении (2.12) появляются дополнительные слагаемые. Например, если теплоемкость описывается рядом (1.20), то соответствующее изменение энтропии

$$\Delta S = a \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (2.13)$$

Изменение энтропии при поглощении теплоты при постоянных температуре и давлении рассчитывают по формуле

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T}. \quad (2.14)$$

Если изменения происходят при постоянном объеме, то в формулах (2.11) и (2.12) C_p надо заменить на C_v , а в формуле (1.5) Q_p на Q_v .

В случае, когда нижним пределом интегрирования является абсолютный нуль температуры, выражение (2.11) можно преобразовать к виду

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.15)$$

Значение постоянной интегрирования S_0 устанавливается **третьим законом термодинамики**: при нулевой абсолютной температуре энтропия любых веществ, находящихся в равновесном состоянии, имеет одно и то же значение, не зависящее от фазового состояния вещества. В содержание третьего закона термодинамики входят **тепловая теорема Нернста и постулат Планка**. Вальтер Нернст, изучая работу гальванических элементов при низких температурах, высказал предположение о том, что вблизи абсолютного нуля все процессы (в том числе и химические реакции) в конденсированных телах должны протекать без изменения энтропии и теплоемкости системы. Так как при 0 К энтропия всех веществ одинакова, то конкретное значение S_0 несущественно и его можно принять равным нулю (**постулат Планка**): при абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Если при нагревании в интервале температур от T_1 до T_2 происходят фазовые превращения (например, плавление и испарение), то, комбинируя уравнения (2.10) и (2.11), получим:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\circ}(\text{ТВ})}{T} dT + \\ + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\circ}(\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \frac{C_p^{\circ}(\text{г})}{T} dT. \quad (2.16)$$

В уравнении (2.16) $T_2 > T_1$. Если $T_2 < T_1$ (процесс охлаждения), порядок расположения членов в правой части уравнения (2.16) меняется на обратный (первый член становится последним и т. д.). При этом следует учесть, что $\Delta H_{\text{пл}} = -\Delta H_{\text{крист}}$, а $\Delta H_{\text{исп}} = -\Delta H_{\text{конд}}$.

В соответствии с выражением (2.16) процесс нагревания от T_1 до T_2 можно разделить на последовательные стадии: нагревание твердого тела от T_1 до $T_{\text{пл}}$ (ΔS_1), плавление твердого тела (ΔS_2), нагревание жидкости от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{кип}}$ (ΔS_3), испарение жидкости при $T_{\text{кип}}$ (ΔS_4), наконец, нагревание пара (газа) от $T_{\text{кип}}$ до T_2 (ΔS_5). **Общее изменение энтропии при изменении температур от T_1 до T_2 равно сумме изменений энтропии в отдельных следующих друг за другом стадиях данного процесса.** Тогда выражение (2.16) можно записать в следующем виде:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5. \quad (2.17)$$

Постулат Планка позволяет ввести понятие **абсолютной энтропии** вещества, т. е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$, для этого в уравнении (2.16) полагаем $S_{T_2} = S_0 = 0$:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^{\circ}(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}}{T_{\text{пл}}} + \\ + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^{\circ}(\text{Ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p^{\circ}(\text{Г})}{T} dT. \quad (2.18)$$

В термодинамических таблицах обычно приводят значения абсолютной энтропии в стандартном состоянии при температуре 298 К или табулируют значения S с шагом по температуре 100 К.

3. Процессы, протекающие в идеальном газе

Расчет основан на использовании соотношений Максвелла (2.8) и (2.9):

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (2.19)$$

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (2.20)$$

Так, для изотермического расширения идеального газа с уравнением состояния $p = nRT/V$:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.21)$$

Этот же результат можно получить, если использовать выражение для теплоты изотермического обратимого расширения идеального газа (табл. 2.1). Формулы для расчета изменения энтропии процессов расширения и сжатия идеального газа при различных условиях представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Расчет изменения энтропии процессов расширения и сжатия идеального газа при различных условиях

Постоянный параметр	p	T	V	Q
ΔS	$nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	$nR \ln \frac{V_2}{V_1}$, или $-nR \ln \frac{p_2}{p_1}$	$nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$	$nC_V \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}$

Если в системе, состоящей из идеального газа, изменяется несколько параметров, то, например, для изобарно-изотермического процесса

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.22)$$

4. Смешение идеальных газов при постоянных температуре и давлении

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1 , смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2 , то общий объем будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширяются независимо друг от друга и занимают весь объем, поэтому общее изменение энтропии равно сумме изменений энтропии каждого газа:

$$\begin{aligned} \Delta S &= n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = \\ &= -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \end{aligned} \quad (2.23)$$

где x_i – мольная доля i -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии (2.23) всегда положительно, так как все $\ln x_i < 0$, поэтому идеальные газы всегда расширяются необратимо.

5. Изменение энтропии при химической реакции

При постоянной температуре и давлении изменение энтропии может быть рассчитано как термодинамическая сумма мольных абсолютных стандартных энтропий веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum_i \left(n_i \cdot S_{298}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum_i \left(n_i \cdot S_{298}^\circ \right)_{\text{исх}}. \quad (2.24)$$

Изменение энтропии в ходе химической реакции при произвольной температуре рассчитывают по уравнению

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT. \quad (2.25)$$

Здесь $\Delta_r C_p^\circ$ можно выразить как функцию температуры, используя температурные ряды теплоемкости; если известны средние теплоемкости, то $\Delta_r \bar{C}_p^\circ$ можно вынести за знак интеграла.

Изменение энтропии изолированной системы включает в себя два слагаемых: изменение энтропии процесса ($\Delta S_{\text{пр}}$) и изменение энтропии теплового источника ($\Delta S_{\text{т.ист}}$), который входит в систему для исключения возможности обмена ее энергией с окружающей средой. Тогда

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_{\text{т.ист}}. \quad (2.26)$$

Важно отметить, что только эта суммарная величина позволяет предвидеть направление самопроизвольного процесса.

Статистическое определение энтропии основано на идее о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом системы в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью

$$S = k \ln W, \quad (2.27)$$

где k – постоянная Больцмана ($k = R/N_A$); W – так называемая термодинамическая вероятность, т. е. число микросостояний, которые соответ-

ствуют данному макросостоянию системы. Формулу (2.27) называют **формулой Больцмана**.

Вероятность W какого-либо состояния равняется числу всех возможных сочетаний, посредством которых может быть реализовано данное состояние. С увеличением количества молекул и числа доступных уровней энергии термодинамическая вероятность резко увеличивается, так что для обычных молекулярных систем при повышении температуры и разупорядоченности энтропия возрастает. Верно и обратное.

Во многих случаях изменение энтропии процесса можно оценить качественно, основываясь на следующих соображениях.

1. Энтропия всегда увеличивается при переходе из конденсированного состояния (твердого или жидкого) в парообразное.

2. Энтропия возрастает при растворении твердого или жидкого вещества, причем чем больше степень диссоциации, тем заметней увеличивается энтропия. При растворении газов, напротив, энтропия уменьшается.

3. Энтропия данного количества вещества увеличивается по мере усложнения молекул. Например, $S(\text{CO}) < S(\text{CO}_2)$.

4. Для газообразных веществ энтропия зависит от массы частиц и их геометрического строения. Так, $S(\text{CO}_2) < S(\text{NO}_2)$, поскольку при практически одинаковых молекулярных массах молекула CO_2 имеет линейное строение в отличие от NO_2 .

5. В химических реакциях энтропия возрастает, если в результате их увеличивается количество газообразных веществ.

6. Энтропия системы увеличивается с ростом температуры.

2.3. Характеристические функции Вывод уравнений Максвелла Термодинамические потенциалы

Подставим выражение (2.5) в уравнение (1.1); если речь идет о равновесном процессе, то при отсутствии любого вида работы, кроме работы расширения, можем записать:

$$dU = TdS - pdV. \quad (2.28)$$

Поскольку U – функция состояния, т. е. $dU_{\text{равн}} = dU_{\text{неравн}}$, то уравнение (2.28) применимо безотносительно к тому, равновесно или не

равновесно осуществляется процесс. Уравнение (2.28) является *обобщенной формой* записи *первого и второго законов термодинамики*. Если (2.28) разрешить относительно энтропии, то получим соотношение

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV. \quad (2.29)$$

Уравнения (2.28) и (2.29) называют **фундаментальными уравнениями Гиббса**, они являются характеристическими, т. е. в них в явном виде представлена вся термодинамическая информация о системе; аналогично функции $S(U, V)$ и $U(S, V)$ называют *характеристическими функциями*, а соответствующие им наборы переменных – *естественными*. **Характеристической функцией** называется функция состояния, посредством которой (и частных производных разных порядков ее по соответствующим ей переменным) могут быть наиболее просто и притом в явном виде выражены все термодинамические свойства системы.

Уравнение (2.28) показывает, что U является функцией энтропии и объема системы, т. е. $U = f(S, V)$. Тогда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (2.30)$$

Сравнивая (2.30) и (2.28), можно констатировать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (2.31)$$

Таким образом, *внутренняя энергия является характеристической функцией* и ее частные производные выражают параметры системы. Исходя из (2.31), можно записать:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \text{ и } \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V, \quad (2.32)$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S. \quad (2.33)$$

Уравнение (2.33) называется **первым уравнением Максвелла**.

Поскольку $H = U + pV$, тогда $dH = dU + pdV$ подставим это выражение в (2.28):

$$dH = TdS + Vdp. \quad (2.34)$$

Таким образом, энтальпия является характеристической функцией энтропии и давления: $H = f(S, p)$. Тогда

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp. \quad (2.35)$$

Сравнивая (2.35) и (2.34), получим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \text{ и } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \quad (2.36)$$

Исходя из (2.36), можно записать:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \text{ и } \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (2.37)$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S. \quad (2.38)$$

Соотношение (2.38) называется **вторым уравнением Максвелла**.

В общем случае уравнение (2.28), объединяющее первое и второе начала термодинамики, можно записать в виде

$$TdS = dU + \delta A_{\max} \text{ или } -(pdV + \delta A'_{\max}) = dU - TdS, \quad (2.39)$$

откуда

$$\delta A'_{\max} = -dU + TdS - pdV, \quad (2.40)$$

где $\delta A'_{\max}$ – максимальная полезная работа (работа против электрических, магнитных и прочих сил); pdV – работа, затраченная на расширение (сжатие) и необходимая для поддержания в данное мгновение в системе давления p .

Из (2.40) вытекает наличие характеристических функций состояния системы, убыль которых в обратимом процессе, протекающем при постоянстве определенной пары термодинамических параметров, равна максимальной полезной работе. По аналогии с механикой, где работа постоянно действующих сил также определяется независящей от пути разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, эти функции называются *термодинамическими потенциалами*. В зависимости от условий протекания процесса **различают четыре термодинамических потенциала**.

1. При $V, S = \text{const}$ уравнение (2.40) принимает вид

$$\delta A'_{\max} = -dU \text{ или } -\Delta U = A'_{\max}, \quad (2.41)$$

т. е. *внутренняя энергия является изохорно-изоэнтروпийным потенциалом*.

2. При $p, S = \text{const}$ из уравнения (2.40) находим, что

$$\delta A'_{\max} = -d(U + pV) \text{ или } -\Delta H = A'_{\max}, \quad (2.42)$$

т. е. *энтальпия является изохорно-изоэнтропийным потенциалом*.

Большинство реальных процессов протекают в условиях, когда $S \neq \text{const}$ и $dS \neq 0$. Поэтому с практической точки зрения наибольший интерес представляют изохорно-изотермический и изобарно-изотермический потенциалы.

3. При $V, T = \text{const}$ уравнение (2.40) принимает вид

$$\delta A'_{\max} = -d(U - TS) = -dF \text{ или } -\Delta F = A'_{\max}, \quad (2.43)$$

где величина $F = U - TS$ является свойством системы; она называется **энергией Гельмгольца** (функция введена Гельмгольцем в 1882 г.) или *изохорно-изотермическим (изохорным) потенциалом*. Очевидно, что

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (2.44)$$

Исходя из определения энергии Гельмгольца и уравнения (2.28), получим

$$dF = -SdT - pdV. \quad (2.45)$$

Следовательно, F является функцией температуры и объема системы: $F = f(T, V)$. Тогда

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.46)$$

Сравнивая (2.46) и (2.45), получим

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \text{ и } \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p. \quad (2.47)$$

или

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \text{ и } \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.48)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.49)$$

Соотношение (2.49) называется **третьим уравнением Максвелла**. Объединяя (2.44) и (2.47), получим **уравнение Гиббса-Гельмгольца** для зависимости ΔF от температуры:

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (2.50)$$

4. При $p, T = \text{const}$ уравнение (2.40) принимает вид

$$\delta A'_{\text{max}} = -d(U + pV - TS) = -dG \text{ или } -\Delta G = A'_{\text{max}}, \quad (2.51)$$

где величина $G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$ является свойством системы; она называется **энергией Гиббса** (функция введена Гиббсом в

1875 г.), или *изобарно-изотермическим* (изобарным) потенциалом. Очевидно, что

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.52)$$

Исходя из определения энергии Гиббса и уравнения (2.28), получим

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (2.53)$$

Таким образом, $G = f(T, p)$ есть характеристическая функция системы

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.54)$$

Сравнивая (2.54) и (2.53), получим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \text{ и } \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (2.55)$$

или

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \text{ и } \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.56)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.57)$$

Соотношение (2.57) является **четвертым уравнением Максвелла**. Объединяя (2.55) и (2.52), получим **уравнение Гиббса–Гельмгольца** для зависимости ΔG от температуры:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (2.58)$$

Любой термодинамический потенциал в необратимых процессах при постоянстве естественных переменных уменьшается и

достигает минимума при равновесии. Таким образом, все мыслимые процессы в системах охватываются соотношением

$$d(U, H, F \text{ и } G) \leq 0, \quad (2.59)$$

где знак равенства относится к состоянию равновесия; знак «<» – к условию протекания самопроизвольного процесса.

2.4. Расчет изменения энергии Гиббса и Гельмгольца для различных процессов

1. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изменении температуры

Температурная зависимость энергий Гиббса и Гельмгольца от температуры определяется соотношениями

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S; \quad (2.60)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S. \quad (2.61)$$

И в интегральной форме:

$$F(T_2) - F(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} -SdT; \quad \Delta F(T_2) - \Delta F(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta SdT; \quad (2.62)$$

$$G(T_2) - G(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} -SdT; \quad \Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta SdT. \quad (2.63)$$

2. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при изотермическом расширении или сжатии

Изменения энергий Гиббса и Гельмгольца при сжатии или расширении, когда $T = \text{const}$, выражаются в дифференциальной форме уравнениями

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_T = -\Delta p; \quad (2.64)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V. \quad (2.65)$$

Для идеальных газов в интегральной форме:

$$F(V_2) - F(V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}; \quad (2.66)$$

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.67)$$

Для конденсированных систем при умеренных давлениях

$$G(p_2) - G(p_1) = V_{\text{к.ф}}(p_2 - p_1), \quad (2.68)$$

где $V_{\text{к.ф}}$ – объем конденсированной фазы.

3. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при фазовых превращениях

Изменение энергии Гиббса:
для фазовых переходов

$$\Delta G_{\text{ф.п}} = 0, \quad (2.69)$$

для испарения и возгонки ($p = \text{const}$)

$$\Delta F_{\text{ф.п}} = -RT, \quad (2.70)$$

для плавления и полиморфных превращений

$$\Delta F_{\text{ф.п}} = 0. \quad (2.71)$$

4. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца при химической реакции

Рассмотрим различные способы.

I. Изменение энергии Гиббса можно рассчитать, используя стандартные энергии Гиббса образования реагентов и продуктов:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum_i \left(n_i \cdot \Delta_f G_{298}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum_i \left(n_i \cdot \Delta_f G_{298}^\circ \right)_{\text{исх}}. \quad (2.72)$$

II. По определению $G = H - TS$:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{298}^\circ, \quad (2.73)$$

где $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ рассчитываем по уравнениям (1.16) и (2.24) соответственно.

При произвольной температуре изменение энергии Гиббса рассчитывают аналогично:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ, \quad (2.74)$$

при этом температурные зависимости стандартной энтальпии и энтропии реакции определяются выражениями (1.26) и (2.25) соответственно.

III. Для расчета энергии Гиббса реакции удобно использовать так называемую *приведенную энергию Гиббса* или Φ -потенциал:

$$\Phi^\circ = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}, \quad (2.75)$$

$$\Phi'^\circ = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}. \quad (2.76)$$

Приведенный потенциал имеет размерность $[\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}]$, численные значения этой функции для интересующего вещества при разных температурах можно найти в специализированных термодинамических справочниках. Для расчета стандартной энергии Гиббса реакции с помощью Φ -потенциала используют формулы:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H^\circ(0) - T \Delta_r \Phi^\circ, \quad (2.77)$$

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r \Phi'^\circ. \quad (2.78)$$

Изменение энергии Гельмгольца химической реакции связано с энергией Гиббса соотношением

$$\Delta_r G = \Delta_r F + \Delta_r nRT, \quad (2.79)$$

где $\Delta_r n$ – изменение количества молей газообразных веществ в ходе реакции. Для реакций в конденсированной фазе эти две величины практически одинаковы

$$\Delta_r G \cong \Delta_r F. \quad (2.80)$$

2.5. Зависимость термодинамических потенциалов от состава. Химический потенциал

При протекании химической реакции меняется число и вид частиц (молекул). Поэтому термодинамические потенциалы будут функциями не только своих естественных переменных, но и числа молей компонентов системы n_i . Тогда энергия Гиббса есть функция $G = f(T, p, n_1, n_2, \dots)$, полный дифференциал которой равен

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \\ + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots} dn_2 + \dots \quad (2.81)$$

Обозначим

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (2.82)$$

Величина μ_i — называется химическим потенциалом и представляет собой частную производную термодинамических потенциалов по количеству i -го компонента при фиксированных естественных переменных, т. е. он показывает, насколько изменяется соответствующий термодинамический потенциал при добавлении бесконечно малого количества i -го компонента к 1 моль раствора. Размерность [Дж/моль].

Одно и то же значение химического потенциала i -го компонента можно получить из зависимостей от числа молей n_i термодинамических потенциалов при постоянных естественных переменных:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} = \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}}. \quad (2.83)$$

С учетом введенных обозначений выражения для полных дифференциалов термодинамических потенциалов имеют следующий вид:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.84)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.85)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.86)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.87)$$

Соответственно получаем

$$\sum_i \mu_i dn_i = dG_{p,T} = dF_{V,T} = dH_{S,p} = dU_{S,V} \leq 0. \quad (2.88)$$

В выражении (2.88) знак равенства соответствует установлению термодинамического равновесия, знак «меньше» – самопроизвольному протеканию химической реакции.

Для того чтобы можно было использовать химический потенциал при решении практических задач, необходимо установить вид его зависимости от измеримых термодинамических переменных – температуры, давления и состава:

– *Идеальные газовые смеси*:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1}, \quad (2.89)$$

где $\mu_i^\circ(T)$ – стандартный химический потенциал i -го газа, т. е. его потенциал в состоянии чистого вещества при заданной температуре и давлении 1 бар; p_i – текущее парциальное давление газа.

– *Реальные газовые смеси*:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ = 1}, \quad f = \gamma p, \quad (2.90)$$

где f – *летучесть*, или *фугитивность* – давление, которое должна производить реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как

идеальная система; γ – коэффициент летучести используется для характеристики отклонения от идеального поведения.

– *Идеальные конденсированные растворы:*

$$\mu_i^{\text{ж}}(T, p, x) = \mu_i^{\circ\text{ж}}(T, p) + RT \ln x_i, \quad (2.91)$$

где x_i – мольная доля компонента в смеси.

– *Реальные конденсированные растворы:*

$$\mu_i^{\text{ж}}(T, p, x) = \mu_i^{\circ\text{ж}}(T, p) + RT \ln a_i, \quad (2.92)$$

где a_i – активность, которая может быть представлена в виде произведения мольной доли x_i компонента на его коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i x_i. \quad (2.93)$$

В нашем случае активность безразмерная величина. Также она может быть выражена через молярную или моляльную концентрации (активность будет иметь размерность концентрации), тогда будут изменяться значения коэффициентов активности.

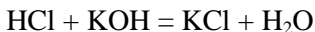
Коэффициенты активности – безразмерные величины, они характеризуют работу, которую надо совершить при перемещении i -го компонента из идеального раствора в реальный при постоянной температуре, давлении и концентрации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Теплота нейтрализации

Рассмотрим реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например нейтрализацию соляной кислоты раствором едкого калия. Оба компонента полностью диссоциированы, поэтому уравнение нейтрализации



можно написать и ионной форме:



или



Таким образом, в случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от природы аниона кислоты и катиона основания, протекает один и тот же процесс – образование молекул воды из водородных и гидроксильных ионов. Понятно, что одному и тому же процессу соответствует один и тот же тепловой эффект, значение которого в разбавленных растворах при 25 °С, согласно первому следствию закона Гесса, рассчитывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}} &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}^+) - \\ &\quad - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}^-) = -55,9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стоит отметить, что в растворе кислоты свободных протонов H^+ нет, из H^+ и H_2O образуется ион гидроксония:

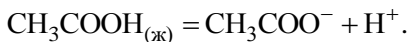


поэтому более правильной записью уравнения (2.94) будет следующая:

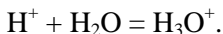
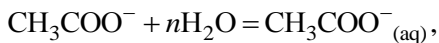


Иначе протекает процесс, когда либо кислота, либо основание, либо оба компонента являются слабыми электролитами. Рассмотрим пример нейтрализации уксусной кислоты раствором КОН. Процесс можно представить в виде следующих последовательных стадий.

1. Диссоциация – распад молекул слабой кислоты на ионы



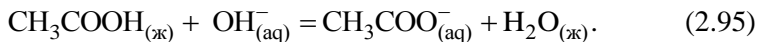
2. Гидратация ионов



3. Взаимодействие гидратированных ионов с образованием молекул воды



В упрощенном виде описанный процесс можно представить следующим образом:



Таким образом, тепловой эффект процесса нейтрализации слабой кислоты $\Delta H_{\text{нейтр}}$ является суммой теплового эффекта диссоциации молекул слабой кислоты $\Delta H_{\text{дис}}$, теплового эффекта образования гидратированных ионов слабой кислоты $\Delta H_{\text{гидр}}$ и теплового эффекта образования молекул воды

$$\Delta_r H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Кроме того, при более точных расчетах теплоты нейтрализации нужно учитывать, что при соединении растворов кислоты и основания происходит изменение объёмов как кислоты, так и основания, т. е. нужно учитывать еще две промежуточные теплоты разбавления. С учетом сказанного, выражения для теплоты нейтрализации будут иметь следующий вид:

– для реакций нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

$$\Delta_r H_{\text{нейтр}} = \Delta_m H_{\text{к-ты}} + \Delta_m H_{\text{осн}} + \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (2.96)$$

– для реакций нейтрализации слабой кислоты сильным основанием

$$\Delta_r H_{\text{нейтр}} = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta_m H_{\text{к-ты}} + \Delta_m H_{\text{осн}} + \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.97)$$

где $\Delta_m H_{\text{к-ты}}$, $\Delta_m H_{\text{осн}}$ – промежуточные теплоты разбавления кислоты и основания, равные разности соответствующих интегральных теплот растворения:

$$\Delta_m H_{\text{к-ты}} = \Delta_m H_2 - \Delta_m H_1,$$

где $\Delta_m H_1$ – интегральная теплота растворения, соответствующая начальной концентрации раствора кислоты; $\Delta_m H_2$ – интегральная

теплота растворения, соответствующая концентрации раствора кислоты после его разбавления.

Задание к работе

1. Калориметрическим методом определить теплоемкость системы и тепловые эффекты процессов нейтрализации:
 - а) сильной кислоты сильным основанием;
 - б) слабой кислоты сильным основанием.
2. Исследовать зависимость от температуры тепловых эффектов, энтропии, энергии Гиббса и максимальной работы.

Оборудование и реактивы

Калориметрическая установка (стакан на 500 см^3 – 1 шт. и на 250 см^3 – 2 шт., пенопластовый изолятор, полиэтиленовая крышка, термометр, магнитная мешалка со штативом, якорек магнитной мешалки), регулируемая водяная баня, весы аналитические с разновесами, цилиндр на 100 мл, растворы: 1 М NaOH – 400 мл, 1 М HCl – 200 мл, 1 М CH_3COOH – 200 мл.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Влияние температуры на термодинамические функции процесса нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

В опытах применяется та же калориметрическая установка, что и в предыдущей работе. В химический стакан калориметра наливают 100 мл раствора 1 М NaOH, включают магнитную мешалку и записывают установившуюся температуру раствора T_1 с точностью до 0,1 К (желательно $T_1 = 25\text{ }^\circ\text{C}$).

При работающей мешалке вливают 100 мл раствора 1 М HCl через воронку в стакан калориметра, отмечают самую высокую температуру T_{1x} после соединения растворов.

В регулируемой водяной бане прогревают порции по 100 мл растворов 1 М NaOH и 1 М HCl до $T_2 = 40\dots 45\text{ }^\circ\text{C}$. Проводят опыт, подобный вышеизложенному, и записывают самую высокую температуру T_{2x} .

Расчеты

1. Определить разность температур $\Delta T_1 = T_{1x} - T_1$.

2. Рассчитать стандартный тепловой эффект $\Delta_r H_1^\circ$ для реакции нейтрализации (2.94), согласно выражению (2.96), используя следующие справочные данные:

– для теплот образования веществ и ионов в растворе:

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})$	–285,84 кДж/моль
$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})})$	–484,9 кДж/моль
$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+)$	0,0 кДж/моль
$\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-)$	–229,94 кДж/моль
$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	–488,87 кДж/моль

– для интегральных теплот растворения кислот и щелочей в воде при 25 °С:

Число молей H_2O на 1 моль кислоты или щелочи	$\Delta_m H$, кДж/моль		
	HCl	NaOH	CH_3COOH
50	–73,28	–42,53	1,184
75	–73,65	–42,44	1,270
100	–73,85	–42,34	1,356
200	–74,20	–42,30	1,444

3. Вычислите теплоемкость системы

$$\Delta C_p = -\frac{\Delta_r H_1^\circ}{\Delta T_1} n,$$

где n – количество образовавшейся воды, моль.

4. Определите разность температур $\Delta T_2 = T_{2x} - T_2$.

5. Рассчитайте тепловой эффект реакции нейтрализации $\Delta_r H^\circ$ при температуре T_2 :

$$\Delta_r H_2^\circ = \frac{-\Delta C_p \Delta T_2}{n}.$$

6. Вычислите стандартное изменение энтропии $\Delta_r S^\circ$ по справочным данным:

$S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})$	69,96 Дж/(моль·К)
$S^\circ(\text{H}^+)$	0,0 Дж/(моль·К)
$S^\circ(\text{OH}^-)$	-10,57 Дж/(моль·К)

7. Определите изменение энтропии реакции ΔS при повышении температуры от T_1 до T_2

$$\Delta S = C_p(\text{H}_2\text{O}) \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad C_p(\text{H}_2\text{O}) = 75,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

а также значение $\Delta_r S_2^\circ$ при температуре T_2

$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ + \Delta S.$$

8. Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\circ$ и максимальную работу A_{max} при T_1 и T_2 ($A_{\text{max}} = -\Delta_r G^\circ$) по формуле

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ = T \Delta_r S.$$

Объясните причину изменений функций $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ и A_{max} с увеличением температуры.

Опыт 2. Влияние температуры на величину теплового эффекта процесса нейтрализации уксусной кислоты сильным основанием

В химический стакан калориметра наливают 100 мл раствора 1 М NaOH, включают магнитную мешалку и записывают установившуюся температуру раствора T_1 с точностью 0,1 К (оптимальная температура $T_1 = 25^\circ\text{C}$). При работающей мешалке вливают 100 мл раствора 1 М CH_3COOH через воронку в стакан калориметра и отмечают самую высокую температуру T_{1y} после соединения растворов.

В регулируемой водяной бане прогревают порции по 100 мл растворов 1 М NaOH и 1 М CH_3COOH до $T_2 = 40...45^\circ\text{C}$. Проводят реакцию нейтрализации и записывают самую высокую температуру в опыте T_{2y} .

Расчеты

1. Определите разность температур $\Delta T_3 = T_{1y} - T_1$.

2. Рассчитайте тепловой эффект $\Delta_r H_3^\circ$ для реакции нейтрализации (2.95), по справочным данным (см. опыт 1) для теплот образования.

3. Вычислите теплоемкость системы

$$\Delta C_p = -\frac{\Delta_r H_3^\circ}{\Delta T_3} n,$$

где n – количество образовавшейся воды, моль.

4. Определите разность температур $\Delta T_4 = T_{2y} - T_2$.

5. Рассчитайте тепловой эффект $\Delta_r H_4^\circ$ при T_2 :

$$\Delta_r H_4^\circ = \frac{-\Delta C_p \Delta T_4}{n}.$$

6. Исходя из выражения (2.97) вычислите суммарный тепловой эффект процессов диссоциации молекул и гидратации ионов уксусной кислоты:

$$(\Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{гидр}})_1 = \Delta_r H_3^\circ - \Delta_m H_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \Delta_m H_{\text{NaOH}} - \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$(\Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{гидр}})_2 =$$

$$= \Delta_r H_4^\circ - \Delta_m H_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \Delta_m H_{\text{NaOH}} - \Delta_r H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta C_p (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})(T_2 - T_1),$$

где $\Delta C_p (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 75,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$; промежуточные теплоты разбавления кислоты и основания рассчитайте на основании справочных данных для интегральных теплот растворения (см. опыт 1).

Объясните причину изменения величины теплового эффекта процесса нейтрализации слабой кислоты с увеличением температуры.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните постоянство теплот нейтрализации различных сильных кислот и оснований.

2. Приведите несколько формулировок второго закона термодинамики (наиболее общую, подходящую для химических процессов), напишите его математическое выражение.

3. Изобразите схематически график (в координатах $S - T$) изменения энтропии для перехода воды из твёрдого в жидкое и газообразное состояния.

4. В каком из следующих процессов (изотермическом, изобарическом, изохорическом, адиабатическом) при их обратимом изменении не происходит изменение энтропии системы? Почему?

5. Какие параметры системы необходимо поддерживать постоянными, чтобы по знаку ΔS можно было бы судить о направлении самопроизвольного процесса?

6. Как выражается энтропия системы в целом, если, она состоит из трёх частей, характеризующихся соответственно энтропиями S_1 , S_2 и S_3 ?

7. Расположите этилен, ацетилен и этан в порядке понижения энтропии (при одинаковых условиях).

8. Объясните (на основании второго закона термодинамики), почему самопроизвольное протекание реакции возможно при $\Delta G < 0$ (а не при $\Delta G > 0$ и $\Delta G = 0$).

9. Жидкость превращается в пар при определённых температуре и давлении. Каково соотношение между ΔG и ΔF для этого процесса?

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Закон действующих масс

Пределом протекания обратимых реакций в данных условиях является состояние химического равновесия, при котором ее характеристическая функция будет минимальна, а ее изменение равно нулю. *Химическим равновесием* называется такое состояние обратимого процесса

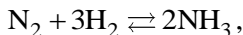


при котором скорость прямой реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ равна скорости обратной реакции $cC + dD \rightarrow aA + bB$. Закон действующих масс для записанного нами в общем виде процесса (3.1), протекающего в газовой фазе, при условиях, для которых применимы законы идеального газообразного состояния записывается в виде

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (3.2)$$

эта постоянная величина для данного химического процесса при заданных условиях протекания реакции называется *константой химического равновесия*; в выражении C_i – равновесная молярная концентрация i -го компонента.

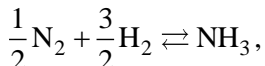
Числовое значение константы равновесия зависит от того, как написано уравнение реакции. Например, если реакцию синтеза аммиака написать



то выражение для константы равновесия примет вид

$$K_c = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3}$$

Если же эту реакцию написать



то

$$K'_c = \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot C_{\text{H}_2}^{3/2}}, \quad K_c \neq K'_c, \quad K_c = (K'_c)^2$$

При записи уравнения в обратном направлении константа равновесия реакции будет равна K_c^{-1} .

Если при вычислении константы равновесия пользоваться не концентрациями, а величинами, им пропорциональными, то численное значение константы равновесия будет уже иным. Для ранее написанной реакции (3.1) в общем виде выражение для константы равновесия через парциальные давления K_p примет вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{C}}^c \cdot p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b}, \quad (3.3)$$

где p_i – равновесное парциальное давление i -го компонента.

Выражение для константы равновесия через молярные доли компонентов в равновесной смеси реагирующих веществ:

$$K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}, \quad (3.4)$$

где x_i – молярная доля i -го компонента.

Парциальное давление рассчитывают по соотношению

$$p_i = p_0 x_i, \quad (3.5)$$

где p_0 – общее давление газовой смеси; а молярную долю по соотношению:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=0}^k n_i}, \quad (3.6)$$

где n_i – число моль i -го компонента в равновесной смеси.

Для установления взаимосвязи между K_c , K_p и K_x воспользуемся уравнением Менделеева–Клапейрона $p_i = C_i RT$ и соотношением (3.5), тогда для рассматриваемой реакции (3.1) константы связаны соотношениями:

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_x p_0^{(c+d)-(a+b)}, \quad (3.7)$$

в общем виде

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x p_0^{\Delta n}, \quad \Delta n = (c+d) - (a+b), \quad (3.8)$$

где Δn – разность количеств веществ газообразных продуктов и газообразных реагентов.

Константу равновесия можно выразить через степень превращения. Степенью превращения вещества α в химической реакции называется отношение числа молей вещества, вступившего в реакцию, к исходному числу молей этого вещества. Так, например, для реакции



$$K_p = \frac{[\alpha^2 (3-\alpha)]}{(1-\alpha)^3 p}, \quad \alpha_A = \frac{\Delta n_A}{n_A^0}, \quad \alpha_B = \frac{\Delta n_B}{n_B^0}, \quad \Delta n_A = n_A^0 - n_A, \quad \Delta n_B = n_B^0 - n_B,$$

где α_A , α_B – доля исходного вещества, претерпевшего превращение (степень превращения); Δn_A , Δn_B – количества молей компонентов А и В, претерпевших превращение; n_A^0 , n_B^0 – количества молей вещества А и В в исходном состоянии системы; n_A , n_B – количества молей А и В в равновесном состоянии системы. Если вещества А и В взяты в стехиометрическом соотношении, то

$$n_B^0 = 2n_A^0 \text{ и } \alpha_B = 2(\Delta n_A) / 2n_A^0 = \alpha_A.$$

Мера протекания реакции (химическая переменная, глубина реакции)

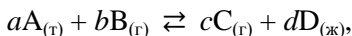
$$\xi = -\Delta n_i / \nu_i,$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент компонента химической реакции.

Тогда для реакции (3.9) получаем

$$\xi = \Delta n_A / 1 = \Delta n_B / 2 = \alpha.$$

Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ и чистых твердых и жидких фаз константа равновесия K_p выражается только отношением парциальных давлений газообразных реагентов. Например, для реакции



$$K_p = \frac{p_C^c}{p_B^b}.$$

Для реальных газов константу равновесия можно выразить через фугитивности компонентов в равновесной смеси, подставляя их вместо парциальных давлений этих компонентов в уравнение (3.3) с учетом определения фугитивности (2.90):

$$K_f = \left[\frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right]_{\text{равн}} \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} p_0^{\Delta n} = K_x K_\gamma p_0^{\Delta n}. \quad (3.10)$$

Или, введя коэффициенты активности для реакций в растворах и пользуясь уравнением (2.93), выражение константы равновесия можно записать так:

$$K_a = \left[\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \right]_{\text{равн}} \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_x K_\gamma. \quad (3.11)$$

3.2. Уравнение изотермы химической реакции

Величину изменения изобарного или изохорного потенциала при термодинамически обратимом протекании химической реакции (3.1) можно вычислить по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G_{p,T} = RT \left(\ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right) = RT (\ln \Pi - \ln K_p), \quad (3.12)$$

$$\Delta_r F_{V,T} = RT \left(\ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c \right) = RT (\ln \Pi - \ln K_c), \quad (3.13)$$

где p_i – произвольные (неравновесные) парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции; C_i – молярные концентрации начальных веществ и продуктов реакции в неравновесном состоянии, т. е. в момент смешения реагентов. Π – произведение реакции. Согласно выражению (2.88), $\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r F_{V,T}$.

Уравнения изотермы имеют большое практическое значение. С их помощью можно получить ответ на один из наиболее важных вопросов, стоящих перед химиком: определить принципиальную возможность протекания той или иной химической реакции. Рассмотрим на примере выражения (3.12):

- если $\Pi < K_p$, то $\Delta_r G < 0$, и самопроизвольное протекание реакции термодинамически возможно в прямом направлении;
- если $\Pi > K_p$, то $\Delta_r G > 0$, самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении невозможно, но возможно самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении;
- если $\Pi = K_p$, то $\Delta_r G = 0$, и система будет находиться в состоянии термодинамического равновесия уже в момент смешения реагентов, т. е. начальный состав реакционной смеси будет совпадать с равновесным составом.

Способность различных химических реакций к самопроизвольному их протеканию сопоставляют друг с другом при стандартных условиях исходной смеси, т. е. если принять, что $p_i = 1$ бар и $C_i = 1$ моль/л, то из (3.12) и (3.13) получим:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p^\circ, \quad (3.14)$$

$$\Delta_r F_T^\circ = -RT \ln K_c^\circ. \quad (3.15)$$

При стандартных условиях $\Delta_r G_T^\circ \neq \Delta_r F_T^\circ$.

С учетом соотношений (3.14) и (3.15) выражения (3.12) и (3.13) можно переписать следующим образом:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \Pi, \quad (3.16)$$

$$\Delta_r F_{V,T} = \Delta_r F_T^\circ + RT \ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \Delta_r F_T^\circ + RT \ln \Pi. \quad (3.17)$$

Если парциальные давления и K_p выражены в паскалях, то

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta n RT \ln 1,0133 \cdot 10^5 - RT \ln K_p, \quad (3.18)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных конечных и начальных продуктов реакции.

Уравнение (3.18) может быть записано в конечном виде:

$$\Delta_r G_T^\circ = 95728 \cdot nT - RT \ln K_p. \quad (3.19)$$

Расчет изменения энергии Гиббса или Гельмгольца для химической реакции производят, как описано в разделе 2.4.

Стандартная константа равновесия K_p° безразмерна. Размерность K_p определяется следующим соотношением:

$$K_p = K_p^\circ (p_0)^{\Delta n}. \quad (3.20)$$

Если $p_0 = p^\circ = 1$ бар, то $K_p = K_p^\circ$, размерность $[K_p] = (\text{бар})^{\Delta n}$.

Если $p_0 = 0,1013$ МПа, то $K_p = K_p^\circ (0,1013)^{\Delta n}$, размерность $[K_p] = (\text{МПа})^{\Delta n}$.

3.3. Зависимость константы химического равновесия от температуры

Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры можно получить, дифференцируя по T правую и левую части уравнения (3.14):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^\circ)}{\partial T} \right)_p &= -R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \\ &= \frac{\Delta_r G^\circ}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p, \end{aligned} \quad (3.21)$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^\circ}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^\circ)}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (3.22)$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, можно преобразовать к более простому виду с учетом уравнения Гиббса–Гельмгольца (2.58):

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^\circ}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(\Delta_r G^\circ)}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}. \quad (3.23)$$

Аналогично получается выражение для зависимости K_c от температуры:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}. \quad (3.24)$$

Уравнения (3.23) и (3.24) называют **уравнениями изобары и изохоры** реакции соответственно. Из этих уравнений следует, что влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т. е.

$$\Delta_r H^\circ > 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p > 0, \quad (3.25)$$

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

$$\Delta_r H^\circ < 0, \text{ то } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p < 0, \quad (3.26)$$

и с повышением температуры константа равновесия будет уменьшаться, равновесие сместится в сторону реагентов.

3.4. Способы интегрирования уравнения изобары

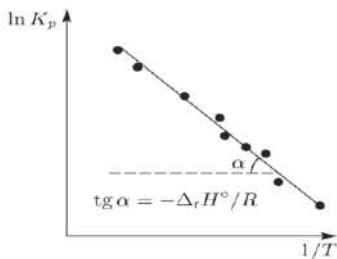
Интегрирование уравнения изобары дает возможность вычислить константу равновесия химической реакции по известным термодинамическим характеристикам реагентов.

3.4.1. Расчет константы равновесия по второму закону термодинамики

Если допустить, что в небольшом температурном интервале $\Delta_r H^\circ = \text{const}$, то интегрирование уравнения (3.23) приводит к выражению

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const} = \frac{A}{T} + B. \quad (3.27)$$

Из полученного уравнения видно, что если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то график $\ln K = f(1/T)$ представляет



Определение стандартной энтальпии реакции по зависимости логарифма константы равновесия от температуры

собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен A , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, B (см. рисунок). Следовательно,

$$\Delta_r H^\circ(\bar{T}) = -RA; \quad \Delta_r S^\circ(\bar{T}) = RB, \quad (3.28)$$

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

Интегрирование уравнения (3.23) в пределах $K_p(T_1)$, $K_p(T_2)$ и T_1 , T_2 позволяет получить соотношение

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.29)$$

Уравнение (3.29) дает возможность рассчитать K_p при температуре T_2 , если известна K_p при температуре T_1 . С помощью уравнения (3.29) можно также решить обратную задачу: вычислить тепловой эффект реакции по известным константам равновесия при температурах T_2 и T_1 .

3.4.2. Расчеты константы равновесия по третьему закону термодинамики

I. Метод Темкина–Шварцмана

Если в рассматриваемом температурном интервале нельзя пренебречь зависимостью стандартной энтальпии реакции от температуры, то можно воспользоваться методом, предложенным М.И. Темкиным и Л.А. Шварцманом.

Стандартное изменение энергии Гиббса при произвольной температуре определяется соотношением (2.74), а температурные зависимости стандартной энтальпии и энтропии реакции определяются выражениями (1.26) и (2.25) соответственно, тогда

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ =$$

$$= \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta_r C_p^{\circ} dT - \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^{\circ}}{T} dT. \quad (3.30)$$

Подставляя зависимость $\Delta_r C_p^{\circ}$ от температуры, выраженную уравнением

$$\Delta_r C_p^{\circ} = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-2} + \Delta d \cdot T^3, \quad (3.31)$$

в уравнение (3.30), после интегрирования получим:

$$\Delta_r G_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_{298}^{\circ} - \\ - T (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2} + \Delta d \cdot M_3), \quad (3.32)$$

где $M_0, M_1, M_2, M_{-2}, M_3$ — являются функциями температуры и представляют собой двойные интегралы, численные значения которых рассчитаны для различных температур вплоть до 2000 К и сведены в таблицы, составленные Темкиным и Шварцманом.

Подставив выражение (3.32) в уравнение (3.14), окончательно для константы равновесия получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_{298}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^{\circ}}{R} + \\ + \frac{1}{R} (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_{-2} + \Delta d \cdot M_3). \quad (3.33)$$

Если для всех участников реакции известны значения средних теплоемкостей, то уравнение (3.33) принимает вид

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_{298}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^{\circ}}{R} + \frac{\Delta_r \bar{C}_p}{R} M_0. \quad (3.34)$$

II. Вычисления константы равновесия по приведенным энергиям Гиббса

Данный способ расчета удобно использовать для реакций, протекающих в газовой фазе. Используя выражения (2.75) и (2.77), после

подстановки в уравнение (3.14) и несложных преобразований получаем:

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \left(\Delta_r \Phi^\circ - \frac{\Delta_r H^\circ(0)}{T} \right). \quad (3.35)$$

III. Вычисления константы равновесия по константам образования

Для многих реакций, протекающих с участием газообразных и твердых реагентов, расчет констант равновесия можно произвести по значениям констант равновесия реакций образования реагентов. Так, подставив выражение для изменения энергии Гиббса (2.72) в уравнение (3.14) и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным, получим:

$$\lg K_p(T) = \sum_1^i \left(n_i \lg K_f(T) \right)_{\text{прод}} - \sum_1^i \left(n_i \lg K_f(T) \right)_{\text{исх}}. \quad (3.36)$$

Здесь K_f – константа равновесия реакции образования реагентов из простых веществ. Причем для простых веществ $\lg K_f = 0$. Значения $\lg K_f$ приведены в таблицах в интервале температуры от 500 до 1000 К или представлены как функции температуры.

3.5. Принцип смещения равновесия Ле Шателье–Брауна

Сделанные нами качественные выводы (3.23) и (3.24) о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия **принципом Ле Шателье–Брауна**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект произведенного воздействия.

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

чества этого компонента. Влияние перечисленных факторов, в том числе и катализаторов, на смещение химического равновесия представлено в таблице.

Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье–Брауна)

Фактор	Направление смещения равновесия	Фактор	Направление смещения равновесия
Повышение температуры	Эндотермическая \rightarrow Экзотермическая \leftarrow	Снижение температуры	Эндотермическая \leftarrow Экзотермическая \rightarrow
Повышение давления (сжатие смеси)	$\Delta n < 0 \rightarrow$ $\Delta n > 0 \leftarrow$	Уменьшение давления (расширение смеси)	$\Delta n < 0 \leftarrow$ $\Delta n > 0 \rightarrow$
Увеличение концентрации одного из реагентов	\rightarrow	Уменьшение концентрации одного из реагентов	\leftarrow
Увеличение концентрации одного из продуктов	\leftarrow	Уменьшение концентрации одного из продуктов	\rightarrow
Введение инертного газа при $V = \text{const}$	Равновесие не смещается		
Введение инертного газа при $p = \text{const}$	$\Delta n < 0 \leftarrow$ $\Delta n > 0 \rightarrow$		
Введение одного из реагентов при $p = \text{const}$	\rightarrow (не всегда)	Введение одного из продуктов при $p = \text{const}$	\leftarrow (не всегда)
Введение катализатора	Равновесие не смещается		

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

Аналитическим выражением принципа Ле Шателье–Брауна, отражающего влияние давления на сдвиг равновесия, является уравнение Планка:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_r V}{RT}. \quad (3.37)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Равновесия в водных растворах комплексных соединений

Комплексообразование – ступенчатый процесс, каждая ступень характеризуется константой равновесия, которая называется *константой образования комплекса*, часто используется термин *константа устойчивости*.

Так, например, в растворе, содержащем ионы Hg^{2+} и Br^- , имеют место следующие равновесия (для простоты в выражениях для равновесных концентраций квадратные скобки при написании формул комплексных частиц опускаются):

Ступень	Равновесие	Ступенчатая константа образования	Значение ступенчатой константы
I	$\text{Hg}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}^+$	$K_1 = \frac{[\text{HgBr}^+]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}^-]}$	$1,12 \cdot 10^9$
II	$\text{HgBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_2$	$K_2 = \frac{[\text{HgBr}_2]}{[\text{HgBr}^+][\text{Br}^-]}$	$1,91 \cdot 10^8$

Сте- пень	Равновесие	Степенчатая константа образования	Значение ступенчатой константы
III	$\text{HgBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_3^-$	$K_3 = \frac{[\text{HgBr}_3^-]}{[\text{HgBr}_2][\text{Br}^-]}$	26,3
IV	$\text{HgBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HgBr}_4^{2-}$	$K_4 = \frac{[\text{HgBr}_4^{2-}]}{[\text{HgBr}_3^-][\text{Br}^-]}$	18,1

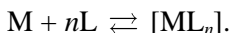
K_1, K_2, K_3, K_4 – ступенчатые константы образования комплексов характеризуют способность комплексообразователя к последовательному присоединению лигандов.

Общая константа образования β_n характеризует устойчивость комплекса $[\text{ML}_n]$ и равна произведению ступенчатых констант образования:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = \frac{[\text{HgBr}_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}^-]^4}.$$

В справочной литературе чаще указывается значение $\lg \beta_n$.

В общем виде для комплекса $[\text{ML}_n]$



Общая константа образования

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}. \quad (3.38)$$

Степенчатая константа образования

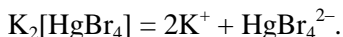
$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]}. \quad (3.39)$$

Легко показать, что

$$K_n = \frac{\beta_n}{\beta_{n-1}}, \quad \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n. \quad (3.40)$$

Процесс комплексобразования, как любой ступенчатый процесс, подчиняется общим закономерностям: каждая последующая ступень идет в меньшей степени, чем предыдущая, и значения характеризующих их констант в большинстве случаев уменьшается. Это объясняется влиянием ряда факторов: а) возрастанием пространственных затруднений при увеличении числа лигандов, если они обладают большими размерами, чем молекулы воды; б) электростатическим расталкиванием в случае заряженных лигандов.

Соединения, включающие комплексный катион или анион, ведут себя в водном растворе как сильные электролиты (первичная диссоциация комплекса). При этом происходит необратимая диссоциация на комплексные ионы и ионы, составляющие внешнюю сферу, например:



Затем происходит вторичная диссоциация комплекса уже по типу слабого электролита – внутренняя сфера комплекса в водном растворе обратимо подвергается акватации. При этом лиганды последовательно замещаются на молекулы воды:



(заряды частиц опущены). Равновесная концентрация воды здесь – величина постоянная (вода – растворитель), поэтому при рассмотрении равновесий в водных растворах комплексов молекулы воды при записи часто опускают. Покажем на примере рассмотренного ранее комплекса последовательный процесс акватации:

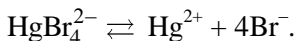
Ступень	Равновесие	Ступенчатая константа нестойкости
IV	$[HgBr_4]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [HgBr_3H_2O]^- + Br^-$ упрощенно $HgBr_4^{2-} \rightleftharpoons HgBr_3^- + Br^-$	$K_4^H = \frac{[HgBr_3^-][Br^-]}{[HgBr_4^{2-}]}$
III	$[HgBr_3H_2O]^- + H_2O \rightleftharpoons [HgBr_2(H_2O)_2] + Br^-$ упрощенно $HgBr_3^- \rightleftharpoons HgBr_2 + Br^-$	$K_3^H = \frac{[HgBr_2][Br^-]}{[HgBr_3^-]}$

Степень	Равновесие	Степенчатая константа нестойкости
II	$[\text{HgBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2] + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{HgBr}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{Br}^-$ $\text{HgBr}_2 \rightleftharpoons \text{HgBr}^+ + \text{Br}^-$	$K_2^{\text{H}} = \frac{[\text{HgBr}^+][\text{Br}^-]}{[\text{HgBr}_2]}$
I	$[\text{HgBr}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{Br}^-$ $\text{HgBr}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Br}^-$	$K_1^{\text{H}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}^-]}{[\text{HgBr}^+]}$

Константы K_1^{H} , K_2^{H} , K_3^{H} , K_4^{H} — называются *ступенчатыми константами нестойкости* (неустойчивости). *Общая константа нестойкости* равна произведению ступенчатых констант:

$$K_1^{\text{H}} = K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}} \cdot K_4^{\text{H}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{Br}^-]^4}{[\text{HgBr}_4^{2-}]}$$

Данное выражение отвечает гипотетическому равновесию:



Константа образования — обратная величина константе нестойкости:

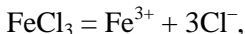
$$\beta_n = \frac{1}{K_n^{\text{H}}} \quad (3.41)$$

Чтобы ступенчатые константы образования и ступенчатые константы нестойкости соответствовали друг другу, нумерацию ступеней вторичной диссоциации комплексных частиц дают в обратном порядке.

Константы образования и нестойкости характеризуют устойчивость комплексных частиц: чем больше константа образования (меньше константа нестойкости), тем более устойчива комплексная частица, и наоборот. Знание констант устойчивости комплексов позволяет рассчитывать равновесные концентрации частиц в растворах, проводить сравнительную оценку прочности комплексов и т. д.

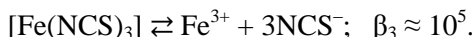
Устойчивость комплексов зависит от прочности химической связи между комплексообразователем и лигандами и определяется рядом факторов, таких как природа комплексообразователя, лиганда, растворителя.

Использование констант образования комплексов позволяет отличать их от солей. Комплексы и соли по-разному ведут себя в водных растворах: соли диссоциируют необратимо на катионы и анионы, а в комплексах происходит обратимое замещение лигандов на молекулы воды, характеризующееся соответствующими константами. Так, FeCl_3 относится к солям



поскольку для FeCl_3 $\beta_3 \approx 6$, и в разбавленных водных растворах диссоциация практически необратима.

В то же время $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ – комплексное соединение:



Задание к работе

1. Определить направление процесса в неравновесной системе с помощью изотермы химической реакции.
2. Рассчитать состав равновесной смеси ионов в растворе, используя значения констант равновесия.
3. Определить отношение констант равновесия при температурах T_2 , T_1 и рассчитать тепловой эффект процесса образования комплексного соединения, используя уравнение изобары реакции.

Оборудование и реактивы

Железный вертикальный штатив с термометром, химический стакан на 250 мл, пластмассовый штатив с шестью пронумерованными пробирками на 15...20 мл (№ 1–6), две пронумерованные колбы на 50 мл (№ 1, 2), два цилиндра на 10 мл, растворы: 1) 0,02 М KSCN + 0,001 М FeCl_3 ; 2) 0,001 М FeCl_3 ; 3) 0,02 М KCl ; 4) 0,02 М KF ; горячая вода, $T = 50^\circ\text{C}$.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Применение уравнения изотермы химической реакции для определения направления процесса

1. Пользуясь справочными данными по константам образования различных комплексов железа(III), напишите процессы образования шести различных комплексных соединений, образованных ионами железа Fe^{3+} и роданид-ионами SCN^- . Напишите выражения для ступенча-

тых констант образования и их значения. Напишите выражения для общих констант образования, их значения и процессы им соответствующие.

Лиганд	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$	$\lg \beta_6$
SCN^-	3,03	4,33	4,63	4,53	4,23	3,23
Cl^-	1,48	1,78	0,78	-0,85	—	—
F^-	6,04	10,74	13,74	15,74	16,10	>16,10

2. Сделайте вывод о наиболее устойчивом комплексном соединении в растворе. Основываясь на этом выводе, напишите уравнение реакции, исходя из KSCN и FeCl_3 в молекулярном и ионном виде. Напишите выражение константы равновесия K_c для данного процесса и ее значение.

3. Напишите выражение изотермы химической реакции через текущие концентрации компонентов исследуемой системы. Каково соотношение между величинами P_c и K_c в условиях равновесия для данного раствора?

4. Налейте в пробирку 3 мл раствора из колбы № 1, содержащего $0,001\text{M Fe}^{3+}$ и $0,020\text{M SCN}^-$. Добавьте в пробирку 7 мл раствора из колбы № 2, содержащего $0,001\text{M Fe}^{3+}$. Как изменилось при этом в растворе общее содержание железа C_{Fe} и роданида C_L ? Каким стало соотношение C_L/C_{Fe} ?

5. Как изменилось значение комплекса текущих концентраций P_c в момент добавления раствора № 2: уменьшилось или увеличилось? Каким стало соотношение в этот момент между P_c и K_c , какой знак (> 0 или < 0) приобрела величина $\Delta_r G$? В какую сторону произошло смещение равновесия? Сделанные выводы подтвердите расчетом.

6. Используя принцип Ле Шателье–Брауна, объясните наблюдаемые изменения.

Пробирку с полученным раствором сохраните для последующих опытов (пробирка № 1).

Опыт 2. Приготовление растворов различной интенсивности окрашивания и расчет равновесного состава растворов по константам устойчивости

1. В дополнение к раствору в пробирке № 1 с соотношением $C_L/C_{\text{Fe}} = 6$ приготовьте еще четыре раствора с соотношением $C_L/C_{\text{Fe}} = 8, 10, 14$ и 20 (пробирки № 2, 3, 4 и 5). Для этого смешайте растворы из

колб № 1 и № 2 в соотношении 4 мл/6 мл, 5 мл/5 мл, 7 мл/3 мл и 10 мл/0 мл. Вы получите в пробирках серию растворов с цветовой гаммой от светлого буро-желтого до темного кирпично-красного. Интенсивность окрашивания раствора определяется концентрацией комплексных ионов $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$.

2. Составьте таблицу для расчета равновесного состава изучаемой системы. Вводя следующие обозначения: $[\text{Fe}^{3+}]$ – равновесная концентрация ионов железа в растворе; C_{Fe} – общая концентрация железа в растворе; $[\text{L}]$ – равновесная концентрация роданид-ионов; C_{L} – общая концентрация лиганда в растворе; $[\text{FeL}_n]$ – равновесная концентрация комплекса в растворе, выведите в общем виде выражение для расчета $[\text{FeL}_n]$. Так как в изучаемой системе присутствует избыток лиганда, то $[\text{L}] \approx C_{\text{L}}$. Проведите расчет равновесного состава растворов пробирок № 1–5.

3. Составьте таблицу равновесных составов растворов.

Номер пробирки	C_{L} , моль/л	$[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, моль/л	$[\text{Fe}^{3+}]$, моль/л
1			
2			
3			
4			
5			

4. Отметьте корреляцию изменения интенсивности окрашивания растворов с изменением концентрации комплексного соединения. Какая из концентраций: C_{L} , $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ или $[\text{Fe}^{3+}]$ изменяется наиболее сильно? Наиболее медленно?

Опыт 3. Определение теплового эффекта образования комплексного соединения $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ по уравнению изобары химической реакции

В небольшом интервале температур от T_1 до T_2 , принимая тепловой эффект реакции постоянным, $\Delta_r H = \text{const}$, можно определить величину $\Delta_r H$ с помощью уравнения, полученного после интегрирования изобары:

$$\Delta_r H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)},$$

где $K_c(T_1)$ и $K_c(T_2)$ – константы равновесия при T_1 и T_2 соответственно.

В пробирку № 6 налейте 5 мл раствора из колбы № 1 ($C_L = 0,020$ моль/л, $C_{Fe} = 0,001$ моль/л). Измерьте температуру раствора T_1 . Сравните раствор № 6 по цвету с раствором № 5. Поместите пробирку № 6 в химический стакан емкостью 250 мл с нагретой до $45...50^\circ\text{C}$ водой. Поместите термометр в пробирку и закрепите его в штативе. После того как раствор в пробирке № 6 прогреется до $42...45^\circ\text{C}$, запишите температуру раствора T_2 . Измерения температуры следует производить с точностью до $0,1^\circ\text{C}$.

Уберите термометр из пробирки, пробирку из воды и, сравнивая по цвету посветлевший раствор № 6 с растворами № 1–5, определите концентрацию $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ в подогретом растворе, используя таблицу равновесных составов из опыта 2. Изменение цвета раствора при нагревании происходит в результате изменения концентрации комплексного соединения, от $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]_{T_1}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]_{T_2}$, поэтому

$$\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]_{T_2}}{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]_{T_1}}.$$

Рассчитайте величины отношения $K_c(T_2)/K_c(T_1)$, а затем тепловой эффект реакции $\Delta_r H$. Экзо- или эндотермической является реакция?

С помощью уравнения изобары химической реакции (3.23)–(3.26) объясните наблюдаемое смещение равновесия при увеличении температуры.

Опыт 4. Смещение равновесия и конкурирующие лигандообменные процессы

1. В две пробирки № 7 и № 8 добавьте по 5 мл раствора из колбы № 1 ($C_L = 0,020$ моль/л, $C_{Fe} = 0,001$ моль/л). В пробирку № 7 добавьте 5 мл $0,02$ М раствора KCl , в пробирку № 8 добавьте 5 мл $0,02$ М раствора KF . Что наблюдаете?

2. Используя справочные данные (опыт 1), сравните устойчивость роданидных, хлоридных и фторидных комплексов железа. Происходит ли образование хлоридных комплексов в растворе пробирки № 7? Основываясь на принципе Ле Шателье–Брауна, объясните наблюдаемые в пробирке № 7 изменения.

3. Определите наиболее устойчивый фторидный комплекс железа(III), напишите реакцию его образования, исходя из $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ и KF в молекулярном и ионном виде. Запишите через равновесные концен-

трации выражение для константы равновесия K_c этого процесса, а также выразите ее через известные величины общих констант образования роданидного и фторидного комплексов, приведите численное значение константы равновесия. Рассчитайте равновесный состав раствора пробирки № 8.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте качественную характеристику термодинамического равновесия закрытой системы, в которой протекает химическая реакция.

2. Как можно определить, что в системе наступило равновесие?

3. Выразите константу равновесия реакции $AB_{(г)} = A_{(г)} + B_{(г)}$ через степень диссоциации АВ и давление.

4. Выведите соотношения между K_p и K_c для равновесия: $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)}$.

5. Преобразуйте соотношение $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K$ так, чтобы было видно, как температура влияет на константу равновесия.

6. Предложите способ расчета ΔG° , ΔH° и ΔS° на основе известных значений констант равновесия исследуемой химической реакции при двух температурах.

7. Константа равновесия некоторой реакции при 293 К равна $5 \cdot 10^{-3}$, а при 1000 К составляет $2 \cdot 10^{-6}$. Определите (без расчетов) знак ΔH этой реакции.

8. При повышении температуры давление в системе $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ повышается. Определите знак изменения энтальпии реакции.

9. Для каких из указанных реакций уменьшение объёма сосуда приведёт к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры?

а) $N_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{(г)}$, $\Delta H > 0$;

б) $CO_{2(г)} + C_{(т)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$, $\Delta H > 0$;

в) $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{2(г)}$, $\Delta H < 0$;

г) $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_{2(г)}$, $\Delta H < 0$.

10. Напишите выражения константы равновесия для следующих реакций, протекающих по уравнениям:

а) $FeO_{(т)} + H_{2(г)} \rightleftharpoons Fe_{(т)} + H_2O_{(г)}$;

б) $2CO_{(г)} \rightleftharpoons C_{(т)} + O_{2(г)}$;

в) $2Cu_{(т)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2CuO_{(т)}$.

4. РАСТВОРЫ

4.1. Способы выражения состава раствора

Раствор – гомогенная система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов. Состав растворов принято выражать в мольных долях, в весовых процентах, в молях, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в грамм-эквивалентах растворенного вещества на литр раствора (нормальность). Формулы для расчета различных концентраций приведены в табл. 4.1.

Т а б л и ц а 4.1

Различные концентрационные шкалы

Массовая доля ω_i (g_i – масса i -го вещества)	$\omega_i = g_i / \sum g_i$
Мольная доля x_i (n_i – количество i -го вещества в молях)	$x_i = n_i / \sum n_i$
Моляльность C_m – количество i -го компонента (в молях) на 1 кг (1000 г) растворителя (g_l – масса растворителя)	$C_m = \frac{1000n_i}{g_l}$
Молярность C_i – количество i -го компонента (в молях) в 1 л раствора	$C_i = \frac{n_i}{V}$

Для пересчета концентраций можно воспользоваться следующими соотношениями (индекс 1 относится к растворителю, 2 – к растворенному веществу):

$$\text{молярность} \rightarrow \text{моляльность} : C_m = \frac{1000C}{1000\rho - cM_2};$$

$$\text{моляльность} \rightarrow \text{мольная доля} : x_i = \frac{C_m}{C_m + 1000 / M_1},$$

где ρ – плотность раствора; M_i – молярная масса i -го компонента раствора.

В химии принято несколько способов классификации растворов по различным признакам. Так, по агрегатному состоянию различают *газообразные, жидкие и твердые* растворы.

В термодинамике различают растворы *идеальные, предельно разбавленные и реальные*. Признаками идеальности растворов являются: аддитивность парциальных давлений, парциальных объемов, теплостей и энтальпий компонентов. Тепловой эффект при образовании идеального раствора равен нулю, объем не изменяется, а энтропия равна идеальной энтропии смешения. Идеальный газовый раствор – это раствор, образованный идеальными газами. Энергия взаимодействия частиц такого раствора пренебрежимо мала по сравнению с полной энергией системы. Для смеси K идеальных газов выполняется **закон Дальтона**

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_K \quad (4.1)$$

и **закон Амага**

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_K, \quad (4.2)$$

где p_i – парциальное давление i -го компонента; V_i – парциальный объем. *Парциальным давлением* компонента p_i называется давление, которое производил бы данный компонент, находясь в том же количестве, в том же объеме и при той же температуре, что и в смеси. Следует помнить, что при формулировке законов Дальтона и Амага предполагается, что два параметра (T , V и p) фиксированы.

Под идеальным конденсированным раствором обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется **закон Рауля**: *давление пара компонента над раствором пропорционально его мольной доле в растворе*

$$p_i = p_i^\circ x_i, \quad (4.3)$$

где p_i – давление насыщенного пара компонента над раствором; p_i° – давление насыщенного пара над чистым компонентом; x_i – мольная доля i -го компонента в растворе. Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{p_1 - p_1^\circ}{p_1^\circ} = 1 - x_1 = x_2, \quad (4.4)$$

т. е. относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле (x_2) растворенного вещества.

Для идеального бинарного раствора, согласно закону Дальтона, общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений p_1 и p_2 :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^\circ x_1 + p_2^\circ x_2 = p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) x_2, \quad (4.5)$$

т. е. давление пара линейно зависит от состава раствора.

В реальных предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества – **закон Генри**:

$$p_2 = K_{\Gamma} x_2, \quad (4.6)$$

где K_{Γ} – константа Генри ([Па, бар, атм]). В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_{\Gamma} = p_2^\circ$). В реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля.

4.2. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями

4.2.1. Закон распределения

Растворы жидкостей в жидкостях очень разнообразны по своей природе и свойствам. Растворимость жидкостей в жидкостях зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, присутствия в растворе посторонних веществ. Существуют растворы с неограниченной взаимной растворимостью, ограниченной взаимной растворимостью и с практически полной взаимной нерастворимостью жидкостей.

Если системе из двух взаимно нерастворимых или растворимых жидкостей добавить третье вещество, способное в них растворяться, то добавляемое вещество будет распределяться между обеими жидкими фазами. Равновесие растворенного вещества между несмешивающимися растворителями характеризуется равенством его химических потенциалов в обеих фазах. Выражая химические потенциалы раство-

ренного вещества в обоих случаях через активности из уравнения (2.92), получаем:

$$\mu_i^{\circ(1)} + RT \ln a_i^{(1)} = \mu_i^{\circ(2)} + RT \ln a_i^{(2)}, \quad (4.7)$$

где $a_i^{(1)}$ и $a_i^{(2)}$ – активности растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях; $\mu_i^{\circ(1)}$ и $\mu_i^{\circ(2)}$ – стандартные химические потенциалы растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях; они зависят от природы растворенного вещества и растворителя.

После небольших преобразований уравнения (4.7) получим:

$$K = \frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}}; \quad (4.8)$$

$$\ln K = \frac{1}{RT} (\mu_i^{\circ(2)} - \mu_i^{\circ(1)}). \quad (4.9)$$

Из выражения (4.8) следует, что *отношение активностей растворенного вещества при равновесном распределении его между двумя несмешивающимися растворителями при данной температуре есть величина постоянная*. Соотношение (4.8) называется **коэффициентом (или константой) распределения**. Из уравнения (4.9) следует, что коэффициент распределения не зависит от активностей растворенного вещества в обоих растворителях, но зависит от температуры, от природы растворенного вещества и от природы растворителя.

Обратим внимание, что при записи выражения (4.8) принято в числителе помещать активность вещества в органической фазе, а в знаменателе – активность в фазе неорганической.

Выражая активности растворенного вещества в обоих растворителях через коэффициенты активностей и концентрации: $a_i = f_i C_i$, получаем вместо уравнения (4.8) соотношение

$$K = \frac{f_i^{(1)} C_i^{(1)}}{f_i^{(2)} C_i^{(2)}}; \quad (4.10)$$

отсюда

$$K' = \frac{C_i^{(1)}}{C_i^{(2)}}; \quad K' = K \frac{f_i^{(1)}}{f_i^{(2)}}, \quad (4.11)$$

где $f_i^{(1)}$ и $f_i^{(2)}$ – коэффициенты активности растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях (в молярной шкале концентрации); $C_i^{(1)}$ и $C_i^{(2)}$ – концентрации растворенного вещества в 1-м и 2-м растворителях соответственно; K' – формальный коэффициент распределения, который зависит от концентрации растворенного вещества в обоих растворителях.

При разбавлении раствора коэффициенты активности приближаются к единице, а их соотношение становится приблизительно постоянным. Поэтому в разбавленных растворах формальный коэффициент распределения практически не зависит от концентрации. Для таких растворов можем записать

$$K' = \frac{C_i^{(1)}}{C_i^{(2)}} \approx K. \quad (4.12)$$

Уравнение (4.12) довольно хорошо оправдывается в тех случаях, когда величина молекул распределяющегося компонента одинакова в обеих фазах, т. е. нет ни диссоциации, ни ассоциации частиц. Например, при распределении янтарной кислоты $C_2H_4(COOH)_2$ между этиловым спиртом (1) и водой (2) при 298 К $K = 5,38 = \text{const}$ в широком интервале изменения концентраций янтарной кислоты. Степень диссоциации янтарной кислоты очень мала и ею можно пренебречь, т. е. считать янтарную кислоту при рассмотрении ее распределения между двумя растворителями приближенно как недиссоциирующее соединение. Рассмотрим более сложные случаи.

1. *Распределяемое вещество в водном слое диссоциирует на ионы.*

Рассмотрим бинарный одно-одновалентный электролит, диссоциирующий в водной фазе



Коэффициент распределения в данном случае запишется в виде

$$K = \frac{C_1}{C_2}, \quad (4.13)$$

где C_2' – равновесная концентрация недиссоциированных молекул в водном слое:

$$C_2' = (1 - \alpha)C_2, \quad (4.14)$$

где α – степень диссоциации.

Тогда коэффициент распределения равен:

$$K = \frac{C_1}{C'_2} = \frac{C_1}{(1-\alpha)C_2}. \quad (4.15)$$

Константа диссоциации выражается соотношением

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{(C_2\alpha)^2}{(1-\alpha)C_2}. \quad (4.16)$$

Исключая $(1-\alpha)$ из уравнений (4.15) и (4.16), получим

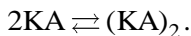
$$KK'_d = \frac{C_1}{\alpha^2 C_2^2}, \text{ где } K'_d = \frac{1}{K_d}.$$

При $\alpha \rightarrow 1$ это соотношение принимает вид

$$KK'_d = \frac{C_1}{C_2^2}. \quad (4.17)$$

2. Распределяемое вещество в водном слое частично ассоциирует в димеры.

Процесс ассоциации в водном слое протекает по следующей схеме:



Константа распределения также выражается уравнением (4.13), где C'_2 – равновесная концентрация неассоциированных (простых) молекул в водном слое:

$$C'_2 = (1-\beta)C_2, \quad (4.18)$$

где β – степень ассоциации простых молекул в димеры.

Тогда коэффициент распределения равен:

$$K = \frac{C_1}{C'_2} = \frac{C_1}{(1-\beta)C_2}. \quad (4.19)$$

Константа ассоциации выражается соотношением

$$K_{ac} = \frac{[(KA)_2]}{[KA]^2} = \frac{(C_2\beta)/2}{C_2^2(1-\beta)^2}. \quad (4.20)$$

Исключая $(1 - \beta)$ из уравнений (4.19) и (4.20), получаем

$$K_{ac} = \frac{C_2 \beta K^2}{2C_1^2} \text{ или } C_1 = \frac{C_2 \beta K^2}{2C_1 K_{ac}}. \quad (4.21)$$

Учтем, что

$$\beta = \frac{C_2 - C'_2}{C_2} \text{ и } C'_2 = \frac{C_1}{K}$$

окончательно получаем

$$C_1 = \frac{K^2}{2K_{ac}} \frac{C_2}{C_1} - \frac{K}{2K_{ac}}. \quad (4.22)$$

На графике в координатах $C_1 - C_2/C_1$, построенном по опытным данным, получается прямая с угловым коэффициентом $A = K^2/(2K_{ac})$ и свободным членом $B = K/(2K_{ac})$. Отсюда вычисляем K и K_{ac} :

$$K = A/B; \quad K_{ac} = K/2B. \quad (4.23)$$

3. Распределяемое вещество в органическом слое частично ассоциирует в димеры.

Коэффициент распределения в данном случае будет выражаться уравнением

$$K = \frac{C'_1}{C_2} = \frac{C_1(1-\beta)}{C_2}. \quad (4.24)$$

где C'_1 – равновесная концентрация неассоциированных (простых) молекул в органическом слое:

$$C'_1 = (1 - \beta)C_1, \quad (4.25)$$

где β – степень ассоциации простых молекул в димеры. Константа ассоциации выражается соотношением

$$K_{ac} = \frac{[(KA)_2]}{[KA]^2} = \frac{(C_1 \beta) / 2}{C_1^2 (1 - \beta)^2}. \quad (4.26)$$

Исключая $(1 - \beta)$ из уравнений (4.25) и (4.26), получаем

$$K_{ac} = \frac{C_1\beta}{2C_2^2K^2} \text{ или } C_2 = \frac{C_1\beta}{2C_2K_{ac}K^2}. \quad (4.27)$$

Учтем, что

$$\beta = \frac{C_1 - C'_1}{C_1} \text{ и } C'_1 = KC_2,$$

окончательно получаем

$$C_2 = \frac{1}{2K_{ac}K^2} \frac{C_1}{C_2} - \frac{1}{2K_{ac}K}. \quad (4.28)$$

На графике в координатах $C_2 - C_1/C_2$, построенном по опытным данным, получается прямая с угловым коэффициентом $A = 1/(2K^2K_{ac})$ и свободным членом $B = 1/(2KK_{ac})$. Отсюда вычисляем K и K_{ac} :

$$K = B/A; \quad K_{ac} = 1/2KB. \quad (4.29)$$

Если одновременно протекают процессы диссоциации и ассоциации, то выражения получаются более сложными. Все отклонения от законов идеальных растворов учитываются коэффициентами активности. Поэтому, если известны активности распределяемого компонента в двух растворителях, то уравнением (4.28) можно пользоваться также и при диссоциации или ассоциации молекул в растворе.

4.2.2. Экстракция

На распределении вещества между двумя несмешивающимися растворителями основан метод экстракции.

Экстракция – способ разделения и извлечения компонентов смеси путем их перевода из одной жидкой фазы (например, водного раствора) в другую (обычно органическую). Экстракция широко применяется для извлечения составных частей из сложных природных и технических растворов, в аналитической химии и т. п. В фармакологии экстракцию применяют для извлечения из растительного сырья эфирных масел, алкалоидов и других физиологически активных веществ.

При экстракции одновременно протекают процессы: образование экстрагируемых соединений; распределение экстрагируемых соедине-

ний между водной и органической фазами; реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

Соединение, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют *экстрагентом*. Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют *экстрактом*, а оставшуюся водную фазу – *рафинадом*.

Количественно экстракцию оценивают параметром – степенью извлечения R :

$$R = \frac{n^o}{n^o - n^B}, \quad (4.30)$$

где n^o – количество извлеченного вещества (количество вещества в органической фазе); n^B – количество вещества, оставшегося в водной фазе.

По способу проведения экстракция может быть однократной, многократной, непрерывной и противоточной. При однократной экстракции экстрагент в один прием добавляется к водной фазе; полученная смесь перемешивается, выдерживается некоторое время, достаточное для расслаивания жидкостей, и экстракт отделяется от рафинада. Эффективность такой экстракции оценивается степенью извлечения R , рассчитываемой по формуле

$$R = \frac{K}{K + \frac{V^B}{V^o}}, \quad (4.31)$$

где V^o и V^B – объемы органической и водной фаз соответственно; K – коэффициент распределения.

Для увеличения полноты извлечения экстрагирование проводят последовательно в несколько стадий небольшими порциями экстрагента. Такая экстракция называется многократной или дробной. Методика дробной экстракции заключается в том, что в водную фазу добавляется не весь экстрагент в один прием, а лишь его некоторая доля, с которой проводится первичная экстракция. В оставшийся после экстрагирования рафинад добавляется следующая доля экстрагента, и вновь проводится экстракция. Число добавок экстрагента определяет кратность

экстракции. Степень извлечения вещества после n -кратной экстракции описывается уравнением

$$R = 1 - \left[\frac{1}{K \frac{V^o}{V^B} + 1} \right]^n. \quad (4.32)$$

Расчеты показывают, что для достижения степени извлечения, близкой к единице, как правило достаточно провести 5–6 экстракций. Многократная экстракция эффективнее однократной. Однако она характеризуется большей трудоемкостью и большими энергозатратами.

Вычислим массу m_n , которая останется в водном растворе после n экстракций одинаковыми объемами органического экстрагента. Пусть начальная масса экстрагируемого вещества в исходном водном растворе составляет m_0 и после первой экстракции осталось m_1 ; тогда при установлении равновесия между двумя растворителями для коэффициента распределения получаем уравнение

$$K = \frac{C_i^{(1)}}{C_i^{(2)}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \frac{V^B}{V^o}, \quad (4.33)$$

откуда

$$m_1 = m_0 \frac{V^B}{V^B + KV^o},$$

где V^B – объем экстрагируемого водного раствора; V^o – объем органического экстрагента. После второй экстракции

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \frac{V^B}{V^o}; \quad m_2 = m_1 \frac{V^B}{V^B + KV^o} = m_0 \left(\frac{V^B}{V^B + KV^o} \right)^2, \quad (4.34)$$

где m_2 – масса вещества, которая осталась в водном растворе после второй экстракции. После n экстракций в водном растворе останется вещества по массе:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V^B}{V^B + KV^o} \right)^n. \quad (4.35)$$

При экстракции одним общим объемом, равном nV_0 , масса вещества, которая останется в экстрагируемом растворе согласно уравнению (4.33), будет равна

$$m' = m_0 \frac{V^B}{V^B + KnV^0} . \quad (4.36)$$

Из уравнений (4.35) и (4.36) следует, что экстрагирование в n раз более эффективно, чем проведение одной экстракции тем же общим объемом экстрагента. Связано это с тем, что при каждой новой экстракции исследуемый раствор приводится в контакт со свежей порцией экстрагента.

Непрерывная экстракция осуществляется при непрерывном перемещении двух фаз. Фаза с извлекаемым веществом, обычно водная, остается неподвижной, а через нее «пробулькивает» органическая фаза. В химической технологии многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке. Пусть, например, экстрагируемый раствор поднимается в вертикальной колонне снизу вверх, а экстрагент с большей плотностью мелкими каплями проходит через слой раствора сверху вниз. Между экстрагентом и экстрагируемым раствором в каждом слое устанавливается состояние, близкое к равновесному. При этом в верхней части колонны капли свежего экстрагента, встречаясь с экстрагируемым раствором, извлекают из него последние остатки вещества. А в нижней части колонны капли экстрагента встречаются со свежими порциями раствора и концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте достигает максимального значения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Выполняйте работу в вытяжном шкафу!

Цель работы: определение коэффициента распределения йода (I_2) между водой и четыреххлористым углеродом (CCl_4).

Реактивы: 1) 0,01 моль/л раствор $Na_2S_2O_3$ (тиосульфата натрия); 2) 0,001 моль/л $Na_2S_2O_3$; 3) раствор крахмала; 4) 0,05 моль/л раствор I_2 в CCl_4 ; 5) CCl_4 .

Посуда: 1) колбы с притертыми пробками на 200 мл – 4 шт.; 2) делительная воронка на 130...150 мл; 3) аппарат для встряхивания;

4) колба для разделенных слоев на 150 мл – 2 шт.; 5) бюретка для титрования 0,01 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (органического слоя); 6) бюретка для титрования 0,001 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (водного слоя); 7) конические колбы для титрования – 2 шт.; 8) пипетки на 25, 10, 5 и 2 мл; 9) цилиндр на 100 мл.

Экспериментальная часть

В колбах с притертыми пробками на 200 мл готовят четыре раствора в соответствии с табл. 4.2.

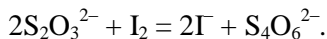
Т а б л и ц а 4.2

Приготовление растворов

Номер смеси	Объем раствора I_2 в CCl_4 , мл	Объем CCl_4 , мл	Объем воды, мл
1	5	15	100
2	10	10	100
3	12	8	100
4	15	5	100

Колбы с закрытыми пробками помещают в аппарат для встряхивания на 30...40 мин. Затем оставляют в покое на 15...20 мин до расслоения жидкостей и осторожно переливают в делительную воронку, через несколько минут отделяют водный и неводный слои, помещают их в разные колбы. Каждый из растворов (водный и неводный) можно считать равновесным, концентрации йода в них определяют титрованием.

Титрование неводного слоя. В колбу для титрования помещают 25 мл дистиллированной воды, отбирают пипеткой с помощью груши 2 мл пробы, добавляют пять капель раствора крахмала и титруют 0,01 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вода добавляется в пробу для титрования, так как тиосульфатом натрия можно титровать только водный раствор. В процессе титрования колбочку все время встряхивают, чтобы йод постепенно экстрагировался в водный слой. Титрование продолжают до момента обесцвечивания водного слоя, при условии полной экстракции йода из органического слоя в водный. При титровании происходит реакция окисления тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до тетрагидрат-иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



Каждый раствор титруют три раза и берут средний результат.

Титрование водного слоя. В колбу для титрования помещают 25 мл водного слоя, добавляют 5 капель крахмала и титрируют 0,001 моль/л раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения синей окраски.

Каждый раствор титрируют три раза и берут средний результат.

Концентрацию йода в водном и неводном слоях рассчитывают по формуле

$$C_{\text{сл}} V_{\text{сл}} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3},$$

откуда

$$C_{\text{сл}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{сл}}},$$

где $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л;
 $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл; $V_{\text{сл}}$ – объем слоя, взятого на титрование (в случае титрования неводного слоя добавленную воду не учитывают), мл.

Результаты эксперимента заносят в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3

Результаты эксперимента

Но- мер сме- си	Количество 0,001 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование водного слоя			$C_2(\text{I}_2)$ в вод- ном слое	Количество 0,01 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование неводного слоя			$C_1(\text{I}_2)$ в невод- ном слое	$K = \frac{C_1}{C_2}$
	1 тит	2 тит	3 тит		1 тит	2 тит	3 тит		
1									
2									
3									
4									

1. Рассчитайте коэффициент распределения, исходя из экспериментальных данных.

2. В табл. 4.4 приведены равновесные концентрации йода в воде и четыреххлористом углероде при 25 °С.

Таблица 4.4

Концентрация йода в воде

Вещество	Концентрация йода $\times 10^3$, г/л		
CCl_4	4,41	6,97	10,9
H_2O	0,0516	0,0818	0,128

Каким закономерностям подчиняется распределение третьего вещества между двумя несмешивающимися растворителями? Найдите коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой. Рассчитаете сколько нужно взять четыреххлористого углерода, чтобы из 500 мл водного раствора йода извлечь его: а) на 90 %; б) 99,9 % в процессе однократного экстрагирования. От чего зависит коэффициент распределения?

3. Определите степень извлечения йода из 500 мл водного раствора четыреххлористым углеродом при однократной экстракции 30 мл CCl_4 и при многократной экстракции тремя порциями по 10 мл CCl_4 . Какая экстракция более эффективна – однократная или многократная? Сформулируйте закон распределения.

4. Пять литров водного раствора йода (концентрация 0,2 г/л) дробно экстрагировали при 25 °С двумя отдельными порциями по 200 мл CCl_4 . Сколько йода останется в водном растворе после экстракций? Каков будет остаток, если вместо CCl_4 взять сероуглерод? Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 590. Как выбирается растворитель для экстракции?

4.3. Коллигативные свойства растворов

При внесении растворенного вещества в чистый растворитель наблюдается понижение давления пара растворителя, уменьшение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора, а также при наличии полупроницаемой мембраны между раствором и растворителем явление осмоса. Все перечисленные эффекты рассматривают как проявление *коллигативных свойств* раствора, т. е. свойств, зависящих только от количества растворенного вещества.

Зависимость давления насыщенного пара над раствором твердых веществ в летучих растворителях выражается законом Рауля:

$$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = \frac{\Delta p}{p_1^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2, \quad (4.37)$$

где p_1° – давление пара над чистым растворителем; p_1 – давление пара растворителя над раствором данной концентрации; $\Delta p / p_1^\circ$ – относительное понижение давления пара растворителя; n_2 – число молей растворенного вещества; n_1 – число молей растворителя.

Молярная масса растворенного вещества M_2 при $x_2 \ll x_1$ равна:

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2},$$

откуда

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 p_1^\circ}{m_1 (p_1^\circ - p_1)}. \quad (4.38)$$

Уравнение Рауля, учитывающее диссоциацию (ассоциацию) растворенного вещества в случае растворов электролитов, имеет вид

$$\frac{\Delta p}{p_1^\circ} = \frac{i n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{i n_2}{n_1}, \quad (4.39)$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа рассчитывается следующим образом:

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (4.40)$$

где α – степень диссоциации вещества; v – число частиц, на которые диссоциирует молекула. Так, например, для NaCl $v = 2$, а в случае BaCl_2 $v = 3$.

Зависимость повышения температуры кипения ($\Delta T_{\text{к}} = T_{\text{к}} - T_{\text{к}}^\circ$) разбавленного раствора от моляльной концентрации C_m выражается уравнением для недиссоциирующих веществ

$$\Delta T_{\text{к}} = K_{\text{с}} C_m \quad (4.41)$$

и уравнением для диссоциирующих веществ

$$\Delta T_{\text{к}} = iK_{\text{э}}C_m, \quad (4.42)$$

где $T_{\text{к}}^{\circ}$, T – температура кипения растворителя и раствора; $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая постоянная растворителя ($[\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}]$)

$$K_{\text{э}} = \frac{RT_{\text{н.т.к}}^2}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}}, \quad (4.43)$$

$T_{\text{н.т.к}}$ – нормальная температура кипения чистого растворителя; $\Delta H_{\text{исп}}$ – удельная теплота испарения растворителя.

По повышению температуры кипения раствора можно определить молекулярную массу вещества

$$M_2 = \frac{1000K_{\text{э}}m_2}{m_1\Delta T_{\text{к}}}, \quad (4.44)$$

где M_2 – молекулярная масса растворенного вещества; m_2 – масса растворенного вещества; m_1 – масса растворителя.

Зависимость понижения температуры замерзания ($\Delta T_3 = T_3^{\circ} - T_3$) разбавленного раствора от моляльной концентрации C_m выражают для недиссоциирующих веществ уравнением

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}}C_m, \quad (4.45)$$

для диссоциирующих веществ уравнением

$$\Delta T_3 = iK_{\text{кр}}C_m, \quad (4.46)$$

где T_3° , T_3 – температура замерзания чистого растворителя и раствора; $K_{\text{к}}$ – криоскопическая постоянная растворителя ($[\text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}]$)

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}}, \quad (4.47)$$

$T_{\text{пл}}$ – температура плавления чистого растворителя; $\Delta H_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления растворителя.

По понижению температуры замерзания раствора можно определить молекулярную массу вещества

$$M_2 = \frac{1000 K_{\text{кр}} m_2}{m_1 \Delta T_3}. \quad (4.48)$$

Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные численно равны понижению температуры замерзания или повышению температуры кипения раствора при молярной концентрации 1 моль/кг.

Осмозом называют процесс односторонней диффузии растворителя сквозь полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией. Материалы, сквозь которые проходит растворитель и не проходит растворенное вещество, называют полупроницаемыми.

Поток растворителя через полупроницаемую мембрану можно остановить, если к раствору приложить дополнительное давление. Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой, называют **осмотическим давлением**. Осмотическое давление равно давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и в растворе при той же температуре. Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества 22,4 л, имеет при 0 °С осмотическое давление, равное 1 атм.

Зависимость осмотического давления от молярной концентрации раствора описывают уравнением Вант-Гоффа:

— для недиссоциирующих веществ

$$\pi = CRT; \quad (4.49)$$

— для диссоциирующих

$$\pi = iCRT, \quad (4.50)$$

где π — осмотическое давление, Па; C — концентрация раствора, моль/м³; при этом $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, являются **изотоническими** по отношению друг к другу. Полупроницаемая перегородка, разделяющая растворы, в этом случае не прогибается. Для

растворов с разным осмотическим давлением перегородка прогибается от *гипотонического* раствора (меньшее осмотическое давление) в сторону *гипертонического* раствора (большее осмотическое давление) (рис. 4.1).

Зная осмотическое давление, можно вычислить молярную массу растворенного вещества M_2 в разбавленном растворе. Пусть в 1000 мл раствора масса растворителя равна m_1 , его плотность ρ_1 , масса растворенного вещества равна m_2 . Составим следующие равенства: $m_1 = 1000\rho_1$ и $m_2 / M_2 = C$. Тогда

$$\frac{m_1}{1000\rho_1} = \frac{m_2}{M_2 C}, \quad (4.51)$$

откуда

$$C = \frac{1000\rho_1 m_2}{m_1 M_2}.$$

Согласно (4.51) и (4.49) получаем

$$M_2 = \frac{1000\rho_1 m_2 RT}{m_1 \pi}. \quad (4.52)$$

Осмотическое давление пропорционально величине ΔT_3 :
при $C \rightarrow C_m$ имеем

$$\pi = (\Delta T_3 RT) / K_K. \quad (4.53)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

КРИОСКОПИЯ

Криоскопия (от греч. *kryos* – холод, мороз, и *skopeo* – смотрю, наблюдаю) – это физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на понижении температуры замерзания раствора (T_3) по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя (T_3°).



Рис. 4.1. Схема возникновения и проявления осмотического давления в растворах

Криоскопические исследования позволяют определить:

- 1) молярную массу растворенного вещества при известной его концентрации;
- 2) концентрацию растворенного вещества при известной его молярной массе;
- 3) степень диссоциации слабого электролита;
- 3) чистоту органического вещества;
- 4) процесс комплексообразования в растворах.

Цели работы: освоение методики криоскопического метода исследования; выполнение одного из заданий в соответствии с вариантом работы.

Приборы и реактивы: 1) криоскоп; 2) аналитические весы; 3) пипетки; 4) глюкоза; 5) сахараза.

Методика выполнения работы

Для определения температуры замедания растворителя и раствора применяют криоскоп, простейший вид которого представлен на рис. 4.2.

Термометр Бекмана. Шкала термометра составляет 5° , цена одного самого маленького деления на ней равна $0,01^{\circ}$. Невооруженным глазом можно оценить половину этого деления и вести отсчет с точностью до $0,005^{\circ}$, с помощью лупы можно снимать показания с точностью до $0,002^{\circ}$.

Поскольку измерения проводятся при низкой температуре, настройка термометра Бекмана должна производиться непосредственно перед измерением. Настройка термометра производится преподавателем.

Приготовление охлаждающей смеси. В качестве охлаждающей смеси используется смесь измельченного льда (снега) с хлоридом натрия, температура которой определяется соотношением соли и льда. Например, температура

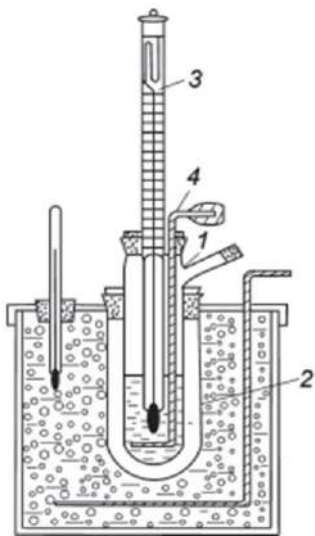


Рис. 4.2. Криоскоп: 1 – пробирка; 2 – внешняя пробирка; 3 – термометр Бекмана; 4 – мешалка

смеси, состоящей из одной части соли и трех частей льда, составляет -21°C . Температуру охладительной смеси выбирают таким образом, чтобы она была на 2–3 градуса ниже измеряемой температуры замерзания. Для исследуемых в работе растворов она лежит в пределах $-1\dots-2^{\circ}\text{C}$. Поэтому в стакан для охладительной смеси помещают снег, смешанный с небольшим количеством воды, чтобы не было воздушных пустот, добавляют 30 мл насыщенного раствора хлорида натрия и тщательно перемешивают. Охладительная смесь готова.

Определение температуры замерзания жидкости. В измерительную пробирку помещают исследуемую жидкость, погружают мешалку. Термометр Бекмана устанавливают в кольцо мешалки таким образом, чтобы его нижний резервуар не касался ни дна, ни стенок пробирки и был полностью погружен в жидкость, а мешалка могла легко перемещаться вверх-вниз, не задевая термометра. Пробирку с термометром помещают в сосуд с охладительной смесью. Жидкость в пробирке перемешивают движением мешалки вверх-вниз со скоростью одно перемещение в секунду. Горизонтальная петля мешалки должна двигаться только в слое жидкости во избежание нагрева. Наблюдают за понижением уровня ртути в капилляре. Если он остается постоянным, то это свидетельствует о нарушении режима охлаждения, приводящего к образованию на стенках пробирки ледяной корки, замедляющей процесс охлаждения. Причиной такого нарушения обычно является или недостаточно интенсивное перемешивание, или слишком низкая температура охладительной смеси. В этом случае опыт прекращают, вынимают пробирку из охладительной смеси, нагревая ее рукой при непрерывном перемешивании, добиваются, чтобы ртутный столбик стал подниматься, а на стенках пробирки не осталось ледяной корки. В охладительную смесь добавляют льда (снега) и отливают некоторое количество воды, что будет повышать температуру охладительной смеси.

Опыт возобновляют, пробирку с жидкостью помещают в сосуд с охладительной смесью и при непрерывном перемешивании наблюдают за понижением температуры. Ртуть в термометре обычно опускается ниже температуры замерзания вследствие переохлаждения (при образовании в жидкости первых кристаллов выделяется теплота кристаллизации), затем температура быстро поднимается и некоторое время держится постоянной. Это и есть истинная температура замерзания жидкости. Фиксируют эту температуру, и измерение повторяют. Перед повторным измерением пробирку вынимают из охладительной смеси,

отогревают рукой до исчезновения кристаллов и снова помещают в охлаждающую смесь для повторного определения температуры заморозания.

Внимание! Ни в коем случае не следует вынимать термометр Бекмана из пробирки до расплавления кристаллов, так как в противном случае из-за примерзания нижнего ртутного резервуара к стенке или дну пробирки термометр может быть поврежден.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение молярной массы растворенного неэлектролита

Помещают в сухую измерительную пробирку 60 мл дистиллированной воды (масса растворителя должна быть известна с большой точностью, поэтому следует пользоваться мерными пипетками). Измеряют температуру заморозания дистиллированной воды, которая является в данном случае растворителем. Затем в измерительную пробирку помещают 1–2 г исследуемого вещества, масса вещества должна быть точно известна, поэтому навеску взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Измеряют температуру заморозания раствора (не менее 3 измерений).

Результаты измерений заносят в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Результаты измерений

Температура	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее
T_3° растворителя				
T_3 раствора				
$\Delta T = T_3^\circ \text{ растворителя} - T_3 \text{ раствора}$				
Масса растворителя (m_1), кг				
Масса растворенного вещества (m_2), г				
Моляльность раствора (C_m), моль/кг				

Исходя из количеств исходных веществ, рассчитайте моляльную концентрацию раствора. По уравнению (4.47) рассчитайте молекулярную массу растворенного вещества, криоскопическая постоянная воды равна 1,86 (К·кг)/моль.

Опыт 2. Определение молярной концентрации неэлектролита в растворе

Помещают в сухую измерительную пробирку 60 мл исследуемого водного раствора неэлектролита (масса раствора должна быть известна с большой точностью, поэтому следует пользоваться мерными пипетками). Измеряют температуру замерзания раствора. Повторяют измерение не менее трех раз, добиваясь сходимости результатов.

Результаты измерений заносят в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Результаты измерений

Температура	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее
T_3° растворителя				
T_3 раствора				
Моляльность C_m , моль/кг				
Молярность C , моль/л				
Молярная доля x				
Массовая доля ω , %				

Моляльную концентрацию растворенного неэлектролита рассчитайте по формуле (4.44), рассчитайте и приведите значение концентраций раствора в других концентрационных шкалах, примите плотность раствора 1000 г/л.

Опыт 3. Определение степени диссоциации и изотонического коэффициента растворенного электролита

Помещают в сухую измерительную пробирку 60 мл исследуемого водного раствора электролита известной концентрации (масса раствора должна быть известна с большой точностью, поэтому следует пользоваться мерными пипетками). Измеряют температуру замерзания раствора. Повторяют измерение не менее трех раз, добиваясь сходимости результатов.

Результаты измерений заносят в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Результаты измерений

Температура	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Среднее
T_3° растворителя				
T_3 раствора				
Изотонический коэффициент, i				
Степень диссоциации, α				

Изотонический коэффициент i можно рассчитать по отношению получаемых в опыте величин осмотического давления $\pi_{\text{оп}}$, изменения температуры $\Delta T_{\text{з(оп)}}$ и $\Delta T_{\text{к(оп)}}$, относительного давления насыщенного пара $(\Delta p / p_1^\circ)_{\text{оп}}$ к теоретически рассчитанным данным величинам:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{з(оп)}}}{\Delta T_{\text{з}}} = \frac{\Delta T_{\text{к(оп)}}}{\Delta T_{\text{к}}} = \frac{(\Delta p / p_1^\circ)_{\text{оп}}}{(\Delta p / p_1^\circ)}, \quad (4.54)$$

где $\Delta T_{\text{з}}$, $\Delta T_{\text{к}}$, $(p_1^\circ - p_1) / p_1^\circ$ – величины, рассчитанные в предположении отсутствия диссоциации растворенного вещества; $\Delta T_{\text{з(оп)}}$, $\Delta T_{\text{к(оп)}}$, $(\Delta p / p_1^\circ)_{\text{оп}}$ – величины, полученные опытным путем, если растворенное вещество в растворе диссоциирует. Рассчитав изотонический коэффициент по формуле (4.54) и исходя из выражения (4.50), найдите степень диссоциации электролита.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое растворы? В чём различие физического и химического подходов к изучению растворов?
2. Как объяснить растворимость одного вещества в другом (растворителе)?
3. Что такое концентрация раствора? Дайте определение молярной концентрации (C), молярной концентрации эквивалента ($C_{\text{э}}$), массовой доле растворенного вещества (ω).
4. Осуществите вывод уравнения перехода от молярной концентрации к массовой доле.
5. Объясните, почему для идеальных газов мольная доля (x) равна объёмной доле (φ).
6. Укажите недостатки и преимущества использования молярной концентрации (C) и моляльности (C_m). Выведите уравнение перехода от C к C_m .
7. От каких факторов зависит давление насыщенного пара жидкости?
8. Объясните, почему давление насыщенного пара раствора нелетучего вещества меньше давления насыщенного пара растворителя.

9. Сформулируйте закон Рауля, напишите его математическое выражение и поясните входящие в него члены.

10. Можно ли при расчёте $\Delta p/p^\circ$ не указывать, какое вещество растворено? Ответ поясните.

11. Объясните с помощью диаграммы состояния воды, почему растворы замерзают при более низких температурах, а кипят при более высоких, по сравнению с чистым растворителем?

12. Что такое криоскопическая постоянная? В чём её физический смысл?

13. Как рассчитать приближённое значение эбуллиоскопической постоянной, зная только температуру кипения растворителя.

14. В чём сущность криоскопического метода и для каких целей он применяется?

15. Что такое осмотическое давление? Как оно измеряется?

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

5.1. Парциальные мольные величины

Образование раствора из компонентов сопровождается изменением термодинамических функций этой системы. Всякое экстенсивное свойство раствора зависит от его состава. В процессе прибавления вещества к раствору состав последнего непрерывно изменяется, поэтому изменение какого-либо экстенсивного свойства раствора также зависит от состава, т.е. от количества прибавляемого вещества. Для того чтобы по наблюдаемому изменению экстенсивного свойства (например, объема) раствора можно было судить о значении этого свойства компонента в растворе данного состава, необходимо прибавить к раствору такое количество вещества, которое практически не изменит состав раствора. Это можно осуществить двумя способами: 1) прибавить 1 моль компонента к очень большому количеству раствора данного состава; 2) прибавить к конечному количеству раствора данного состава бесконечно малое количество компонента и пересчитать полученное изменение свойства на 1 моль прибавляемого вещества. Найденное таким образом свойство (при условии постоян-

ства p и T) называется *парциальной мольной величиной* \bar{Z}_i (Льюис 1907 г.). Следовательно,

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}, \quad (5.1)$$

где Z – какое-либо экстенсивное свойство раствора ($V, S, U, H, F, G, C_p, C_v$); \bar{Z}_i – соответствующее парциальное мольное свойство данного компонента, т. е. \bar{V}_i, \bar{S}_i , и т. д.

Таким образом, по определению *парциальные мольные величины* – это частные производные термодинамических функций (Z) по количеству i -го компонента при фиксированных давлении, температуре и количествах остальных компонентов.

Для компонента раствора справедливы те же уравнения, что и для чистого вещества, но только вместо мольных свойств в них фигурируют соответствующие парциальные мольные величины, например:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S(\text{молярная}); \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p, N} = -\bar{S}_i(\text{парциальная});$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V(\text{мольный}); \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T, N} = \bar{V}_i(\text{парциальный мольный}),$$

где индекс N указывает на неизменность состава.

Парциальная молярная энергия Гиббса i -го компонента соответствует его химическому потенциалу:

$$\bar{G}_i = \mu_i. \quad (5.2)$$

Производная химического потенциала i -го компонента по температуре соответствует его молярной парциальной энтропии:

$$\bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, N}. \quad (5.3)$$

5.2. Особенности парциальных величин

Парциальные мольные свойства компонентов гомогенной смеси – это интенсивные величины, зависящие от температуры, давления и концентраций других компонентов.

Следует отметить некоторые особенности этого класса функций.

- Парциальные мольные величины нельзя отождествлять с химическими потенциалами. Лишь парциальная мольная энергия Гиббса является химическим потенциалом.

- Они характеризуют не свойство как таковое, а его изменение, поэтому в отличие от мольных величин ($Z_m = Z/n$) могут принимать любые значения (положительные, отрицательные, нулевое и даже бесконечное).

- Парциальные мольные величины зависят от состава раствора, поэтому его необходимо указывать при определении численного значения парциальной величины.

- Парциальные мольные величины компонентов раствора взаимозависимы; вид этой зависимости устанавливается *уравнениями Гиббса–Дюгема*:

$$dZ = \sum_i \bar{Z}_i dn_i \quad (p \text{ и } T = \text{const}), \quad (5.4)$$

или в интегральной форме

$$Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i, \quad (5.5)$$

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0 \quad (p \text{ и } T = \text{const}). \quad (5.6)$$

Уравнения Гиббса–Дюгема широко используются в практике термодинамических расчетов. С их помощью по известной зависимости от состава парциальной мольной величины одного компонента можно рассчитать парциальные величины других компонентов, и далее – общие (интегральные) свойства фазы.

5.3. Функции смешения

Парциальные молярные функции смешения ΔZ_i^m (относительные парциальные молярные величины) определяют по формуле

$$\Delta Z_i^m = \bar{Z}_i - Z_i^\circ, \quad (5.7)$$

где Z_i° – экстенсивная функция Z i -го компонента в стандартном состоянии. К парциальным молярным функциям смешения относятся:

$$\Delta V_i^m = \bar{V}_i - V_i^\circ, \Delta H_i^m = \bar{H}_i - H_i^\circ, \Delta S_i^m = \bar{S}_i - S_i^\circ, \Delta G_i^m = \bar{G}_i - G_i^\circ, \quad (5.8)$$

ΔH_i^m – энтальпия смешения i -го компонента, называемая дифференциальной теплотой растворения. Энергию Гиббса смешения определяют по формуле

$$\Delta G_i^m = \Delta \mu = \mu_i - \mu_i^\circ, \quad (5.9)$$

μ_i° – химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии, а энтропию смешения находят следующим образом:

$$\Delta S_i^m = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T} \right)_p. \quad (5.10)$$

Соответственно функции смешения идеальных растворов имеют значения:

$$\Delta V_i^m = 0, \Delta H_i^m = 0, \Delta S_i^m = -R \ln x_i, \Delta G_i^m = \Delta \mu = RT \ln x_i, \quad (5.11)$$

химический потенциал компонента идеального раствора определяется выражением (2.91).

Функции смешения неидеальных растворов $\Delta V_i^m \neq 0, \Delta H_i^m \neq 0$. Для описания свойств реальных растворов с учетом понятия активности:

$$\Delta G_i^m = \Delta \mu = RT \ln a_i, \quad (5.12)$$

$$\Delta S_i^m = \frac{\Delta H_i^m}{T} - R \ln a_i, \quad (5.13)$$

где a_i – активность i -го компонента в растворе. Активность a_i определяют по соотношению $a_i = f_i / f_i^\circ$ (при p и $p^\circ \leq 1,0133 \cdot 10^5$ Па):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (5.14)$$

или по соотношению (2.93); f_i и f_i° – фугитивность i -го компонента в растворе и в стандартном состоянии. Химический потенциал компонента неидеального раствора определяют по уравнению (2.92).

Активность (коэффициент активности) зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, T} = \frac{\Delta H_i^m}{RT^2}; \quad (5.15)$$

$$\lg \frac{a_i(T_2)}{a_i(T_1)} = \lg \frac{\gamma_i(T_2)}{\gamma_i(T_1)} = \frac{\Delta H_i^m (T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1}. \quad (5.16)$$

Интегральные (общие) функции смешения для бинарного раствора находят по соотношениям:

$$\Delta Z_{\text{инт}}^m = \Delta Z_1^m n_1 + \Delta Z_2^m n_2, \quad (5.17)$$

$$\frac{\Delta Z_{\text{инт}}^m}{n_1 + n_2} = \Delta Z^m = \Delta Z_1^m x_1 + \Delta Z_2^m x_2. \quad (5.18)$$

Так, например, для теплоты смешения имеем

$$\Delta H_{\text{инт}}^m = \Delta H_1^m n_1 + \Delta H_2^m n_2, \quad (5.19)$$

где $\Delta H_{\text{инт}}^m$ – интегральная энтальпия смешения (интегральная теплота растворения, или относительная интегральная энтальпия).

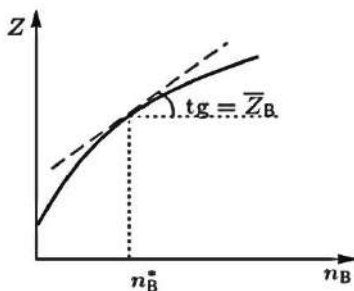
Кажущееся молярное свойство Z второго компонента $Z_2^{\text{каж}}$ определяют по уравнению

$$Z_2^{\text{каж}} = \frac{Z_{\text{общ}} - n_1 Z_i^\circ}{n_2}. \quad (5.20)$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН

Способы расчета парциальных мольных свойств

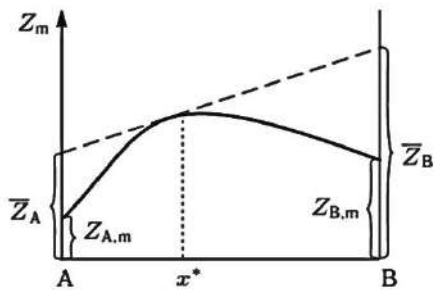
Методы определения парциальных свойств по известным *интегральным* (общим) свойствам можно условно разделить на графические и аналитические. Графические методы определения парциальных свойств бинарного раствора показаны на схеме, изображенной на рисунке, рассмотрим их. В первом случае – методе касательных – предполагается, что экспериментально измерена зависимость интегрального свойства Z от количества добавляемого компонента В (А – растворитель). Для нахождения \bar{Z}_B достаточно воспользоваться определением парциального свойства (формула (5.1)). Парциальное свойство растворителя А рассчитывают по уравнению (5.5).



\updownarrow
а

$$\begin{aligned}\bar{Z}_i &= \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i} \\ \bar{Z}_B &= \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} \\ \bar{Z}_A &= \frac{Z - n_B \bar{Z}_B}{n_A}\end{aligned}$$

6



\updownarrow
б

$$\begin{aligned}\bar{Z}_i &= Z_m - \sum_{i=1}^{K-1} x_i \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x_i} \right)_{p, T} \\ \bar{Z}_B &= Z_m + (1 - x) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p, T} \\ \bar{Z}_A &= Z_m - x \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p, T}\end{aligned}$$

2

Определение парциальных мольных свойств бинарного раствора по известной концентрационной зависимости интегрального свойства

Во втором случае – методе отрезков – состав раствора выражается в мольных долях компонента В. Парциальные свойства численно равны длинам отрезков, отсекаемых на оси ординат касательной к кривой $Z(x)$ в точке заданного состава. Аналитический аналог этого способа представлен в виде математических соотношений, которые для бинарного раствора получают непосредственно из уравнения (5.5) при делении правой и левой частей уравнения на сумму количеств компонентов с последующим дифференцированием полученного выражения по составу и проведением простейших алгебраических преобразований:

$$Z = n_A \bar{Z}_A + n_B \bar{Z}_B,$$

$$Z_m = x_A \bar{Z}_A + x_B \bar{Z}_B = (1-x) \bar{Z}_A + x \bar{Z}_B = \bar{Z}_A + x(\bar{Z}_B - \bar{Z}_A),$$

$$\left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p,T} = \bar{Z}_B - \bar{Z}_A,$$

$$\bar{Z}_A = Z_m - x \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p,T}, \quad \bar{Z}_B = Z_m + (1-x) \left(\frac{\partial Z_m}{\partial x} \right)_{p,T}.$$

Если известна зависимость от состава парциального мольного свойства одного из компонентов раствора, то аналогичную зависимость для второго можно восстановить при интегрировании уравнения Гиббса–Дюгема. С практической точки зрения наибольший интерес представляет случай, когда $Z = G$, а $\bar{Z}_i = \mu_i$. Для двухкомпонентного раствора системы А–В:

$$(1-x)d\mu_A + x d\mu_B = 0,$$

$$d\mu_B = -\frac{(1-x)}{x} d\mu_A.$$

Чтобы в результате интегрирования получались величины, имеющие физический смысл, в качестве нижнего предела следует выбирать химический потенциал чистого компонента В, т. е. интегрировать последнее выражение по составу от $x = 1$ до текущего значения x .

Цель работы: определить парциальные мольные объемы компонентов в растворах заданных составов, рассчитать функции смешения для этих растворов.

Приборы и реактивы: 1) набор ареометров; 2) лабораторные весы; 3) мерные цилиндры на 100 мл; 4) сахароза; 5) NaCl; 6) дистиллированная вода.

Опыт 1. Термодинамическое описание идеального раствора

1. Приготовьте раствор сахарозы в воде заданной концентрации (ω_2 , %) (табл. 5.1). Используйте весы с точностью до первого второго знака после запятой.

2. Определите плотность раствора с помощью ареометра, полученные данные внесите в таблицу (ρ , г/мл).

3. Посчитайте мольную долю растворенного вещества в растворе (x_2), среднюю молярную массу раствора ($M_{\text{ср}}$, г/моль) и мольный объем раствора (V_m , мл/моль), данные внесите в табл. 5.1:

$$x_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = x_2 = \frac{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} / M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} / M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$M_{\text{ср}} = x_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$V_m = \frac{M_{\text{ср}}}{\rho}.$$

4. Постройте график зависимости мольного объема раствора от мольной доли растворенного вещества $V_m(x_2)$.

Изменяется ли парциальный мольный объем компонентов? К какому классу растворов относится рассматриваемый раствор?

Таблица 5.1

Результаты измерений

ω_2 , %	ρ , г/мл	x_2	$M_{\text{ср}}$, г/моль	V_m , мл/моль
1				
2				
6				
12				
18				
24				
30				
35				
40				

Опыт 2. Термодинамическое описание неидеального раствора

1. Приготовьте раствор соли в воде заданной концентрации (ω_2 , %) (табл. 5.2).

2. Определите плотность раствора с помощью ареометра, полученные данные внесите в таблицу (ρ , г/мл).

3. Посчитайте мольную долю растворенного вещества в растворе (x_2), среднюю молярную массу раствора ($M_{\text{ср}}$, г/моль), мольный объем раствора (V_m , мл/моль), моляльность раствора (C_m , моль/кг), общий объем раствора (V , мл), данные внесите в табл. 5.2.

$$C_m = \frac{m_{\text{NaCl}} \cdot 1000}{M_{\text{NaCl}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$V = \frac{C_m \cdot M_{\text{NaCl}} + 1000}{\rho}.$$

Т а б л и ц а 5.2

Результаты измерений

ω_2 , %	ρ , г/мл	x_2	$M_{\text{ср}}$, г/моль	V_m , мл/моль	C_m , моль/кг	V , мл
1						
2						
4						
6						
12						
18						
24						

4. Постройте график зависимости мольного объема раствора от мольной доли растворенного вещества $V_m(x_2)$ и объема раствора от количества вещества добавляемой соли $V(C_2)$ (см. стр. 106).

5. Объясните поведение рассматриваемой функции при малых значениях мольной доли растворенной соли на графике зависимости $V_m(x_2)$. По графику зависимости методом отрезков определите парциальные мольные объемы компонентов раствора для выбранного состава (одна точка по выбору).

6. Используя метод касательных, определите парциальный мольный объем соли \bar{V}_{NaCl} для раствора выбранного состава по графику

зависимости $V(C_m)$. Парциальный мольный объем воды рассчитайте исходя из уравнения Гиббса–Дюгема:

$$V = C_m \cdot \bar{V}_{\text{NaCl}} + 55,5 \cdot \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}.$$

7. Используя данные интегральной теплоты растворения соли в воде (табл. 5.3) постройте график зависимости $\Delta H_m(C_m)$. Методом касательных определите дифференциальную теплоту растворения соли $\Delta \bar{H}_{\text{NaCl}}$ для раствора заданного состава. Дифференциальную теплоту растворения воды $\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ вычислите исходя из уравнения Гиббса–Дюгема:

$$\Delta H_m = C_m \cdot \Delta \bar{H}_{\text{NaCl}} + 55,5 \cdot \Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}.$$

8. Методом отрезков по графику зависимости $\Delta \bar{H}(x_2)$ определите дифференциальные теплоты растворения соли и воды.

$$x_{\text{NaCl}} = x_2 = \frac{C_m}{C_m + 55,5};$$

$$\Delta \bar{H} = \frac{\Delta H_m}{C_m + 55,5},$$

где $\Delta \bar{H}$ – интегральная теплота растворения, отнесенная к 1 моль раствора.

Полученные результаты внесите в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Интегральная теплота растворения ΔH_m NaCl в воде при 25 °C

C_m	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
ΔH_m	4,25	4,27	4,25	4,16	4,10	3,79	3,18	2,66	2,26	1,99	1,88
x_{NaCl}											
$\Delta \bar{H}$											

C_m – моли соли на 1 кг H_2O (моляльность раствора);

ΔH_m – интегральная теплота растворения соли, кДж/моль.

9. По данным табл. 5.4 и 5.5 определите активность воды, используя следующее выражение:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}},$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ – давление паров воды над раствором соли и давление насыщенного водяного пара соответственно.

10. По данным табл. 5.6 определите коэффициент активности соли γ_m и рассчитайте γ .

11. Рассчитайте активность соли по формуле

$$a_{\text{NaCl}} = x_{\text{NaCl}} \cdot \gamma_{\text{NaCl}}.$$

12. Определите парциальные молярные энтропии смешения компонентов раствора при заданных концентрациях по формулам

$$\Delta S_{\text{NaCl}}^m = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{NaCl}}}{T} - R \ln a_{\text{NaCl}}; \quad \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}}{T} - R \ln a_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $\Delta \bar{H}_i$ – дифференциальная теплота растворения компонента; а также энтропию смешения раствора ΔS_m ,

$$\Delta S^m = C_m \cdot \Delta S_{\text{NaCl}}^m + 55,5 \cdot \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m.$$

Таблица 5.4

Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

$t, ^\circ\text{C}$	18	20	22	24	25	26	28	30
$p, \text{мм рт. ст.}$	15,47	17,53	19,82	22,37	23,75	25,20	28,34	31,81

Таблица 5.5

Давление паров воды (мм рт. ст) над растворами хлористого натрия

Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрация NaCl, вес. %				
	5	10	15	20	25
0	4,4	4,3	4,1	3,8	3,5
10	8,9	8,6	8,2	7,7	7,1
20	17,0	16,4	15,7	14,8	13,6
30	30,9	29,8	28,5	26,8	24,7

Коэффициенты активности γ_m для NaCl

C_m	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
γ_m	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714	0,746	0,783	0,826	0,874

Для NaCl взаимосвязь коэффициентов активности в различных шкалах выражается следующим образом: $\gamma = \gamma_m(1 + 0,002M_1C_m)$, где M_1 – молярная масса растворителя; C_m – моляльность раствора электролита.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. С какой целью в термодинамику вводится понятие «парциальное мольное свойство»?
2. Что называют парциальной молярной величиной? Приведите примеры таких величин.
3. Сформулируйте основные различия понятий «мольное свойство» и «парциальное мольное свойство»?
4. В каком соотношении находятся молярные энтропия, энергия Гиббса индивидуальных веществ и соответствующие парциальные молярные величины компонентов идеального бинарного раствора?
5. Какая величина больше и насколько – молярная энтропия индивидуального вещества или парциальная молярная энтропия его как компонента идеального раствора?
6. Каково термодинамическое условие самопроизвольного образования истинного раствора при постоянных p и T ?
7. Что называют активностью компонента раствора? Каков термодинамический смысл коэффициента активности?
8. Запишите уравнения Гиббса–Дюгема для бинарного раствора. Какова практическая значимость уравнений Гиббса–Дюгема?
9. Общий объём раствора этанола, содержащего 1,000 кг воды, при 25 °С описывается выражением

$$V(\text{мл}) = 1002,93 + 54,6664m - 0,36394m^2 + 0,028256m^3,$$

где m – моляльность раствора. Рассчитайте парциальные мольные объёмы воды и этанола в растворе, состоящем из 1,000 кг воды и 0,500 кг этанола.

10. Парциальный мольный объем K_2SO_4 в водном растворе при $25^\circ C$ описывается выражением

$$\bar{V}(K_2SO_4)(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 32,28 + 18,216 \cdot m^{1/2},$$

где m – моляльность раствора. Используя уравнение Гиббса–Дюгема, получите выражение для парциального мольного объема воды в этом растворе. Мольный объем чистой воды при $25^\circ C$ равен $18,079 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

6.1. Основные определения.

Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, а интенсивные свойства одинаковы в любых точках, называется *гомогенной*. Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение некоторых свойств, то такие системы относят к *гетерогенным*. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. **Фазу** можно определить как гомогенную часть гетерогенной системы, ограниченную поверхностью раздела. Фаза может быть образована одним или несколькими составляющими веществами. **Составляющими** называют любые структурные единицы, которые отражают количественный и качественный состав фазы. **Компоненты** – это минимальный набор веществ, достаточный для получения всех других составляющих. **Фазовым равновесием** называют равновесие, которое устанавливается в гетерогенной системе.

Равновесие в гетерогенной системе характеризуется тремя условиями: тепловым, механическим и химическим.

1. Тепловое условие равновесия предполагает, что между двумя фазами α и β , находящимися в равновесии, должны быть одинаковые температуры:

$$T_\alpha = T_\beta. \quad (6.1)$$

2. Механическое условие равновесия утверждает, что происходит обмен между твердыми фазами до тех пор, пока в них не установятся одинаковые давления:

$$P_{\alpha} = P_{\beta} . \quad (6.2)$$

3. Химическое условие равновесия говорит о том, что между фазами происходит обмен i -м веществом до тех пор, пока не будет достигнуто равенство химических потенциалов в фазах:

$$\mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i} . \quad (6.3)$$

Если в системе несколько компонентов, то для каждого из них в равновесии должно выполняться условие (6.3).

Рассмотрим закрытую систему, состоящую из K компонентов, каждый из которых может находиться в Φ фазах. Определим **число степеней свободы системы** C как число переменных, которые можно варьировать, не изменяя фазового состояния системы. Оно равно разности между общим количеством переменных, описывающих систему, и числом уравнений, связывающих эти переменные.

Состояние системы определено, если количественно охарактеризованы все типы ее контактов с окружением: термический (мерой его является T), механический (объем V), диффузионный (количество подвижных компонентов K) и некоторые дополнительные силовые контакты (обозначим их число m). Таким образом, общее число переменных, описывающих состояние системы из Φ фаз, равно $\Phi(1 + K + m)$.

Условия связи, налагаемые на эти переменные, делятся на три группы – это уравнения Гиббса–Дюгема (их число равно числу фаз, т. е. Φ), условия равновесия и некоторые дополнительные условия, например, соотношения количеств компонентов в системе (обозначим их m^*) (рис. 6.1). Общее число уравнений связи составляет

$$\Phi + (\Phi - 1)(2 + K + m) + m^* .$$

С учетом сказанного выше число степеней свободы системы равно

$$\begin{aligned} C &= [\Phi(2 + K + m)] - [\Phi + (\Phi - 1)(2 + K + m) + m^*] = \\ &= 2 + K - \Phi + m - m^* . \end{aligned} \quad (6.4)$$

Полученное выражение называют **правилом фаз Гиббса**. Если отсутствуют дополнительные контакты системы с окружением ($m = 0$) и условия связи ($m^* = 0$), то приходим к наиболее распространенной форме записи правила фаз

$$C = 2 + K - \Phi. \quad (6.5)$$

Присутствие в системе неподвижных компонентов никак не отражается на числе степеней свободы, так как, с одной стороны, изменяется число компонентов, а с другой – изменяется число уравнений связи.

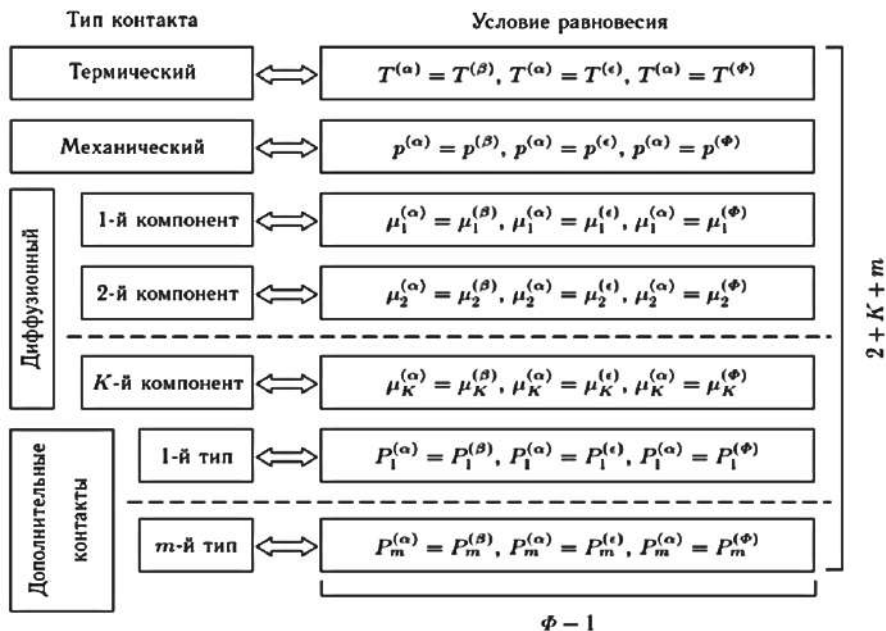


Рис. 6.1. Условия связи, налагаемые на термодинамические переменные при фазовых равновесиях

Если $C = 0$, система называется *инвариантной* (нонвариантной, нульвариантной); $C = 1$ – система *моновариантна*; $C = 2$ – система *бивариантна* (дивариантна) и т. д. Вариантность системы указывает на число параметров системы, которые можно изменять, сохраняя при этом число и природу фаз.

Поскольку C не может быть отрицательным, из (6.5) следует, что $\Phi \leq (K + 2)$, т. е. число фаз в равновесной гетерогенной системе не может быть больше величины $(K + 2)$. Например, если $K = 1$ (однокомпонентная система), то $\Phi = 3$, т. е. максимальное число фаз в однокомпонентной системе равно трем.

6.2. Фазовые переходы. Сосуществование фаз

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую, не сопровождающийся химическими превращениями. Фазовые переходы разделяют на фазовые переходы первого рода и фазовые переходы второго рода.

К **фазовым переходам первого рода** относятся переходы, при которых скачкообразно изменяются первые производные химического потенциала, т. е. молярные энтропия (S_m) и объем (V_m) (рис. 6.2). Примерами таких фазовых переходов являются испарение, сублимация, конденсация, кристаллизация и т. д.

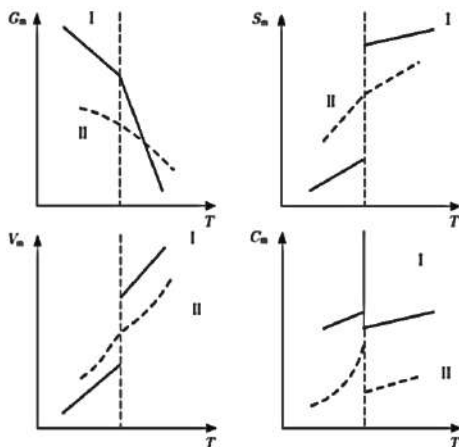


Рис. 6.2. Изменение термодинамических функций при фазовых переходах первого (I) и второго (II) рода

При **фазовых переходах второго рода** первые производные химического потенциала непрерывны (см. рис. 6.2), а претерпевают разрыв

вторые производные: теплоемкость, коэффициент объемного расширения α и коэффициент изотермической сжимаемости β . Примерами фазовых превращений второго рода являются сверхструктурные переходы, например, соразмерная – несоразмерная структура, переход ферромагнетик – парамагнетик.

В системах с фазовыми превращениями первого рода каждая фаза характеризуется своим химическим потенциалом. Устойчивой является та фаза, у которой химический потенциал ниже. На рис. 6.3 представлена зависимость химических потенциалов от температуры при постоянном давлении для различных фаз. При температурах, меньших температуры плавления $T_1 < T_{пл}$, самый низкий химический потенциал у твердой фазы, и поэтому при низких температурах устойчивой является твердая фаза. Выше температуры кипения T_k самый низкий химический потенциал у газовой фазы, устойчивой в этих условиях. Между $T_{пл}$ и T_k устойчивой является жидкость. Если несколько фаз имеют одинаковый химический потенциал, то они будут существовать в равновесии, что и происходит в точках $T_{пл}$ и T_k .



Рис. 6.3. Температурные зависимости химических потенциалов фаз

В системах с фазовыми переходами первого рода имеется возможность сосуществования фаз и существования метастабильных состояний. Пример — переохлажденная вода, которую можно наблюдать при очень медленном переходе через температуру замерзания.

6.3. Фазовые диаграммы.

Принципы анализа фазовых диаграмм

Свойства гетерогенных систем интересны прежде всего в неразрывной связи с внешними условиями (T , p , V), благодаря чему получили распространение так называемые диаграммы состояния (фазовые диаграммы).

Диаграммой состояния (фазовой диаграммой) называют графическое изображение областей стабильности различных фаз. Диаграммы состояния графически выражают зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы. Они позволяют определять химическую природу и состав фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов и наличие вновь образующихся соединений (в случае многокомпонентных систем).

Анализ диаграмм состояния базируется на двух принципах, сформулированных Н.С. Курнаковым. Первый – *принцип непрерывности* – утверждает, что при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно, свойства же всей системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока сохраняется природа и число фаз. При исчезнове-

нии старых или появлении новых фаз в характере изменения свойств системы в целом наблюдается нарушение монотонности.

Согласно второму – *принципу соответствия* – на диаграмме состояния при равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка.

Типичная диаграмма состояния однокомпонентной системы изображена на рис. 6.4. Обычно фазовые диаграммы одноком-



Рис. 6.4. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы

нентных систем изображают в координатах $P = f(T)$. Линия устойчивого равновесия a называется *кривой плавления*; b – *кривой испарения*; c – *кривой сублимации* (или *возгонки*).

6.4. Расчет фазовых равновесий в однокомпонентной системе

Существует несколько способов расчета фазовых диаграмм однокомпонентных систем, исходящих из общего и частных условий равновесия.

1. Общее условие равновесия

Энергию Гиббса гетерогенной системы, состоящей из внутренне равновесных фаз, в силу экстенсивности функции G можно записать в виде

$$G = G^{(\text{ТВ})} + G^{(\text{Ж})} + G^{(\text{Г})} = n^{(\text{ТВ})} G_m^{(\text{ТВ})} + n^{(\text{Ж})} G_m^{(\text{Ж})} + n^{(\text{Г})} G_m^{(\text{Г})}, \quad (6.6)$$

где $G_m^{(i)}$ – мольные энергии Гиббса фаз системы; $n^{(i)}$ – количество i -й фазы, удовлетворяющее условию материального баланса $n^{(\text{ТВ})} + n^{(\text{Ж})} + n^{(\text{Г})} = n$.

Находят минимум функции (6.6), отвечающий существующим фазам (минимальное значение химического потенциала, см. рис. 6.3).

2. Равенство мольных энергий Гиббса (химических потенциалов)

В силу постоянства состава в однокомпонентной системе химический потенциал компонента совпадает с мольной энергией Гиббса:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \frac{G}{n} = G_m. \quad (6.7)$$

Так как в рассматриваемой системе могут существовать три различные фазы, то для расчета фазовой диаграммы необходимо решить систему из трех уравнений:

$$G_m^{(\text{ТВ})}(p, T) = G_m^{(\text{Ж})}(p, T), \quad (6.8)$$

$$G_m^{(\text{ТВ})}(p, T) = G_m^{(\text{Г})}(p, T), \quad (6.9)$$

$$G_m^{(\text{Ж})}(p, T) = G_m^{(\text{Г})}(p, T). \quad (6.10)$$

Линии, изображающие эти решения, приведены на рис. 6.4.

3. Частные условия равновесия в дифференциальной форме

В каждой точке кривой фазового равновесия выполняется условие

$$dG'_m = dG''_m \quad (6.11)$$

или

$$-S'_m dT + V'_m dp = -S''_m dT + V''_m dp. \quad (6.12)$$

Из последнего равенства получаем *уравнение Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S''_m - S'_m}{V''_m - V'_m} = \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H_m}{T \Delta_{\text{ф.п}} V_m}, \quad (6.13)$$

где $\Delta_{\text{ф.п}} H_m$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавления $\Delta_{\text{пл}} H_m$, испарения $\Delta_{\text{исп}} H_m$, возгонки $\Delta_{\text{возг}} H_m$, перехода между кристаллическими модификациями), $\Delta_{\text{ф.п}} V_m$ – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии. Энтальпии фазовых переходов «твердое вещество → жидкость», «твердое вещество → газ» и «жидкость → газ» всегда положительны. Для большинства веществ то же самое справедливо и для изменения объемов. Исключения составляют вода при обычном давлении, германий, галлий, висмут, кремний, ряд полупроводниковых сплавов типа $A^{III}B^V$ и некоторые другие системы. У этих веществ кривая плавления имеет отрицательный наклон.

Для процессов испарения и возгонки уравнение (6.13) можно преобразовать, считая, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) $V_m^{(\text{тв, ж})}$ можно пренебречь по сравнению с мольным объемом пара $V_m^{(\text{r})}$, а пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Тогда, подставляя

$$(V_m^{(\text{r})} - V_m^{(\text{тв, ж})}) \approx V_m^{(\text{r})} = \frac{RT}{p}, \quad (6.14)$$

получаем *уравнение Клаузиуса–Клапейрона*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{возг}} H_m}{T V_m^{(\text{r})}} = \frac{p \Delta_{\text{возг}} H_m}{RT^2}, \quad (6.15)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{TV_m^{(r)}} = \frac{p\Delta_{\text{исп}} H_m}{RT^2}, \quad (6.16)$$

или после разделения переменных:

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{возг}} H_m}{R} \frac{dT}{T^2}, \quad (6.17)$$

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{R} \frac{dT}{T^2}. \quad (6.18)$$

Интегрирование выражений (6.17) и (6.18) в предположении, что $\Delta_{\text{ф.п}} H$ не зависит от температуры (что справедливо в узком интервале температур), дает:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{ф.п}} H_m}{RT} + C, \quad (6.19)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (6.20)$$

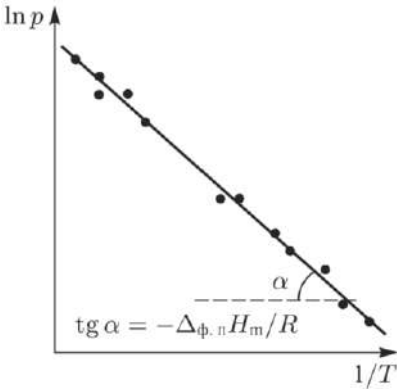


Рис. 6.5. Определение энтальпии испарения или возгонки по экспериментальным данным

где C — константа интегрирования. Зависимость $\ln p$ от $1/T$ линейная, а наклон прямой равен $-\text{tg } d = \Delta_{\text{ф.п}} H_m / R$ (рис. 6.5).

По уравнению (6.20) можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки исходя из значений давления пара при двух температурах. Уравнение (6.19) в виде

$$\ln p = A - \frac{B}{T} \quad (6.21)$$

применяют для аппроксимации экспериментальных данных по измерению температурной зависимости давления пара веществ.

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при фиксированной температуре связаны соотношением

$$\Delta_{\text{возг}} H_m = \Delta_{\text{пл}} H_m + \Delta_{\text{исп}} H_m. \quad (6.22)$$

Энтальпию испарения жидкости можно приближенно оценить по **правилу Трутона**, согласно которому молярная энтропия испарения в нормальной точке кипения $T_{н.т.к}$ (при 1 атм) приблизительно постоянна:

$$\Delta_{исп} S = \frac{\Delta_{исп} H_m}{T_{н.т.к}} \approx 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (6.23)$$

Правило хорошо выполняется для неполярных жидкостей.

6.5. Применение правила фаз Гиббса к однокомпонентным системам

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния воды (рис. 6.6). Для однокомпонентных систем правило фаз Гиббса имеет вид

$$C = 3 - \Phi. \quad (6.24)$$

Следовательно, максимально возможное число фаз в таких системах равно трем:

$$C = 0 = 3 - \Phi, \text{ откуда } \Phi = 3.$$

Если $\Phi = 1$ (точка a), $C = 3 - 1 = 2$; это означает, что в определенных пределах мы можем изменять одновременно температуру и давление без изменения числа фаз в системе. Именно поэтому одна фаза на диаграмме $p - T$ представляется в виде плоскости.

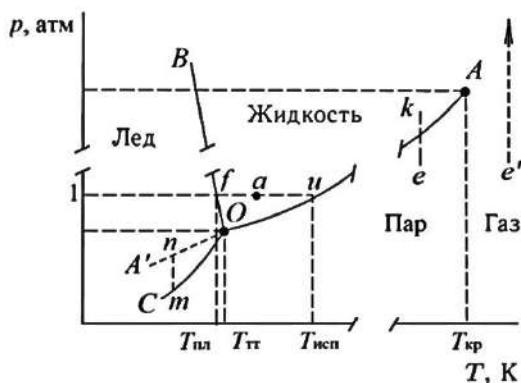


Рис. 6.6. Фазовая диаграмма воды

Если $\Phi = 2$ (точка u), $\Phi = 3 - 2 = 1$; это означает, что температура фазового перехода однозначно определяется величиной внешнего давления. Поэтому равновесие между двумя фазами на диаграмме $p - T$ выражается линией.

Если $\Phi = 0$ (точка O), $\Phi = 3 - 3 = 0$; это состояние системы на диаграмме $p - T$ выражается точкой (*тройная точка*), где в равновесии присутствуют одновременно три фазы. Координаты тройной точки воды: $p_{\text{тт}} = 6,02 \cdot 10^{-3}$ атм, $T_{\text{тт}} = 273,1576$ К. При равновесии фаз в тройной точке

$$P_{\text{ж.ф}}^{\circ} = P_{\text{тв.ф}}^{\circ}, \quad (6.25)$$

где $P_{\text{ж.ф}}^{\circ}$, $P_{\text{тв.ф}}^{\circ}$ – давление насыщенного пара вещества над жидкой и твердой фазами.

Точка u , которая принадлежит кривой OA (кривая кипения), соответствует нормальной температуре кипения воды ($T_{\text{к}} = 373,15$ К при $p = 1$ атм). Точка f , которая принадлежит кривой OB (кривая плавления), соответствует нормальной температуре плавления воды ($T_{\text{пл}} = 273,15$ К при $p = 1$ атм).

Кривая OA' отражает метастабильное (неустойчивое) равновесие двух фаз: переохлажденная вода \leftrightarrow пар. Действительно, мольная функция Гиббса точки n равна

$$G_m = G_m^{\circ} + RT \ln p,$$

где G_m° – мольная стандартная функция Гиббса. В точке m , которая принадлежит кривой сублимации (OC), мольная функция льда при той же температуре равна

$$G_m^s = G_m^{\circ} + RT \ln p^s.$$

Тогда

$$\Delta G = (G_m^s - G_m) = RT \ln(p^s / p) < 0, \text{ так как } p^s < p.$$

Таким образом, переохлажденная вода спонтанно переходит в устойчивое термодинамическое состояние – лед.

По мере перемещения по кривой равновесия «жидкость \leftrightarrow пар» (OA) в область высоких температур и давлений различие в свойствах сосуществующих фаз уменьшается и в *критической точке* (точка A)

оно пропадает ($T_{\text{кр}} = 647,35 \text{ К}$, $p_{\text{кр}} = 218,5 \text{ атм}$). В отличие от любой другой точки на кривой OA в критической точке все термодинамические свойства сосуществующих фаз тождественны, в ней число степеней свободы $C = 0$.

Область слева от изотермы $T = T_{\text{кр}}$ соответствует парообразному состоянию, а справа от нее – газообразному. Пар в отличие от газа конденсируется при изотермическом сжатии (переход $e \leftrightarrow k$), тогда как газ не может быть превращен в жидкость путем аналогичного изотермического сжатия (e').

Координаты критической точки определяются уравнениями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{\text{кр}}} = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{\text{кр}}} = 0. \quad (6.26)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ

Переход вещества из жидкого состояния в парообразное называется в общем случае *парообразованием*. Различают две формы этого процесса: *испарение*, когда парообразование происходит с поверхности жидкости, и *кипение*, когда парообразование происходит не только с поверхности, но и по всему объему, путем выделения пузырьков пара. Испарение жидкости происходит при любой температуре, кипение – только при такой температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью достигает величины внешнего давления.

Количество теплоты, которое поглощает жидкость при изотермическом испарении жидкости, находящейся в равновесии со своим насыщенным паром, называется *теплотой испарения*. В зависимости от количества вещества, к которому ее относят, различают *молярную теплоту испарения* ($\Delta_{\text{исп}} H_m$) – количество теплоты, необходимое для испарения 1 моль вещества (Дж/моль), и *удельную теплоту испарения* ($\Delta_{\text{исп}} H_{\text{уд}}$) – количество теплоты, необходимое для испарения 1 г (или кг) вещества (Дж/г, Дж/кг). Между собой эти величины связаны уравнением:

$$\Delta_{\text{исп}} H_m = M \Delta_{\text{исп}} H_{\text{уд}}, \quad (6.27)$$

где M – молярная масса жидкости.

Величина молярной теплоты испарения позволяет судить об интенсивности межмолекулярных взаимодействий в жидкости: чем она больше, тем прочнее связи между молекулами, тем больше энергии надо затратить, чтобы их разорвать.

Измерение теплоты испарения основано на том, что к кипящей жидкости подводится строго определенное количество энергии и фиксируется количество пара, который при этом образуется.

Если в качестве источника энергии используется электрический нагреватель, то теплота, которая подводится с его помощью, рассчитывается по уравнению

$$Q = IU\tau, \quad (6.28)$$

где I – сила тока, А; U – напряжение, В; τ – время.

Она расходуется на испарение кипящей жидкости и на излучение:

$$IU\tau = m\Delta_{\text{исп}}H_{\text{уд}} + \chi, \quad (6.29)$$

где m – масса собранного конденсата пара, г; $\Delta_{\text{исп}}H_{\text{уд}}$ – удельная теплота испарения жидкости, Дж/г; χ – потери теплоты на излучение, Дж.

Потери теплоты на излучение пропорциональны поверхности теплоизлучения и разности температур кипящей жидкости и окружающей среды. Следовательно, если опыт провести дважды, то можно их исключить при совместном решении двух уравнений:

$$\begin{cases} I_1U_1\tau_1 = m_1\Delta_{\text{исп}}H_{\text{уд}} + \chi, & (\text{опыт 1}) \\ I_2U_2\tau_2 = m_2\Delta_{\text{исп}}H_{\text{уд}} + \chi. & (\text{опыт 2}) \end{cases}$$

Причем опыты № 1 и 2 следует проводить строго в течение одного и того же времени, тогда $\tau_1 = \tau_2$.

$$(I_2U_2 - I_1U_1)\tau = \Delta_{\text{исп}}H_{\text{уд}}(m_2 - m_1),$$

$$\Delta_{\text{исп}}H_{\text{уд}} = \frac{(I_2U_2 - I_1U_1)\tau}{m_2 - m_1}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{г}}, \quad (6.30)$$

затем $\Delta_{\text{исп}}H_m$ [Дж/моль] находят по формуле (6.27).

Цель работы: определить теплоту испарения воды.

Приборы и реактивы: 1) прибор для испарения жидкости; 2) конические колбы с притертыми пробками – 3 шт; 3) источник постоянного тока; 4) дистиллированная вода.

Экспериментальная часть

Установка для измерения теплоты испарения (рис. 6.7). Прибор состоит из кипятыльника 1 и холодильника 2. Через отверстие в пришлифованной пробке 3 с помощью толстых медных проводов в кипятыльник вставлен нихромовый спиральный нагреватель 4 сопротивлением ~ 30 Ом, присоединенный через реостаты 7 и 8 к источнику постоянного тока. Верхняя часть кипятыльника покрыта термоизолирующей оболочкой (из войлока) во избежание конденсации паров на стенках.

В прибор наливают через патрубок 5 исследуемую жидкость примерно на 2-3 см ниже патрубка и закрывают его пробкой. Окружают

кипятыльник термоизолирующей оболочкой. Пускают воду в холодильник 2. К нижней части холодильника с помощью корковой пробки с канавкой для выхода воздуха присоединяют коническую колбочку. Нагреватель присоединяют к источнику постоянного тока 11 и с помощью ключа 6 при введенных реостатах 7 и 8 включают ток. Затем с помощью реостатов доводят напряжение до заданного для опыта № 1. Пока жидкость нагревается, взвешивают две конические колбы с притертыми пробками, в них будет собираться конденсат в результате опытов № 1 и 2.

После закипания жидкости и установления постоянной скорости

стекания конденсата в колбу (~ 2 минуты после закипания) заменяют подставленную колбу взвешенной и одновременно включают секундомер. Конденсат собирают 300 с (точно!), и в это время записывают значения I и U (на рис. 6.7: 9 – вольтметр, 10 – амперметр). Через 300 с

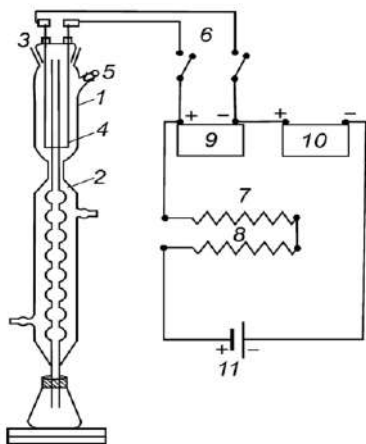


Рис. 6.7. Схема установки для измерения теплоты испарения

заменяют взвешенную колбу вспомогательной. Взвешенную колбу закрывают пробкой и временно отставляют.

Затем также проводят опыт № 2, увеличивая напряжение до заданного значения U_2 .

По окончании опыта № 2 заменяют взвешенную колбу вспомогательной и немедленно выключают ток.

После выключения тока взвешивают колбы с конденсатом с точностью до 0,01 г и выливают весь конденсат в кипятильник.

Результаты измерений заносят в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Результаты измерений

<i>Данные опыта</i>	<i>Опыт № 1</i>	<i>Опыт № 2</i>
Напряжение U , В		
Сила тока I , А		
Мощность $W = IU$, Вт		
Масса пустой колбы, г		
Масса колбы с конденсатом, г		
Масса конденсата m , г		

1. Рассчитайте удельную и мольную энтальпии испарения воды исходя из следующих формул:

$$\Delta_{\text{исп}} H_{\text{уд}} = \frac{(I_2 U_2 - I_1 U_1) 300}{m_2 - m_1}, \frac{\text{Дж}}{\text{г}},$$

$$\Delta_{\text{исп}} H_m = M \Delta_{\text{исп}} H_{\text{уд}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

2. Используя справочные данные по зависимости давления насыщенного пара над жидкой водой и льдом, рассчитайте теплоту испарения и возгонки воды, рассчитайте теплоту плавления. Сравните теплоты испарения с экспериментальными данными. Найдите коэффициенты уравнений $\ln p = f(1/T)$ для указанных процессов (табл. 6.2).

Теплота испарения

Давление насыщенного пара воды			
$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{Па}$	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{Па}$
0	610,48	60	19916
10	1227,8	70	31157
20	2337,8	80	47343
30	4245,2	90	70101
40	7375,9	100	101325
50	12334	110	143270
Давление насыщенного пара льда			
$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{Па}$	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{Па}$
0	610	-10	259
-1	562	-20	103
-2	517	-30	37,3
-3	475	-40	12,3
-4	436	-50	3,9
-5	401	-60	0,93

3. Схематически изобразите фазовую диаграмму воды. Укажите, каким состояниям системы соответствуют области диаграммы. Обозначьте неинвариантные точки, какие фазы сосуществуют в них?

4. В исследовании воды при давлениях вплоть до 3000 атм получены следующие тройные точки, приведенные в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Фазовая диаграмма воды

$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{атм}$	Фаза
+0,008	$6,1 \cdot 10^{-3}$	Пар, жидкость, лед I
-22,0	2450	Лед I, лед II, жидкость
-34,7	2100	Лед I, лед II, лед III

Под давлением в 1660 атм лед I и лед II находятся в равновесии при -60°C . Лед II имеет плотность больше, чем у льда III, который плотнее жидкости.

а) Изобразите схематически фазовую диаграмму давление – температура для воды в области от -60 до 0°C и от 0 до 3000 атм. Обозначьте каждую область. Покажите наклон каждой кривой. Пренебрегите кривыми, которые неразличимы в масштабе диаграммы.

б) Какая фаза в каждой из перечисленных ниже пар имеет большую мольную энтальпию: лед I или лед II; лед I или лед III; лед II или лед III?

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте условие фазового равновесия и выведите его количественное выражение.

2. Дайте определение и приведите примеры следующих понятий: фаза (Ф), число компонентов (K), число термодинамических степеней свободы (C).

3. Напишите уравнение правила фаз Гиббса в общем виде и для однокомпонентных систем. Сколько фаз может существовать и равновесно сосуществовать в однокомпонентной системе? Сколько невариантных точек может существовать в однокомпонентной системе? Приведите примеры.

4. Какими точками начинается и заканчивается кривая равновесия жидкость–пар?

5. Объясните, почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический йод возгоняется?

6. Осуществите вывод уравнения Клаузиуса–Клапейрона, исходя из условия фазового равновесия и уравнения Гиббса–Гельмгольца ($dG = Vdp - SdT$).

7. Объясните при помощи уравнения Клаузиуса–Клапейрона, почему давление насыщенного пара над жидкостью растёт при увеличении температуры.

8. Докажите, что на диаграмме «давление – температура» линия равновесия жидкость – пар в однокомпонентной системе должна иметь положительный наклон.

9. Определите число компонентов и число независимых реакций в системе, состоящей:

а) из NH_3 , HCl , $\text{NH}_4\text{Cl}_{(г)}$;

б) O_2 , H_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{2(г)}$;

в) H_2 , Cl_2 , Br_2 , $\text{HCl}_{(г)}$, $\text{HBr}_{(г)}$.

10. Определите число степеней свободы перечисленных систем:

а) CO , CO_2 , O_2 , H_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$;

б) CO , CO_2 , O_2 , H_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$.

Как изменится вариантность систем (а, б), если:

1) системы находятся во внешнем поле;

2) в системе заторможены все химические превращения?

7. РАВНОВЕСИЯ «ЖИДКОСТЬ – ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Системы, содержащие два компонента, называются бинарными. Все множество диаграмм состояния бинарных систем можно разделить:

- на фазовые диаграммы для равновесий «кристалл–жидкость»;
- фазовые диаграммы для равновесий «жидкость–пар»;
- фазовые диаграммы для равновесий «жидкость–жидкость».

Многие из них обладают большой сложностью и индивидуальностью, однако обычно их можно рассматривать как сочетание нескольких простых диаграмм различных типов, поэтому методы анализа диаграмм состояния носят универсальный характер.

Равновесие «жидкость–пар» охватывает два агрегатных состояния: жидкое и парообразное, и так же как в равновесии «кристалл–жидкость», в одном из агрегатных состояний компоненты смешиваются без ограничений, а в другом возможны варианты.

Если жидкости абсолютно не смешиваются (их пары естественно смешиваются), то возникает аналогия с равновесием «кристалл–жидкость», когда компоненты смеси смешивались в жидком виде, но абсолютно не смешивались в твердом состоянии.

Если же жидкости смешиваются между собой в любых соотношениях, то возникает аналогия с равновесием «кристалл–жидкость», когда компоненты смеси смешивались без ограничений как в жидком, так и в твердом виде.

Отражением аналогии поведения компонентов в агрегатных состояниях является сходство внешнего вида соответствующих T - x -диаграмм для равновесия «кристалл–жидкость» и равновесия «жидкость–пар».

7.1. Диаграмма состояния двух абсолютно несмешивающихся жидкостей

Несмешивающиеся жидкости образуют системы, в которых испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой, и давление пара каждого компонента (p_A и p_B), как и общее давление p , при данной температуре сохраняются постоянными при любых соотношениях жидкостей:

$$p = p_A + p_B. \quad (7.1)$$

Температура кипения смеси из двух несмешивающихся жидкостей всегда ниже температуры кипения чистых жидкостей, так как общее давление паров над системой p всегда выше давления паров каждого из компонентов в отдельности, а кипение, как известно, наступает при достижении равенства общего давления пара над жидкостью с внешним (атмосферным) давлением.

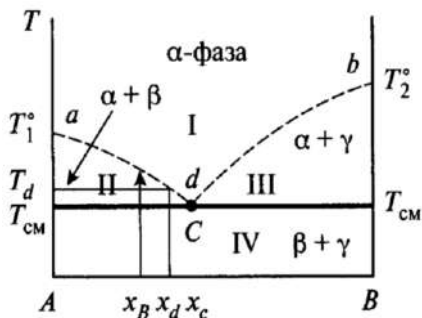


Рис. 7.1. Диаграмма состояния абсолютно несмешивающихся жидкостей

T - x -диаграмма двух несмешивающихся жидкостей представлена на рис. 7.1. Она содержит четыре области и две линии: область I, где только пар (α -фаза); область II из пара (α -фаза) и жидкости A (β -фаза); область III из пара (α -фаза) и жидкости B (γ -фаза) и область IV, содержащую жидкости A и B ($\beta + \gamma$). Нижняя линия на диаграмме (*линия жидкости*) отражает температуру начала кипения смеси T_{cm} . Верхняя – кривая aCb (*линия пара*) является линией

начала конденсации пара. Точки на этой кривой отвечают составу пара, равновесного с той или иной жидкостью. С жидкостью A для смесей с валовым составом $x < x_c$ и с жидкостью B для смесей с $x > x_c$.

Тепло, сообщаемое системе, до температуры T_{cm} полностью расходуется на ее нагрев.

При $T = T_{cm}$ на диаграмме расположена линия жидкости, что свидетельствует о закипании жидкости при этой температуре. Теперь тепло, подводимое к жидкости, расходуется на фазовый переход молекул из жидкой фазы в паровую, поэтому изменение температуры прекращается. Состав паровой фазы, равновесной с жидкостью, найдем из абсциссы точки пересечения изотермы ($T = T_{cm}$) с линией пара – точка C. Пар по сравнению с валовым составом жидкости оказывается обогащенным компонентом B ($x_c > x_B$), что означает, что в процессе кипения жидкость будет им обедняться. Обедняться до тех пор, пока он полностью не выкипит, и в жидкой фазе останется только жидкость A. Но жидкость A кипит при температуре T_1° , поэтому кипение прекратится и температура жидкости начнет повышаться,

обогащая при испарении компонентом A паровую фазу. В этом легко убедиться, если провести изотерму при температуре $T > T_{\text{см}}$. Например, при $T = T_d$. Ее точка пересечения с линией пара даст абсциссу с составом $x_d < x_c$, свидетельствующим об увеличении содержания компонента A в паре по сравнению с кипящей жидкостью. Процесс будет продолжаться до тех пор, пока вся жидкость A не превратится в пар, после чего состав паровой фазы станет равен валовому составу исходной жидкости.

7.2. Диаграмма состояния двух жидкостей с неограниченной растворимостью друг в друге

Жидкости, которые могут растворяться друг в друге в любых соотношениях, называют *неограниченно растворимыми*. От состава раствора зависят температура кипения, состав паровой фазы и давление насыщенных паров. Характер зависимости давления насыщенных паров от состава позволил неограниченно растворимые жидкости разделить на три типа:

- 1) идеальные, подчиняющиеся закону Рауля;
- 2) с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля, но без максимума или минимума на диаграммах состояния;
- 3) с максимумом или минимумом на диаграммах состояния.

7.2.1. Идеальные растворы

Идеальные растворы образуются из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению и химическому составу (бензол – толуол, дибромэтилен – дибромпропилен и др.). В идеальном растворе парциальное давление насыщенного пара любого компонента подчиняется закону Рауля (4.3).

Состав пара над раствором обычно отличается от состава раствора. Исключение составляет случай, когда $p_A^\circ = p_B^\circ$. Различие в составах фаз констатируется *первым законом Гиббса–Коновалова*: пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого понижает его температуру кипения.

Для изучения равновесий «пар – жидкий раствор» широко применяют T - x -диаграммы. Их иногда называют *диаграммами кипения* (рис. 7.2).

Диаграмма кипения неограниченно растворимых жидкостей имеет сигарообразный вид (см. рис. 7.2). Диаграмма кипения содержит две линии: верхняя линия (*линия пара*) выражает зависимость температуры конденсации пара от его состава; нижняя (*линия жидкости*) – зависимость температуры кипения жидкого раствора от его состава. Линии разделяют диаграмму на три поля. Поле 1 – область существования пара (α -фаза); поле 2 – область существования жидкости (β -фаза). Поле 3 характеризует двухфазные состояния системы (пар и жидкость ($\alpha + \beta$)). Чтобы найти составы сосуществующих фаз, используют условие теплового равновесия: через точку, отражающую интересующее состояние (в данном случае через точку N), проводят изотерму – *ноду* (*конноду*) в пределах гетерогенной области. По абсциссе точки пересечения изотермы с линией пара определяют состав паровой фазы, а по абсциссе точки пересечения изотермы с линией жидкости – состав жидкого раствора. Например, система с валовым составом $x_B = 0,38$ (точка N) при температуре T_1 представляет собой пар состава $x_B = 0,6$ (абсцисса точки L) и жидкость состава $x_B = 0,2$ (абсцисса точки K). Пар оказывается обогащенным легколетучим компонентом B , как и предписывается первым законом Гиббса–Коновалова.

Соотношение масс фаз рассчитывается по «правилу рычага». Согласно правилу отношение масс равновесных фаз обратно пропорционально отношению отрезков, отсекаемых на изотерме абсциссой общего состава. Для точки N :

$$\frac{n_{\text{пара}}}{n_{\text{жидкости}}} = \frac{\overline{KN}}{\overline{NL}} = \frac{0,38 - 0,2}{0,6 - 0,38}. \quad (7.2)$$

Если ось составов выражена в массовых процентах, то по правилу рычага находим отношение масс фаз.

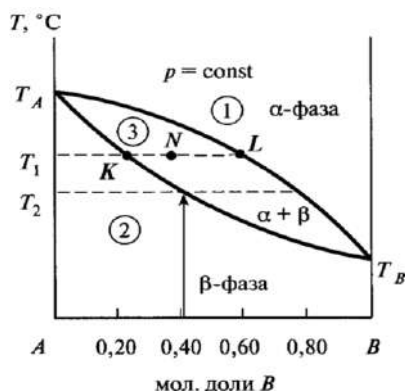


Рис. 7.2. Диаграмма кипения идеального бинарного раствора

7.2.2. Выделение из раствора чистых компонентов: перегонка и ректификация

Различие в составах фаз используется для выделения из раствора чистых компонентов. Чтобы выделить только труднолетучий компонент, используют **метод простой перегонки**. Раствор нагревают до температуры кипения (например, раствор с $x_B = 0,42$ до температуры T_2), образующийся пар, обогащенный легколетучим компонентом, отводят, что повышает в жидкости долю труднолетучего компонента (на рис. 7.2 компонент A). Раствор продолжают нагревать, а пар отводить. И так до тех пор, пока в жидком виде не остается только труднолетучий компонент.

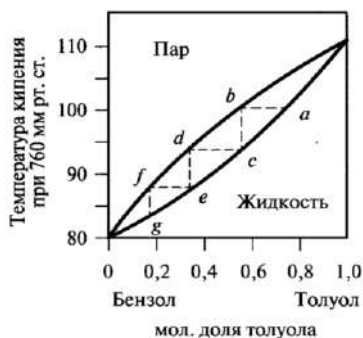


Рис. 7.3. Фракционная перегонка смесей «бензол–толуол»

состав, соответствующий точке b . Этот пар можно сконденсировать (отобрать фракцию), понижая температуру по линии bc . Если испарить небольшую часть полученной фракции, то первая порция образовавшегося пара будет иметь состав, соответствующий точке d . Этот процесс испарения и конденсации можно повторять многократно, и в результате будет получено небольшое количество жидкой фазы, содержащей почти чистый бензол.

Параллельно с отбором фракций исходный раствор, как и при простой перегонке, постепенно обедняется легколетучим компонентом (бензолом), и его состав приближается к чистому труднолетучему веществу – толуолу.

На практике разделение удобнее осуществлять в ректификационной колонне. Наиболее широкое применение находят тарельчатые ко-

Чтобы выделить из раствора оба компонента, используют **метод фракционной перегонки**. Фракционная перегонка осуществляется при непрерывном повторении процессов испарения, конденсации и опять испарения. Рассмотрим процесс на примере смеси с мольной долей толуола $x_T = 0,75$ (рис. 7.3). Из рисунка можно видеть, что такой раствор закипит при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точка a). Равновесный с ним пар обогащен более летучим компонентом – бензолом и имеет

лонны, где осуществляется непрерывный контакт движущегося вверх пара с жидкостью (флегмой), находящейся на тарелках. Ректификационная колонна (рис. 7.4) имеет ряд горизонтальных полок 8 той или иной конструкции, называемых тарелками. Число их зависит от свойств разделяемых компонентов.

Каждое испарение и каждая конденсация, представленные на рис. 7.3 движением вниз по линии *abcde*, в ректификационной колонне эквивалентны переходу вверх с одной тарелки на другую. В работающей установке на каждой тарелке находится кипящая жидкость определенного состава (например, жидкость состава *a* на рис. 7.3). Пар, равновесный с жидкостью (точка *b*), проходит вверх через колпачок 9 и частично конденсируется на соответствующей колпачку тарелке (точка *c*). Часть полученного конденсата испаряется (пар состава *d*) и затем конденсируется в вышележащей тарелке (точка *e*), в то время как часть жидкости стекает по трубке 2 на нижележащую тарелку. В результате из верхней части колонны выходит непрерывный поток пара, полученного последовательным испарением (движение по диаграмме вниз, см. рис. 7.3), а в *перегонный куб* (или *кубовый остаток* – оставшаяся жидкая фаза; сконденсированная парообразная фаза – *дистиллят* или *конденсат*) возвращается непрерывный поток жидкости, которая получена последовательной конденсацией (движение по диаграмме вверх).

Процесс непрерывной фракционной перегонки, осуществляемый в ректификационной колонне, называют **ректификацией**.

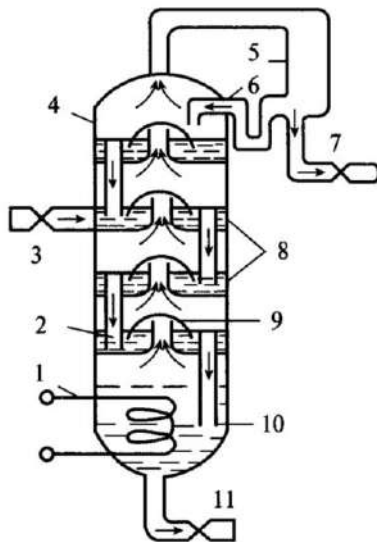


Рис. 7.4. Ректификационная колонна:

1 – нагреватель; 2 – трубы для стекания жидкости; 3 – кран питания колонны; 4 – колонна; 5 – конденсатор; 6 – подача флегмы; 7 – спуск конденсата; 8 – тарелки; 9 – колпачки для пара; 10 – куб; 11 – спускной кран

7.2.3. Неидеальные растворы

Большинство растворов проявляют отклонения от закона Рауля, которые могут быть как положительными, так и отрицательными. Если давление насыщенного пара больше, чем предписывается законом Рауля – отклонение называют положительным; если меньше – отрицательным (рис. 7.5). Для большинства растворов характерны положительные отклонения (ацетон – бензол, ацетон – вода, бензол – углерода тетрахлорид и др.). Значительно реже встречаются растворы с отрицательными отклонениями (например, эфир – хлороформ).

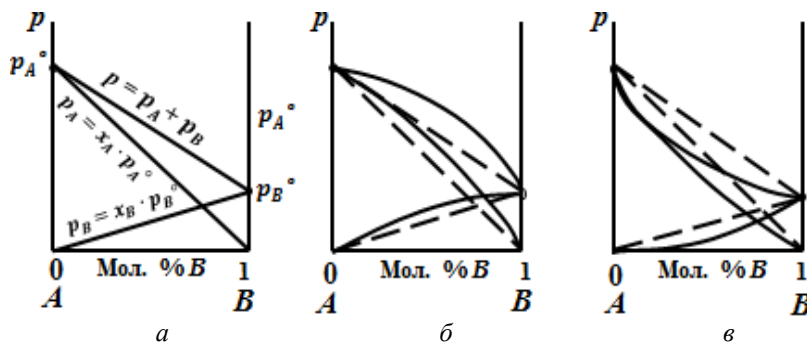


Рис. 7.5. Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава раствора в идеальных системах (*a*), с положительными (*б*) и с отрицательными (*в*) отклонениями от закона Рауля

На рис. 7.6, *a*, *б* представлены T - x -диаграммы систем с отклонениями от закона Рауля. Левый (см. рис. 7.6, *a*) соответствует системе с положительным отклонением. Линии на диаграмме оказываются выгнутыми вниз, поскольку повышенное давление уменьшает температуру кипения. Рис. 7.6, *б* соответствует системе с отрицательным отклонением. Линии на диаграмме выпуклые, так как пониженное давление насыщенного пара способствует повышению температуры кипения.

Всю совокупность причин отклонения от идеальности можно свести к двум: первая – изменение размеров частиц при растворении, и вторая – различие в энергиях взаимодействия между однородными и разнородными частицами раствора. Изменение размеров частиц может происходить при диссоциации и ассоциации. В результате диссоциации частицы уменьшаются и им легче покидать жидкость – возникает положительное отклонение. При ассоциации частицы укрупняются,

частицам становится труднее переходить в пар, давление пара над раствором уменьшается – возникает отрицательное отклонение.

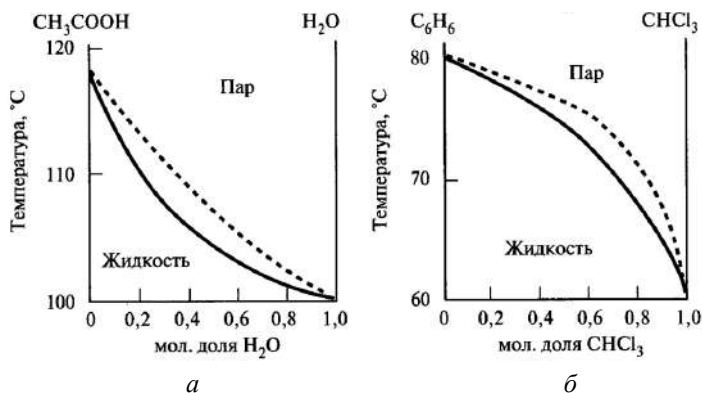


Рис. 7.6. Диаграммы состояния систем с положительным (а) и отрицательным (б) отклонением от закона Рауля

Различие в энергиях взаимодействия также изменяет способность частиц раствора переходить в пар. Если разнородные связи (типа $A-B$) более прочные, чем однородные (типа $A-A$ и $B-B$), то частицам из такого раствора, в сравнении с идеальным, труднее перейти в пар, давление насыщенного пара оказывается пониженным, т. е. возникает отрицательное отклонение от закона Рауля. Наоборот, менее прочные разнородные связи создают благоприятные условия для перехода в пар, и, как следствие, повышенное давление и положительное отклонение.

В ряде случаев отклонение от идеальности может быть столь существенным, что на диаграммах возникают максимумы и минимумы, в которых линии пара и жидкости соприкасаются (рис. 7.7). Растворы, состав которых соответствует минимумам и максимумам, называют *azeotropic mixtures*. Азеотропный раствор кипит при постоянной температуре без изменения своего состава. Как для идеальных, так и для реальных растворов справедлив первый закон Гиббса–Коновалова. Для реальных растворов с азеотропными смесями справедлив также *второй закон Гиббса–Коновалова*: в азеотропных смесях, изображенных на диаграммах состояния экстремальными точками (максимум или минимум), составы жидкости и пара совпадают. При изменении внешнего давления изменяется не только температура, но и состав азеотропного раствора. Это указывает на то, что азеотропная смесь не яв-

ляется химическим соединением. Изменение состава происходит в соответствии с *законом Вревского*: при произвольном повышении давления в системе с минимумом температуры кипения увеличивается содержание того компонента, парциальная молярная теплота которого больше, а в азеотропной смеси с максимумом температуры кипения увеличивается содержание того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

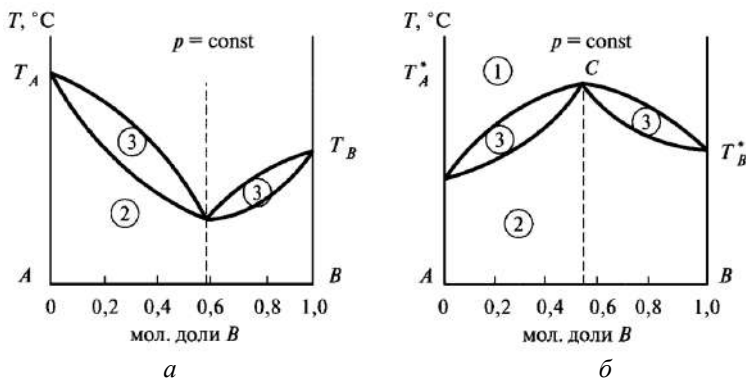


Рис. 7.7. Диаграммы кипения растворов со значительным положительным (а) и отрицательным (б) отклонением от закона Рауля

Чаще всего встречаются системы с минимальной температурой кипения азеотропных смесей. К ним относятся «вода – этиловый спирт», «метиловый спирт – ацетон», «бензол – уксусная кислота» и др.

Азеотропы с максимумом температуры кипения встречаются реже. К их числу относятся водные растворы кислот (хлороводородной, серной, муравьиной); смесь «хлороформ – ацетон».

Смеси, содержащие азеотропные растворы, разделить на чистые компоненты простой ректификацией не удастся, так как азеотропные растворы характеризуются равенством составов жидкой и паровой фаз, находящихся в равновесии. В одной ректификационной колонне можно получить в чистом виде лишь один компонент и азеотропную смесь. В случае азеотропной смеси (рис. 7.7, а) в дистилляте будет находиться азеотропная смесь (так как ее температура кипения ниже, чем у чистых компонентов); в кубовом остатке будет присутствовать компонент, которым система обогащена по сравнению с азеотропным составом. В случае смеси (рис. 7.7, б), наоборот: в дистилляте – чистый

компонент, а в кубовом остатке – азеотропная смесь. Чтобы выделить второй компонент, используют вторую ректификационную колонну с иным давлением, в которой по закону Вревского азеотропный раствор уже не является азеотропным и из него возможно выделение в чистом виде второго компонента. Наряду с чистым компонентом во второй колонне образуется азеотропный раствор, по составу отличный от азеотропного раствора первой колонны. Его возвращают в первую колонну и вновь ректифицируют. Процессы ректификации и обмена в колоннах многократно повторяют, пока исходная смесь полностью не разделится на чистые компоненты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГОНКИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ (ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИЕСЯ ЖИДКОСТИ)

Так как после испарения даже небольшого количества жидкости состав смеси изменится, то для нахождения состава насыщенного пара над исходной жидкостью пар необходимо отобрать по возможности сразу, как только жидкость закипит.

Проводя нагревание жидких смесей различного состава и отбирая от каждой из них «первый пар», можно после определения составов конденсатов, построить в координатах температура – состав кривые кипения и конденсации.

Цель работы. Определение температур кипения смесей различного состава (для данной бинарной системы при данном давлении), установление равновесных концентраций паров и жидкостей и построение на основании опытных данных диаграмм *температура–состав* и *состав пара–состав жидкости*.

Оборудование и материалы. Рефрактометр, пипетка, ацетон, дистиллированная вода, два мерных цилиндра на 100 мл, прибор для перегонки жидкостей, колбонагреватель, набор ареометров.

Внимание: по указанию преподавателя вместо ацетона могут быть использованы другие органические жидкости!

Рефрактометрический метод анализа

Рефрактометрический метод анализа основан на определении концентрации веществ (а также их строения или превращений) по показателю преломления света.

При помещении молекул вещества в электрическое поле происходит смещение отрицательных и положительных зарядов относительно центра их тяжести. Это явление называют поляризацией деформации, оно складывается из смещения электронов (электронная поляризация). Кроме того, полярные молекулы ориентируются вдоль поля (это явление – поляризация ориентации). Для электромагнитного поля световой волны видимой части спектра (длина волны 400...780 нм или частота 10^{15} Гц) будет проявляться только электронная поляризация, т. е. в поле высокой частоты колебаний будут смещаться только легкие частицы – электроны. Мерой электронной поляризуемости молекул вещества является молярная рефракция R , определяемая из соотношения Лоренца–Лорентца

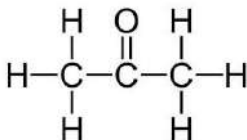
$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right], \quad (7.3)$$

где n – показатель преломления; M – молярная масса вещества, г/моль; ρ – плотность, г/см³.

Молярная рефракция зависит от длины световой волны, но практически не зависит от температуры, давления и агрегатного состояния вещества и является его характеристической рефрактометрической константой.

Рефракция молекулы является суммой отдельных рефракций атомов или групп, или связей. Значения атомных, групповых рефракций и рефракций связей приведены в табл. 7.1.

Суммарные (аддитивные) свойства рефракции рассмотрим на примере ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, структурная формула которого



Теоретическое значение молярной рефракции данного вещества можно получить, суммируя:

а) рефракцию атомов

$$R_{\text{ат}} = 3R_{\text{C}} + 6R_{\text{H}} + R_{\text{O}} = 3 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,1 + 2,211 = 14,229 \text{ см}^3/\text{моль};$$

б) рефракцию связей

$$\begin{aligned} R_{\text{св}} &= 2R_{\text{C-C}} + 6R_{\text{C-H}} + R_{\text{C=O}} = \\ &= 2 \cdot 1,296 + 6 \cdot 1,676 + 3,32 = 15,968 \text{ см}^3/\text{моль}; \end{aligned}$$

в) рефракцию групп

$$R_{\text{гр}} = 2R_{\text{CH}_3} + R_{\text{C=O(кетон)}} = 2 \cdot 5,653 + 4,601 = 15,907 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Правило аддитивности может быть использовано:

- 1) для установления структурной формулы молекул;
- 2) определения концентрации растворов.

В первом случае для предполагаемой структуры вещества сравнивают опытные (из соотношения Лоренца–Лорентца) и теоретические значения молярных рефракций, рассчитанные по атомам, связям и группам. Их совпадение служит подтверждением предполагаемой структуры молекулы.

При определении концентрации растворов удобнее пользоваться удельной рефракцией, отнесенной к 1 г вещества (r):

$$r = \frac{R}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho}, \left[\frac{\text{см}^3}{\text{г}} \right]. \quad (7.4)$$

Удельная рефракция также обладает свойством аддитивности, поэтому


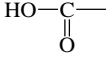

$$r_{1,2} = \omega r_1 + (1 - \omega) r_2, \quad (7.5)$$

где r_1 , r_2 и $r_{1,2}$ – удельные рефракции растворенного вещества, растворителя и раствора; ω – массовая доля растворенного вещества; $(1 - \omega)$ – массовая доля растворителя.

Экспериментальное определение рефракции вещества сводится к измерению его показателя преломления и плотности.

Определение показателя преломления n проводят с помощью рефрактометров.

Атомные групповые рефракции и рефракции связей

Атомные рефракции		Групповые рефракции		Рефракции связей	
Атом	$R_{ат}$	Группа	$R_{гр}$	Связь	$R_{св}$
H	1,100	–CH ₃	5,653	C – H	1,676
C	2,418	–C ₂ H ₅	10,3	C – C	1,296
O <i>в гидроксиде эфирах карбониле</i>	1,525	–C ₃ H ₇	14,965	C – C <i>циклогексан</i>	1,27
	1,643	–CH ₂ –	4,647	C = C	4,17
	2,211			<i>алифатическ.</i>	
Cl	5,967	CH ₂ =CH–CH ₂ – (аллил)	14,520	C = C <i>ароматическ.</i>	2,688
Br	8,867	–OH (спирты)	2,546	C – F	1,44
I	13,900	 (сложные эфиры)	6,2	C – Cl	6,51
F	0,95			C – Br	9,39
N в алифатических аминах: <i>первичных</i> 2,322 <i>вторичных</i> 2,502 <i>третичных</i> 2,840		 (карбоксил)	7,226	C – I	14,61
				C – O <i>спирты, простые эфиры</i>	1,54
	N <i>в нитрилах</i>	3,070	 <i>кетоны</i>	4,601	C – O <i>сложные эфиры, ацетали</i>
Инкремент				C = O	3,32
				O – H <i>спирты</i>	1,66
C = C	1,733			O – H <i>кислоты</i>	1,80
C ≡ C	2,398			N – H	1,76

Порядок работы на рефрактометре RL-1

Основную часть прибора (рис. 7.8) составляет рефрактометрическая призма в оправе 1 с горизонтально расположенной измерительной плоскостью 2. Над измерительной призмой находится прикрывающая осветительная призма 3 с оконцем 4. В поле зрения окуляра 7 видна шкала показателей преломления и процентного содержания вещества. Вращением головки с накатом 5 с правой стороны прибора устраняют окраску граничной линии. Перемещение граничной линии и шкалы показателей преломления в поле зрения окуляра выполняется вращением головки с накатом 6 с левой стороны прибора. С этой же стороны имеется плоское зеркало 8 для освещения шкалы светом.

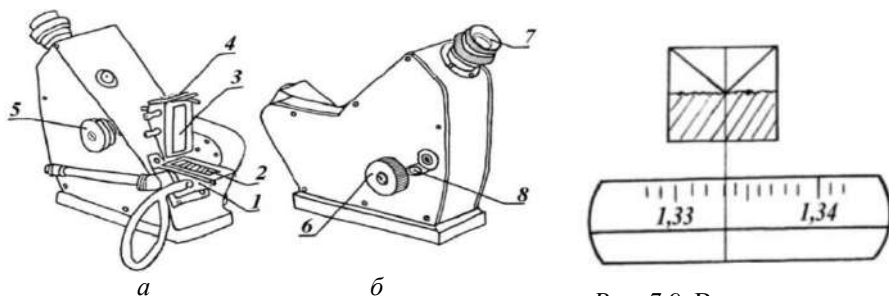


Рис. 7.8. Лабораторный рефрактометр:

а – вид со стороны измерительной призмы;
б – вид со стороны окуляра (пояснение
в тексте)

Рис. 7.9. Вид поля зрения
в окуляре рефрактометра

Перед началом работы прибор настраивают по дистиллированной воде. Пипеткой наносят несколько капель воды на измерительную призму, наклоняют вниз прикрывающую призму. Устанавливают осветительное оконце в направлении самого интенсивного источника света. Вращением головки 5 получают четкое разграничение светлой и темной частей поля зрения окуляра. Вращая головку с накаткой 6, наводят граничную линию на середину перекрестка в верхнем оконце окуляра. Вертикальная линия в нижнем оконце окуляра указывает на величину показателя преломления воды (рис. 7.9). Если $n = 1,333$, то рефрактометр настроен правильно.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение концентрации ацетона в растворах рефрактометрическим методом

Выполняйте работу в вытяжном шкафу!

Согласно табл. 7.2, приготовьте водные растворы ацетона различной концентрации. С помощью ареометра измерьте плотности приготовленных растворов, данные внесите в табл. 7.2. Плотность воды $\rho(\text{H}_2\text{O})$ равна 1 г/см^3 .

Таблица 7.2

Результаты измерений

№ п/п	$V(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$, мл	$V(\text{H}_2\text{O})$, мл	$\rho(\text{p-ра})$, г/см ³	$n(\text{p-ра})$	$n(\text{p-ра})$, см ³ /г	$\omega(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$, %	$x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$
1	0	100					
2	10	90					
3	20	80					
4	40	60					
5	60	40					
6	80	20					
7	90	10					
8	100	0					

1. Пипеткой нанесите одну-две капли раствора ацетона на нижнюю призму рефрактометра и измерьте показатель преломления n раствора. Измерение повторите три раза и вычислите среднее арифметическое. Измерьте показатель преломления растворителя – дистиллированной воды $n(\text{H}_2\text{O})$. Все измерения проводят по возможности быстро, причем перед каждым определением показателя преломления смеси (независимо от того, берется та же смесь или новая) необходимо тщательно удалить при помощи фильтровальной бумаги предыдущую пробу. Так как показатель преломления зависит от температуры, то необходимо, чтобы температура, при которой измеряются показатели преломления смесей, а затем и конденсата, была одинаковой (термостатирование рефрактометра).

2. Рассчитайте теоретическое значение молярной рефракции $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$:

$$R_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^{\text{теор.}} = \frac{R_{\text{ат}} + R_{\text{св}} + R_{\text{гр}}}{3}. \quad (7.6)$$

3. Рассчитайте удельные рефракции ацетона, воды и раствора ацетона по следующим формулам:

$$r(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = \frac{R_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^{\text{теор.}}}{M}; \quad r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n^2(\text{H}_2\text{O}) - 1}{n^2(\text{H}_2\text{O}) + 2}; \quad r_{\text{р-ра}} = \frac{n_{\text{р-ра}}^2 - 1}{n_{\text{р-ра}}^2 + 2} \frac{1}{\rho}. \quad (7.7)$$

Значение функции $\frac{n_{\text{р-ра}}^2 - 1}{n_{\text{р-ра}}^2 + 2}$ приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Значение функции $\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} 10^4$ для n от 1,3 до 1,6

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,3	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921
1,31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978
1,32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034
1,33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090
1,34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2136	2141	2146
1,35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202
1,36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256
1,37	2262	2267	2273	2277	2284	2289	2295	2300	2306	2311
1,38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365
1,39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419
1,40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472
1,41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525
1,42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578
1,43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630
1,44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682
1,45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734
1,46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785
1,47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,48	2341	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2875	2881	2886
1,49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936
1,50	2945	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986
1,51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3026	3030	3035
1,52	3040	3046	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084
1,53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3126	3133
1,54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181
1,55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229
1,56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276
1,57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323
1,58	3328	3333	3337	3342	3347	3351	3356	3361	3365	3379
1,59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416
1,60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462

4. Рассчитайте массовую долю ацетона в растворе:

$$r_{\text{p-ра}} = r(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\omega(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) + r(\text{H}_2\text{O})(1 - \omega(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})),$$

откуда

$$\omega(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = \frac{r_{\text{p-ра}} - r(\text{H}_2\text{O})}{r(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) - r(\text{H}_2\text{O})} 100 \%. \quad (7.8)$$

5. Сделайте перерасчет массовой концентрации ацетона $\omega(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ в мольные проценты $x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$.

Опыт 2. Определение концентрации ацетона в дистилляте. Построение диаграммы кипения системы «ацетон – вода»

Аппаратура и методика измерений. Прибор для определения температуры кипения смесей (рис. 7.10) состоит из сосуда 1 для кипячения, термометра 2 и холодильника 3. Холодильник вставлен в аллонж 4, по которому сконденсированные пары собираются в колбу 5.

Укрепив при помощи лапки на штативе сосуд для кипячения, наливают в него 50 мл смеси данного состава. Во избежание перегрева жидкости и для достижения равномерности кипения в сосуд помещают мелкие кусочки фарфоровых трубок или стеклянные капилляры 7. После этого в горлышко сосуда вставляют пробку с термометром так, чтобы шарик термометра был погружен в жидкость.

Затем соединяют сосуд с холодильником, в холодильник пускают воду, а сосуд начинают медленно нагревать.

После того как температура нагреваемой жидкости перестанет заметно изменяться, холодильнику придают горизонтальное положение (см. рис. 7.10) и в заранее приготовленную пробирку 5 отбирают 5–8 капель конденсата; пробирку немедленно закрывают хорошо пригнанной пробкой. Во избежание изменения состава пробы пробирку рекомендуется погрузить в тающий лед или в холодную воду (ни в коем случае не держать ее в руках) и снабдить ее не корковой, а пришлифованной пробкой.

После этого холодильник вновь ставят в вертикальное положение, и продолжают кипячение 2–3 мин; при этом температура не должна отличаться от температуры кипения до взятия пробы, более чем на 1 °С. Затем нагревание прекращают и после охлаждения сосуда вынимают его из прибора, а содержимое выливают в сухую колбу.

Такой же опыт проводят с остальными смесями и с чистыми компонентами (в последнем случае термометр рекомендуется помещать в паровой фазе). Перед каждым опытом кусочки фарфора (или стеклянные трубки) заменяют новыми. Сосуд и холодильник перед каждым опытом целесообразно продувать теплым воздухом.

Содержание компонентов в отобранных пробах, т. е. состав пара над кипящей жидкостью, для всех приготовленных смесей устанавливается рефрактометрическим методом по заранее построенному калибровочному графику.

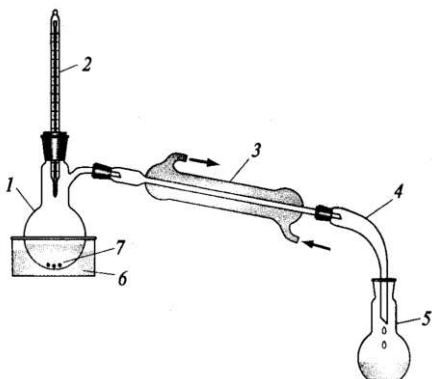


Рис. 7.10. Прибор для определения температуры кипения жидких смесей:

1 – сосуд для кипячения; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – аллонж; 5 – колба для отбора конденсата; 6 – колбонагреватель

Экспериментальные данные заносят в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Экспериментальные данные

№ п/п	Состав смеси $x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$	Температура кипения, °С			Показатель преломления сконденсирован- ного пара $n(\text{пара})$		Состав пара $x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$
		до отбо- ра пробы	после отбо- ра пробы	сред- няя			
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

1. Используя табл. П1 (см. приложение) показателей преломления водных растворов ацетона, определите состав пара $x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$.

2. Постройте графики **температура кипения – состав жидкой смеси** и **состав пара – состав жидкости**; на них следует указать величину давления, при котором производился опыт. Подпишите области диаграмм. К какому типу растворов относится исследуемая система?

3. 200 г смеси «ацетон – вода» кипят сначала при 65° и перегоняются до тех пор, пока температура кипения оставшейся смеси не достигнет 75 °С. А) Каков состав оставшейся смеси? Б) Каков суммарный состав дистиллята? В) Каков вес дистиллята?

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите математические выражения закона Рауля для парциальных давлений пара компонентов и общего давления пара смеси и поясните их. Изобразите графически зависимость парциальных давлений пара компонентов и общего давления пара идеальной смеси от её состава.

2. Какие жидкости при смешивании образуют растворы, близкие к идеальным? Приведите несколько примеров.

3. Какие отклонения от идеальных растворов наблюдаются для смесей различных веществ, неограниченно растворимых друг в друге? Как объяснить эти отклонения?

4. Изобразите графически зависимость общего и парциальных давлений пара от состава смесей с положительными и отрицательными отклонениями от идеальных.

5. Каков состав смеси и состав равновесного с ней пара в различных системах (сравните идеальные и неидеальные системы)?

6. Докажите на основании закона Дальтона, что отношение количеств вещества компонентов А и В в парах равно отношению их парциальных давлений.

7. Сформулируйте законы Коновалова и поясните их.

8. Какие смеси называются азеотропными? Каковы их свойства?

9. Изобразите диаграмму «Состав – температура» с азеотропной точкой. Возьмите смеси, состояние которых выражается точками, расположенными до и после азеотропной точки, и опишите, какие изменения будут происходить со смесью, если давление поддерживать постоянным, а температуру повышать. Что будет отгоняться при дистилляции данных смесей?

10. Напишите математическое выражение для общего давления пара смеси нерастворимых друг в друге жидкостей и поясните его.

11. Какое практическое значение имеет перегонка с водяным паром?

8. РАВНОВЕСИЕ «ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Диаграммы состояния бинарных систем с твердыми фазами иногда называют диаграммами плавкости, что связано со способом их получения, предполагающим, в частности, изучение плавления вещества. Диаграммы плавкости в ряде случаев обладают большой сложностью, которую преодолевают дифференцированием их на простые диаграммы различных типов. Здесь можно выделить:

- диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии;

- диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях.

8.1. Диаграммы состояния бинарных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии

Многие вещества способны образовывать в расплавленном, жидком состоянии однородные смеси. Если при охлаждении из этих смесей выпадают чистые, индивидуальные твердые вещества, то такие вещества называют растворимыми в жидком состоянии, но нерастворимыми в твердом. Изучение таких смесей проводят по диаграммам плавкости.

Диаграмма плавкости – это диаграмма состояния, построенная на плоскости в координатах «температура–состав».

На рис. 8.1 показана диаграмма плавкости системы, состоящей из двух компонентов: 1-нафтола и трихлоруксусной кислоты.

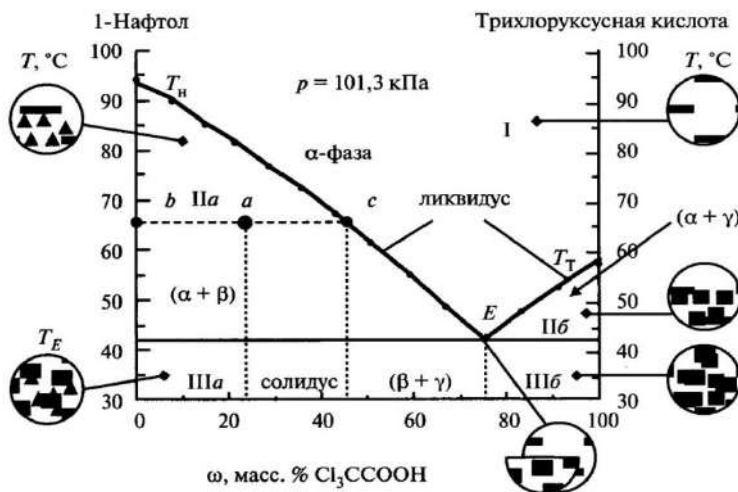


Рис. 8.1. Диаграмма плавкости системы из двух компонентов (1-нафтола и трихлоруксусной кислоты), неограниченно смешивающихся в жидком состоянии и не смешивающихся в твердом

Смеси в отличие от чистых веществ кристаллизуются не при постоянной температуре, а в некотором диапазоне температур. Температуру, при которой выпадают первые кристаллы из жидкой смеси,

называют *температурой кристаллизации смеси*. Кривая T_nE показывает зависимость температуры выпадения первичных кристаллов 1-нафтола от состава системы, а кривая $T_\gamma E$ – зависимость температуры начала выпадения кристаллов трихлоруксусной кислоты от состава системы. Совместно эти кривые образуют *линию ликвидуса* T_nET_γ , которая представляет собой зависимость температуры кристаллизации смеси от ее состава. Фигуративные точки выше линии ликвидуса отражают состояния системы, содержащие только одну α -фазу представляющую собой ненасыщенный раствор.

Самая низкая температура на линии ликвидуса называется *эвтектической температурой* T_E . При эвтектической температуре заканчивается кристаллизация смеси любого состава. Ниже T_E система находится в твердом состоянии. Изотерма, соответствующая эвтектической температуре, называется *линией солидуса*. Точка пересечения линий ликвидуса с линией солидуса (точка E) называется эвтектической точкой, и ей соответствует эвтектический расплав. В эвтектической точке E система содержит три фазы: эвтектический расплав (α -фаза) и две твердые фазы (β и γ), каждая из которых представляет собой набор кристаллов компонента в чистом виде (β -фаза – кристаллы 1-нафтола и γ -фаза – кристаллы трихлоруксусной кислоты).

При охлаждении эвтектического расплава возникает эвтектика.

Эвтектикой называется смесь кристаллов компонентов, образующаяся при кристаллизации расплава эвтектического состава.

Эвтектика представляет собой гетерогенную систему, содержащую кристаллы 1-нафтола (β -фаза) и кристаллы трихлоруксусной кислоты (γ -фаза). Она формируется при одновременном выпадении кристаллов обоих компонентов, благодаря чему в процессе кристаллизации состав расплава не изменяется и температура кристаллизации T_E остается постоянной.

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму плавкости на ряд полей (см. рис. 8.1).

Полю I соответствуют состояния, в которых система представляет собой расплав обоих компонентов, она содержит одну фазу (α -фазу) и является гомогенной.

Если принять, что все фазовые превращения в таких системах происходят при постоянном давлении ($p = \text{const}$), то число внешних факторов будет равно 1 (температура), и правило фаз примет вид

$$C = K - \Phi + 1. \quad (8.1)$$

Тогда для *поля I*: $C = 2 - 1 + 1 = 2$.

Полю IIa соответствуют состояния, в которых содержатся расплав обоих компонентов (α -фаза) и кристаллы 1-нафтола (β -фаза). Система содержит две фазы, она гетерогенна ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Полю IIб соответствуют состояния, в которых содержатся расплав обоих компонентов (α -фаза) и кристаллы трихлоруксусной кислоты (γ -фаза). Система содержит две фазы, она гетерогенна ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Полю IIIa соответствуют состояния, в которых содержится эвтектика (β - и γ -фазы и кристаллы 1-нафтола – β -фаза) ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Полю IIIб соответствуют состояния, в которых содержится эвтектика (β -и γ -фазы) и кристаллы трихлоруксусной кислоты (γ -фаза) ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Таким образом, при температурах ниже эвтектической система условно моновариантна. При сохранении постоянства состава равновесных твердых фаз произвольно можно изменять только температуру, при изменении которой будут меняться молярные объемы равновесных фаз.

При эвтектической температуре система условно инвариантна $C = 2 - 3 + 1 = 0$, так как является гетерогенной системой, содержащей эвтектический расплав (α -фаза) и две твердые фазы эвтектики (β и γ).

Весовое соотношение между сосуществующими фазами находится с помощью «правила рычага», так для ноды *bc* для валового состава системы, определяемого точкой *a*, имеем:

$$\frac{m_{\text{жид. фазы}}}{m_{\text{тв. фазы}}} = \frac{\overline{ba}}{\overline{ac}}. \quad (8.2)$$

8.2. Зависимость растворимости твердых тел в жидкостях от температуры

Кривые $T_{\text{н}}E$ и $T_{\text{т}}E$ в первом приближении (точно выполняющемся для идеальных систем) описывается уравнением Шредера:

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i (T - T_{\text{пл},i})}{RT_{\text{пл},i} T}, \quad (8.3)$$

где x_i – молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе; $\Delta_{\text{пл}} H_i$ – молярная теплота плавления растворенного вещества; $T_{\text{пл},i}$ – температура плавления чистого растворенного вещества;

T – температура начала кристаллизации насыщенного раствора концентрации x_i . Допускается независимость от температуры энтальпии плавления компонента.

Анализ равнения Шредера приводит к следующим заключениям:

- так как $\Delta_{\text{пл}}H > 0$, то растворимость твердых веществ в жидкости должна увеличиваться с ростом температуры;
- вещества с более высокой температурой плавления менее растворимы;
- растворимость вещества во всех растворителях, с которыми оно образует идеальный раствор, не зависит от природы растворителя.

Уравнение Шредера для предельно разбавленных растворов имеет следующий вид:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_1\Delta T}{RT_{\text{пл},1}^2(1 - K_2)}, \quad (8.4)$$

где ΔT – понижение температуры кристаллизации раствора (расплава) концентрации $x_2^{\text{ж}}$:

$$\Delta T = T_{\text{пл},1} - T, \quad (8.5)$$

$T_{\text{пл},1}$ – температура плавления растворителя (компонента в большем количестве); $\Delta_{\text{пл}}H_1$ – теплота плавления растворителя; $K_2 = x_2^{\text{ТВ}} / x_2^{\text{ж}}$; $x_2^{\text{ТВ}}$ – концентрация растворенного вещества в твердом растворе; $x_2^{\text{ж}}$ – концентрация растворенного вещества в жидком растворе (расплаве).

Для систем не образующих твердые растворы $x_2^{\text{ТВ}} = 0$ и $K_2 = 0$.

8.3. Метод термического анализа. Кривые охлаждения Построение диаграмм плавкости

Диаграммы плавкости строят, применяя *метод термического анализа*. Метод основан на использовании *кривых охлаждения* (рис. 8.2, а). Чтобы экспериментально получить такую кривую, индивидуальное вещество или смесь веществ известного состава расплавляют, а затем медленно охлаждают, отмечая температуру через определенные промежутки времени.

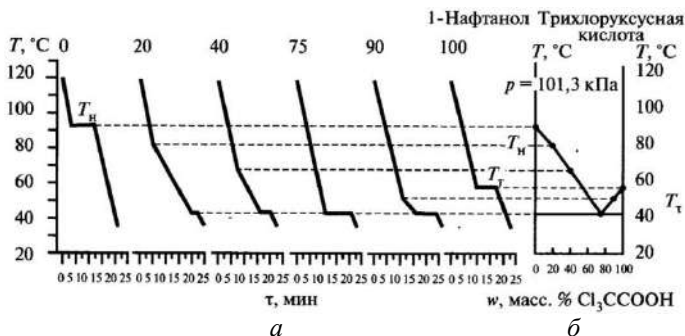


Рис. 8.2. Построение диаграммы плавкости (б) методом термического анализа с использованием кривых охлаждения при различном содержании трихлоруксусной кислоты в масс. % (а)

В зависимости от природы системы и ее состава кривые охлаждения имеют различный вид (рис. 8.2, а). Изломы на кривых согласно принципу непрерывности свидетельствуют о том, что в этих точках происходят изменения природы или числа фаз. Так, при охлаждении расплава его температура монотонно уменьшается до тех пор, пока не начинается кристаллизация, сопровождающаяся выделением теплоты. Тепло замедляет охлаждение, и на кривой охлаждения появляется излом, за которым следует либо область с постоянной температурой (полочка), либо область с пониженной скоростью охлаждения.

Чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре, поэтому кривая охлаждения чистого вещества имеет полочку (см. рис. 8.2, а, первая и последняя кривые). Смеси кристаллизуются в некотором интервале температур, и поэтому на кривой охлаждения вместо полочки за точкой излома присутствует область с пониженной скоростью охлаждения. Причина заключается в зависимости температуры кристаллизации от состава расплава. Состав же расплава в процессе кристаллизации изменяется. Кристаллизация расплава смеси начинается с выпадения первичных кристаллов; их состав отличен от валового состава системы. Например, для образца с массовым содержанием трихлоруксусной кислоты ($\omega \neq -20 \%$) первичные кристаллы представляют собой кристаллы чистого нафтола (см. рис. 8.1). В оставшемся после выпадения кристаллов расплаве количество 1-нафтола уменьшается, изменяется состав расплава и соответственно уменьшается его температура кристаллизации.

Изменение состава расплава в процессе кристаллизации продолжается до тех пор, пока состав расплава не станет равным эвтектическому. Из эвтектического расплава формируется эвтектика. Это происходит при одновременном выпадении кристаллов обоих компонентов, благодаря чему в процессе кристаллизации состав расплава не изменяется и температура кристаллизации T_E остается постоянной. На кривой охлаждения за областью с пониженной скоростью охлаждения возникает полочка.

Точки излома на кривых охлаждения образуют линию ликвидуса на диаграмме плавкости. Температуры, соответствующие горизонтальным участкам кривых охлаждения, отвечают линии солидуса (рис. 8.2, б). По положению точек излома и полочек на кривых охлаждения строят фазовую диаграмму (см. рис. 8.1).

Диаграмму плавкости системы из компонентов, близких по свойствам, можно построить, используя уравнение Шредера (8.3). Левую ветвь линии ликвидуса рассчитывают с использованием теплоты и температуры кристаллизации компонента, указанного на диаграмме плавкости слева, а правую – соответственно с использованием теплоты и температуры компонента, указанного справа. Эвтектическая точка находится как точка пересечения левой ветви с правой, а линия солидуса – как изотерма, соответствующая эвтектической температуре.

8.4. Диаграммы состояния бинарных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Системы, компоненты которых обладают близкими свойствами (ионный радиус, химический состав, тип кристаллической решетки), при кристаллизации могут образовывать ряд непрерывных твердых растворов. Примером таких систем могут служить «натрия хлорид – натрия бромид»; «натрия хлорид – серебра хлорид», «золото – серебро», «платина – золото» и др. Их фазовые диаграммы имеют сигарообразный вид (рис. 8.3, а).

Две линии диаграммы дают состав жидких (верхняя линия – ликвидуса) и твердых (нижняя линия – солидуса) растворов, находящихся в равновесии. Линия ликвидуса выражает зависимость температуры начала кристаллизации расплава от его состава. Фигуративные точки выше линии ликвидуса отражают состояния системы, содержащие только одну α -фазу ненасыщенного жидкого раствора. Линия солидуса

выражает зависимость температуры конца кристаллизации (или начала плавления твердого раствора) от состава системы. Ниже линии солидуса (поле 2) – состояния ненасыщенного твердого раствора β -фаза. Кривые ликвидуса и солидуса сходятся в точках T_A и T_B , соответствующих температурам плавления чистых компонентов A и B .

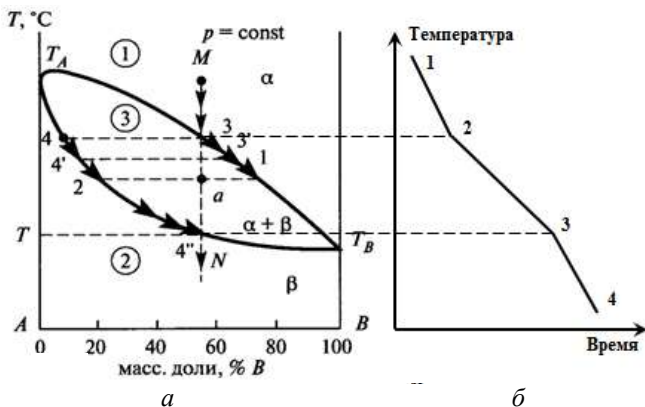


Рис. 8.3. Диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (а) и кривая охлаждения расплава, компоненты которого образуют непрерывный ряд твердых растворов (б)

Поле 3 внутри «сигары» соответствует двухфазным состояниям, в которых сосуществуют твердый и жидкий растворы ($\alpha + \beta$). Состав растворов определяется точками пересечения изотермы с линиями ликвидуса (состав жидкой фазы – α -фазы) и солидуса (состав твердой фазы – β -фазы). Например, для состояния a состав жидкого раствора определяется абсциссой точки 1, а твердого – абсциссой точки 2 (см. рис. 8.3, а). При анализе сигарообразных диаграмм полезно помнить, что жидкая фаза богаче тем компонентом смеси, который имеет более низкую температуру плавления.

Равновесный состав твердого раствора при охлаждении расплава (двигаемся по диаграмме вниз от точки M рис. 8.3, а) изменяется по линии солидуса (точки 4, 4', 2 на рис. 8.3, а), а жидкого раствора – по линии ликвидуса (точки 3, 3', 1 на рис. 8.3, а). Типичная кривая охлаждения такого расплава представлена на рис. 8.3, б. Участок 1–2 кривой охлаждения соответствует охлаждению расплава. Начиная с точ-

ки 2, появляются первые кристаллы твердого раствора, и система становится гетерогенной. Состав первых кристаллов отличен от исходного состава жидкого раствора, и их выпадение изменяет состав жидкой фазы, поэтому, несмотря на то что при кристаллизации выделяется тепло, температура системы после выпадения кристаллов продолжит уменьшаться, хотя и с меньшей скоростью (участок 2–3 на кривой охлаждения рис. 8.3, б). В точке 3 (рис. 8.3, б) заканчивается фазовый переход «жидкое–твердое», прекращается выделение теплоты кристаллизации и скорость охлаждения вновь возрастает. Участок 3–4 соответствует охлаждению твердого раствора.

8.5. Сложные диаграммы бинарных систем

Диаграммы состояния реальных систем зачастую не столь просты, как рассмотренные выше. Однако они являются не чем иным как совокупностью диаграмм простых.

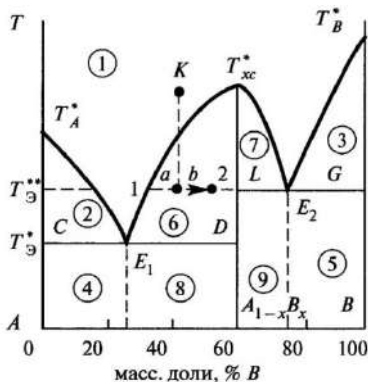


Рис. 8.4. Диаграмма состояния бинарной системы, компоненты которой в жидком виде смешиваются в любом соотношении, а при кристаллизации образуют химическое соединение, плавящееся конгруэнтно

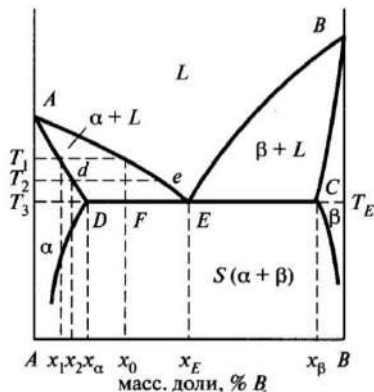


Рис. 8.5. Диаграмма состояния бинарной системы, компоненты которой в жидком виде смешиваются в любом соотношении, а в твердом — смешиваются ограниченно

Например, T - x -диаграмму бинарной системы, компоненты которой в жидком виде смешиваются в любом соотношении, а при кри-

сталлизации образуют химическое соединение, плавящееся конгруэнтно (без разложения, рис. 8.4), можно рассматривать как совокупность двух T - x -диаграмм эвтектического типа (см. рис. 8.1). Аналогично, T - x -диаграмму бинарной системы, компоненты которой в жидком виде смешиваются в любом соотношении, а в твердом смешиваются ограниченно (рис. 8.5), можно рассматривать как соединение диаграммы эвтектического типа (см. рис. 8.1) с сигарообразной диаграммой сосуществования (см. рис. 8.3).

Точку максимума на кривой ликвидуса (рис. 8.4) называют *дистектикой*, она соответствует температуре плавления образующегося в системе химического соединения. Острый максимум указывает на то, что соединение является недиссоциирующим, тогда как плавный максимум на кривой ликвидуса указывает на диссоциацию соединения.

Если x_A и x_B – мольные проценты, ω_A и ω_B – массовые проценты, M_A и M_B – молярные массы компонентов A и B соответственно, то состав химического соединения A_xB_y , соответствующего дистектике, можно определить следующим образом:

$$\frac{x}{y} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{\omega_A M_B}{M_A \omega_B} = \frac{(1 - \omega_B) M_B}{M_A \omega_B}. \quad (8.6)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Работу проводите в вытяжном шкафу!

Задание к работе

Методом термического анализа изучить процесс кристаллизации бинарных систем «фенол-нафталин», «1-нафтол – 2-нафтол» и дать анализ их фазового состояния.

Оборудование и реактивы

1. Для изучения системы «фенол–нафталин»: термометры с диапазоном измерений от 0 до 100 °С – 7 шт., термостойкие пробирки со

смесями фенола и нафталина – 7 шт., пенопластовая толстая крышка для установки пробирок, плитка, водяная баня, воздушная баня.

2. Для изучения системы «1-нафтол – 2-нафтол»: термометры с диапазоном измерений от 0 до 200 °С – 7 шт., термостойкие пробирки со смесями 1-нафтола и 2-нафтола – 7 шт., пенопластовая толстая крышка для установки пробирок, плитка, песочная баня, воздушная баня.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Термический анализ системы «фенол – нафталин»

Водяную баню поместите на плитку, закройте пенопластовой крышкой, в которой закреплены семь пробирок. В пробирках содержится смесь нафталина и фенола в разных пропорциях. Оформите табл. 8.1, отражающую состав смесей.

Таблица 8.1

Состав смесей

Номера пробирок	1	2	3	4	5	6	7
Масса нафталина, г	0,4	0,8	1,2	2,0	2,8	3,2	3,6
Масса фенола, г	3,6	3,2	2,8	2,0	1,2	0,8	0,4
$\omega_{\text{нафт}}$, мас %	10	20	30	50	70	80	90

$\omega_{\text{нафт}}$ – массовая доля нафталина, выраженная в процентах.

В каждую пробирку поместите термометр, имеющий диапазон температуры от 0 до 100 °С. Поставьте переключатель на плитке в положение «2», нагрейте пробирки до температуры ~ 90 °С и выдерживайте эту температуру в течение ~ 20 мин. Проверьте полноту плавления смеси в пробирках. Подготовьте табл. 8.2 для записи значений температуры (40 измерений с интервалом 1 мин).

Значения температуры

Номер пробирки →	1	2	3	4	5	t , мин	1	2	3	4	5	6	7
Время охлаждения ↓	T , °C ↓					↓	T , °C ↓						
$t = 1$ мин						21							
2 мин						22							
Значения T для времени 3...20 мин						23...40 мин							

Перенесите пенопластовую крышку с пробирками и термометрами на пустую емкость (воздушная баня) и начинайте записывать температуру охлаждающихся смесей в табл. 8.2 с интервалом 1 мин.

1. По результатам опыта постройте кривые охлаждения в координатах (T , t). Прочертите линейные участки на кривых охлаждения. Сделайте вывод, что означают данные линейные участки.

2. На основе кривых охлаждения постройте диаграмму плавкости в координатах «температура T – массовая доля нафталина $\omega_{\text{нафт}}$ », учитывая температуры плавления чистых веществ: для фенола $T_{\text{пл}} = 43$ °C, для нафталина $T_{\text{пл}} = 80$ °C.

3. Проведите анализ всех фазовых областей на диаграмме. Вычислите число независимых компонентов, фаз и число термодинамических степеней свободы в каждой фазовой области, а также в точках кристаллизации чистых веществ и в эвтектической точке. Объясните полученные значения вариантности системы.

4. Определите температуру кристаллизации эвтектической смеси и ее состав для данной системы.

5. Определите теплоты плавления фенола и нафталина на основании построенной диаграммы плавкости.

Опыт 2. Термический анализ системы «1-нафтол – 2-нафтол»

Методика проведения опыта 2 полностью совпадает с методикой из предыдущего опыта.

В семь пробирок со смесями 1-нафтола и 2-нафтола согласно табл. 8.3 помещают термометры, имеющие диапазон температуры от 0 до 200 °С. Пробирки со смесями прогревают в песочной бане при $T \sim 150$ °С.

Таблица 8.3

Состав смесей

Номера пробирок	1	2	3	4	5	6	7
Масса 2-нафтола, г	0,4	0,8	1,2	2,0	2,8	3,2	3,6
Масса 1-нафтола, г	3,6	3,2	2,8	2,0	1,2	0,8	0,4
ω_2 , мас %	10	20	30	50	70	80	90

ω_2 – массовая доля 2-нафтола, выраженная в процентах.

Подготовьте табл. 8.2 для записи значений температуры (40 измерений с интервалом 1 мин). Перенесите пенопластовую крышку с пробирками и термометрами на пустую емкость (воздушная баня) и начинайте записывать температуру охлаждающихся смесей в таблицу с интервалом 1 мин.

Постройте кривые охлаждения «температура T – время t » и диаграмму плавкости «температура T – массовая доля 2-нафтола ω_2 » с учетом температур плавления веществ: для 1-нафтола $T_{пл} = 96$ °С, для 2-нафтола $T_{пл} = 123$ °С. Проведите анализ диаграммы плавкости как в предыдущем опыте.

После выполнения опытов и анализа результатов опытов дайте ответы на следующие вопросы. Что называется эвтектикой и перитектикой? В чем проявляется ограниченная растворимость веществ в твердом состоянии?

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Методы построения диаграмм плавкости (метод термического анализа и минимизации энергии Гиббса системы).

2. Схематически изобразите основные типы диаграмм плавкости не образующих химические соединения. Укажите все фазовые области на диаграммах.

3. Что такое эвтектический раствор, линия ликвидуса и линия солидуса?

4. Классификация твердых растворов.

5. Какие вещества образуют в твердом состоянии твердый раствор и механическую смесь кристаллов? При каких условиях образуются неограниченные твердые растворы?

6. Сформулируйте правило рычага.

7. Зависимость растворимости твердых тел в жидкостях от температуры.

8. Охарактеризуйте диаграммы плавкости систем, компоненты которых образуют химическое соединение. Что означает конгруэнтное и инконгруэнтное плавление химического соединения? Что называется точкой перитектики?

9. A и B образуют два твердых соединения. A_2B плавится при 800°C ; AB_2 разлагается при 700°C на твердое B и жидкую фазу. Температура плавления A 500°C , B 1000°C . Твердые растворы соединения не образуют. А. Постройте для системы $A - B$ фазовую диаграмму «температура – мольная доля». Обозначьте каждую область и определите фазу (фазы) в системе, соответствующей точке в этой области. Б. Жидкий раствор, содержащий 70 мол.% B , охлаждается медленно от 1100 до 400°C . Постройте график зависимости температуры процесса охлаждения от времени. Покажите, как каждая характерная точка кривой охлаждения связана с фазовой диаграммой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы физической химии: учеб. пособие: в 2 ч. Ч. 1. Теория / В.В. Еремин [и др.] – М.: Бином, 2013. – 320 с. – Рекомендовано УМО.
2. Основы физической химии: учеб. пособие: в 2 ч. Ч. 2. Задачи / В.В. Еремин [и др.] – М.: Бином, 2013. – 263 с. – Рекомендовано УМО.
3. Буданов В.В. Химическая термодинамика: учеб. пособие для вузов / В.В. Буданов, А.И. Максимов; под ред. О.И. Койфмана. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 312 с. – Рекомендовано МО.
4. Практикум по физической химии: учеб. пособие / М.И. Гельфман, Н.В. Кирсанова, О.В. Ковалевич и др.; под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Издательство «Лань», 2004. – 256 с.
5. Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник для химических специальностей вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. – М., 2003. – 527 с. – Рекомендовано МО.
6. Физическая химия: сборник вопросов и задач / Н.И. Савиткин [и др.] – Роснов-на-Дону: «Феникс», 2014. – 319 с. – Рекомендовано УМО.
7. Физическая и коллоидная химия. Задачник: учеб. пособие для вузов / А.П. Беляев [и др.]; под ред. А.П. Беляева. – М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2014. – 288 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Показатели преломления водных растворов некоторых органических веществ

Таблица П1

Показатели преломления водных растворов ацетона

Мол. % ацетона	n_D^{25}	Мол. % ацетона	n_D^{25}	Мол. % ацетона	n_D^{25}
2,9	1,33881	19,7	1,35836	53,0	1,36271
8,0	1,34726	30,8	1,36196	65,2	1,36145
8,2	1,34688	32,3	1,36227	71,5	1,36038
11,9	1,35281	42,7	1,36322	81,5	1,35887
13,6	1,35357	46,4	1,36290	100	1,35591

Таблица П2

Показатели преломления водных растворов уксусной кислоты

Вес. % уксусной кислоты	n_D^{20}	Вес. % уксусной кислоты	n_D^{20}	Вес. % уксусной кислоты	n_D^{20}
0	1,33300	44,63	1,36262	75,49	1,37582
5,00	1,33665	48,54	1,36475	79,29	1,37675
9,93	1,34020	52,85	1,36695	86,13	1,37752
19,26	1,34677	55,33	1,36817	90,40	1,37709
29,05	1,35339	60,84	1,37056	95,80	1,37534
38,68	1,35912	65,64	1,37247	100	1,37190

Таблица ПЗ

Показатели преломления водных растворов этанола

Вес. % этанола	n_D^{20}	Вес. % этанола	n_D^{20}	Вес. % этанола	n_D^{20}
0	1,33297	35	1,35594	70	1,36455
5	1,33616	40	1,35800	75	1,36482
10	1,33962	45	1,35973	0	1,36489
15	1,34363	50	1,36117	85	1,36471
20	1,34695	55	1,36233	90	1,36419
25	1,35044	60	1,36328	95	1,36310
30	1,35349	65	1,36402	100	1,36130

Таблица П4

Показатели преломления водных растворов этиленгликоля

Вес. % этиленгликоля	n_D^{20}	Вес. % этиленгликоля	n_D^{20}	Вес. % этиленгликоля	n_D^{20}
0	1,33300	40	1,37275	80	1,41315
10	1,35242	50	1,38313	90	1,42262
20	1,35238	60	1,39336	100	1,43188
30	1,36253	70	1,40340		

**Тимакова Евгения Владимировна
Турло Евгений Михайлович
Уваров Николай Фавстович**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 15.06.2015. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 200 экз.
Уч.-изд. л. 9,76. Печ. л. 10,5. Изд. № 342/14. Заказ № . Цена договорная

ЕВГЕНИЯ ТИМАКОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕРМОДИНАМИКА

Е.В. ТИМАКОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2016

УДК 541.1(075.8)

Т 41

Рецензенты:

А.И. Апарнев, канд. хим. наук, доцент

О.А. Савинская, канд. хим. наук

Работа подготовлена на кафедре химии и химической технологии
для студентов, обучающихся по техническим направлениям

Тимакова Е.В.

Т 41 Физическая химия. Химическая термодинамика: учеб. пособие / Е.В. Тимакова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – 119 с.

ISBN 978-5-7782-2933-4

Пособие является частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Физическая химия» и включает в себя примеры решения типовых задач по основным разделам химической термодинамики. Пособие составлено в соответствии с ФГОС ВО и рабочей программой по дисциплине «Физическая химия».

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 Химическая технология и 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии и биотехнологии.

УДК 541.1(075.8)

ISBN 978-5-7782-2933-4

© Тимакова Е.В., 2016

© Новосибирский государственный
технический университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	7
1.1. Применение первого начала термодинамики к процессам в идеальных газах	7
1.2. Расчет энтальпии химической реакции с использованием первого следствия закона Гесса	9
1.3. Расчет энтальпии химической реакции с использованием второго следствия закона Гесса	11
1.4. Расчет энтальпии химической реакции с использованием третьего следствия закона Гесса	12
1.5. Расчет энтальпии химической реакции с использованием термодинамических циклов по закону Гесса	14
1.6. Расчет энтальпии разбавления раствора с использованием интегральных теплот растворения веществ	15
1.7. Расчет энтальпии химической реакции с использованием закона Кирхгофа	18
2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	24
2.1. Расчет термодинамических функций для химической реакции	24
2.2. Расчет энтропии процесса взаимной диффузии идеальных газов, находящихся при одинаковых температурах и давлении	32
2.3. Расчет энтропии процесса смешения идеальных газов, находящихся при различных температурах и давлениях	32
2.4. Расчет энтропии для процесса нагревания вещества	34
2.5. Расчет термодинамических функций для процессов испарения	35
2.6. Расчет энтропии для необратимых процессов	38

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	41
3.1. Расчет констант равновесия химической реакции через парциальные давления, концентрации и мольные доли веществ	41
3.2. Расчет константы равновесия при стандартных условиях	42
3.3. Расчеты с использованием изобары химической реакции	43
3.4. Расчет константы равновесия по второму закону термодинамики	44
3.5. Расчет константы равновесия по третьему закону термодинамики: метод Темкина–Шварцмана	45
3.6. Определение состава равновесной смеси	47
3.7. Расчет константы равновесия с учетом степени диссоциации	48
3.8. Расчеты с использованием изотермы химической реакции	52
3.9. Конкурирующие лигандообменные процессы	53
4. РАСТВОРЫ	55
4.1. Определение концентрации вещества в растворе	55
4.2. Расчет коэффициента распределения	56
4.3. Однократная и многократная экстракции	57
4.4. Расчеты с использованием закона Рауля	59
4.5. Расчеты с использованием криоскопических данных	59
4.6. Расчет молярной массы, осмотического давления и криоскопических параметров	61
4.7. Расчеты с использованием эбулиоскопических данных	62
4.8. Расчеты с использованием закона Вант-Гоффа	64
5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ	66
5.1. Расчет парциального мольного объема растворенного вещества и растворителя	66
5.2. Расчет парциальных мольных величин термодинамических функций	69
5.3. Расчет объема раствора и его изменения	70
5.4. Расчет парциальных мольных величин с использованием графических методов	72
5.5. Расчет относительной парциальной молярной энтропии компонента раствора	76
5.6. Расчеты с использованием химического потенциала компонента раствора	77

6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.....	79
6.1. Определение числа компонентов, независимых реакций и числа степеней свободы в системе	79
6.2. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса	80
6.3. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона	82
6.4. Расчеты с использованием правила Трутона	87
6.5. Равновесие полиморфных фаз	87
6.6. Расчет температуры плавления при различных давлениях	88
7. РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКОСТЬ – ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	89
7.1. Перегонка с водяным паром	89
7.2. Расчеты с использованием закона Рауля и Дальтона	90
7.3. Построение диаграммы кипения смеси идеальных растворов	92
7.4. Диаграммы кипения растворов, образующих азеотропные смеси	96
8. РАВНОВЕСИЕ «ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	102
8.1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неограниченных твердых растворов.....	102
8.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, не образующей твердые растворы	106
8.3. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием ограниченных твердых растворов	110
8.4. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения	111
8.5. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неустойчивого химического соединения	115
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	118

ВВЕДЕНИЕ

Издание является составной частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Физическая химия», включает в себя основные типовые задачи по химической термодинамике и является продолжением учебного пособия [1].

Каждая задача содержит подробное решение с объяснением применяемых теоретических основ, формул и справочных данных. Задачи располагаются по тематическим разделам, соответствующим их рассмотрению в учебном пособии [1].

Настоящее пособие будет полезно при освоении теоретического курса дисциплины, а также для самостоятельной внеаудиторной работы.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 Химическая технология, 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии и биотехнологии.

Для решения задач рекомендуется пользоваться справочными данными [2] и базой данных Ивтантермо, размещенной на сайте химического факультете МГУ, режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/>.

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Применение первого начала термодинамики к процессам в идеальных газах

Задача 1. Диоксид углерода в количестве 100 г находится при 0°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Определите Q , A , ΔU и ΔH : а) при изотермном расширении до объема $0,2 \text{ м}^3$; б) при изобарном расширении до того же объема; в) при изохорном нагревании до достижения давления $2,026 \cdot 10^5$ Па; г) при адиабатном сжатии до $2,026 \cdot 10^5$ Па. Примите, что CO_2 подчиняется законам идеальных газов, а истинная молярная теплоемкость CO_2 при постоянном давлении постоянна и равна $37,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

Решение. Для решения задачи используем формулы из работы [1], табл. 1.1.

а) Для изотермного расширения $\Delta U = 0$ и $\Delta H = 0$

$$Q = A = 2,3nRT \lg \frac{V_2}{V_1}.$$

Число молей CO_2 в 100 г составляет $n = m/M = 100/44,0 = 2,27$ моль. Первоначальный объем определяют по уравнению

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 0,0509 \text{ м}^3.$$

Количество теплоты тогда равно

$$Q = A = 2,3 \cdot 2,27 \cdot 8,31 \cdot 273 \lg \frac{0,200}{0,0509} = 7070 \text{ Дж} = 7,07 \text{ кДж}.$$

б) Для изобарного процесса:

$$Q_p = \Delta H = n c_p (T_2 - T_1) = \frac{n c_p T_1}{V_1} (V_2 - V_1).$$

Отсюда

$$Q_p = \Delta H = \frac{2,27 \cdot 37,1 \cdot 273}{0,0509} (0,200 - 0,0509) = 67400 \text{ Дж} = 67,4 \text{ кДж}.$$

Работа расширения газа в изобарном процессе:

$$A = p(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,200 - 0,0509) = 1500 \text{ Дж} = 15,0 \text{ кДж}.$$

Из уравнения (1.3) [1]: $\Delta U = Q - A = 67,4 - 15,0 = 52,4 \text{ кДж}$.

в) Для изохорного процесса: $A = 0$ и

$$Q_V = \Delta U = n c_V (T_2 - T_1) = \frac{n c_V T_1}{p_1} (p_2 - p_1).$$

Для расчета изохорной теплоемкости воспользуемся уравнением Майера (1.10) [1]:

$$C_p - C_V = R, \text{ откуда } C_V = C_p - R = 37,1 - 8,31 = 28,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Стоит отметить, что если в условии задачи не даны значения теплоемкостей, то для оценки их значений можно воспользоваться табл. 1.2 [1].

Тогда

$$\begin{aligned} Q_V = \Delta U &= \frac{2,27 \cdot 28,8 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} (2,026 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = \\ &= 17900 \text{ Дж} = 17,9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

з) Для адиабатного сжатия: $Q = 0$, $A = -\Delta U = n c_V (T_1 - T_2)$.

Воспользуемся уравнением состояния газа

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}, \text{ где } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{37,1}{28,8} = 1,29;$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \text{ тогда}$$

$$\begin{aligned} A = -\Delta U &= n c_V T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = n c_V T_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) = \\ &= 2,27 \cdot 28,8 \cdot 273 \left(1 - \left(\frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} \right) = -3035 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

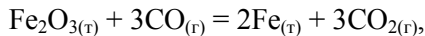
Из уравнения (1.12) [1] имеем $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$.

Выражаем конечный объем V_2 из уравнения адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$:

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}}, \text{ тогда } \Delta H = \Delta U + p_1 V_1 \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = \\ &= 3035 + 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0509 \left(\left(\frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} - 1 \right) = \\ &= 3904 \text{ Дж} = 3,90 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

1.2. Расчет энтальпии химической реакции с использованием первого следствия закона Гесса

Задача 2. Пользуясь стандартными теплотами образования соединений, вычислите тепловой эффект реакции при 25 °С: а) при $P = \text{const}$; б) при $V = \text{const}$.



если теплоты образования веществ следующие:

Вещество	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$	$\text{Fe}_{(\text{т})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-821,32	-110,5	0,00	-393,51

Решение

а) $Q_p = \Delta H$. Согласно первому следствию из закона Гесса (1.16) [1]

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H^\circ_{298} \right)_{\text{прод}} - \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H^\circ_{298} \right)_{\text{исх}}$$

искомый тепловой эффект реакции равен

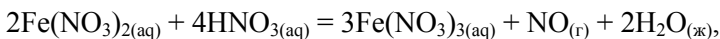
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_{(\text{т})}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(\text{г})}) = \\ &= 3 \cdot (-393,51) - (-821,32) + 3(-110,5) = -27,71 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

б) $Q_V = \Delta U$, $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ - \Delta_r nRT$. Приращение числа моль газообразных веществ реакции равно $\Delta_r n = 3 - 3 = 0$ (так как образуется 3 моль CO_2 , а в реакцию вступает также 3 моль газообразных веществ – 3 моль CO), следовательно,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ = -27,71 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ = -27,71$ кДж/моль. Реакция экзотермическая.

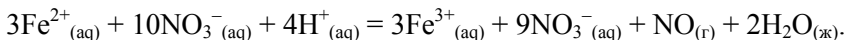
Задача 3. Определите тепловой эффект реакции, протекающей в растворе при 25 °С, если реагирующие вещества находятся в виде ионов:



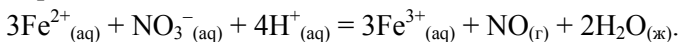
если теплоты образования ионов и веществ следующие:

Вещество	Fe^{2+}	NO_3^-	Fe^{3+}	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-87,9	-206,57	-47,7	90,37	-285,84

Решение. В ионном виде данное уравнение примет вид



После приведения подобных членов



Согласно первому следствию закона Гесса искомым тепловой эффект реакции равен

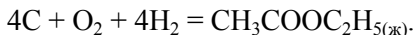
$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 3\Delta_f H^\circ(\text{Fe}^{3+}) + \Delta_f H^\circ(\text{NO}_{(\text{r})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Fe}^{2+}) - \\ &- \Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^{-}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}^{+}) = 3(-47,7) + 90,37 + 2(-285,84) - \\ &- 3(-87,9) - (-206,57) = -154,14 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Ответ: $-154,14 \text{ кДж/моль}$.

1.3. Расчет энтальпии химической реакции с использованием второго следствия закона Гесса

Задача 4. Вычислите тепловой эффект образования $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{5(\text{ж})}$ из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если его теплота сгорания при этой температуре и стандартном давлении составляет $-2254,2 \text{ кДж/моль}$. Сгорание происходит до $\text{CO}_{2(\text{r})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Решение. Запишем реакцию образования соединения из простых веществ:



В справочнике [2] находим теплоты сгорания для исходных веществ. Теплота сгорания углерода равна тепловому эффекту реакции образования $\text{CO}_{2(\text{r})}$ из простых веществ: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_{2(\text{r})}$, следовательно $\Delta_c H(\text{C}) = \Delta_f H(\text{CO}_{2(\text{r})}) = -393,51 \text{ кДж/моль}$.

Теплота сгорания водорода равна тепловому эффекту реакции образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ из простых веществ: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, следовательно, $\Delta_c H(\text{H}_2) = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$. $\Delta_c H(\text{O}_2) = 0,00 \text{ кДж/моль}$.

Согласно второму следствию закона Гесса (1.17) [1]

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_c H^\circ_{298} \right)_{\text{исх}} - \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_c H^\circ_{298} \right)_{\text{прод}}$$

искомый тепловой эффект реакции равен

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_c H^\circ(\text{C}) + 4\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{5(\text{ж})}) =$$

$$= 4(-393,51) + 4(-285,84) - (-2254,2) = -463,2 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $-463,2 \text{ кДж/моль.}$

1.4. Расчет энтальпии химической реакции с использованием третьего следствия закона Гесса

Задача 5. Энтальпии гидрирования этилена и ацетиленов равны -137 и -311 кДж/моль соответственно. Энергии химических связей C–H, C–C, H–H составляют 414, 337 и 429,5 кДж/моль. Вычислите энергии двойной и тройной связи.

Решение. Энтальпии гидрирования соответствуют следующим реакциям:



При протекании первой реакции происходит разрыв двойной связи в молекуле этилена и связи H–H. Вместо них образуются две связи C–H и одна простая связь C–C. Тогда согласно третьему следствию закона Гесса (1.18) [1]

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{исх}} - \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{прод}}$$

для первой реакции запишем:

$$\Delta_r H_1^\circ = E(\text{C}=\text{C}) + E(\text{H}-\text{H}) - 2E(\text{C}-\text{H}) - E(\text{C}-\text{C}),$$

откуда для энергии двойной связи получаем

$$\begin{aligned} E(\text{C}=\text{C}) &= \Delta_r H_1^\circ - E(\text{H}-\text{H}) + 2E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{C}) = \\ &= -137 - 429,5 + 2 \cdot 414 + 337 = 589,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Во втором процессе разрываются тройная связь в молекуле ацетилена, две связи H–H, и образуются четыре связи C–H и одна связь C–C.

$$\Delta_r H_2^\circ = E(\text{C}\equiv\text{C}) + 2E(\text{H}-\text{H}) - 4E(\text{C}-\text{H}) - E(\text{C}-\text{C}),$$

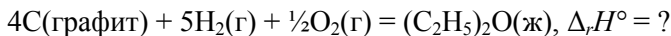
откуда для энергии тройной связи получаем:

$$E(C\equiv C) = \Delta_f H_2^\circ - 2E(H-H) + 4E(C-H) + \\ + E(C-C) = -311 - 2 \cdot 429,5 + 4 \cdot 414 + 337 = 823 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $E(C=C) = 589,5 \text{ кДж/моль}$; $E(C\equiv C) = 823 \text{ кДж/моль}$.

Задача 6. Вычислить по энергиям химических связей стандартную теплоту образования этилового эфира при 25°C в жидком состоянии, если $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(C_4H_{10}O)$ равна $26,29 \text{ кДж/моль}$. Полученное значение сравните с табличным значением стандартной теплоты образования $\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}O) = -273,20 \text{ кДж/моль}$ и рассчитайте расхождение между этими величинами.

Решение. Составляем уравнение реакции образования этилового эфира из простых веществ:



Для решения задачи необходимы следующие справочные данные.

1. Теплота возгонки углерода $\Delta_{\text{возг}} H^\circ(C) = 523 \text{ кДж/моль}$.
2. Энергии связи:

Связь	H-H	O=O	C-H	C-C	C-O
$E, \text{ кДж/моль}$	431,9	493,8	357,98	262,30	314,0

В соответствии с уравнением (1.19) [1]:

$$\Delta_f H_{298}^\circ = \sum_1^i n \cdot E^{\text{исх}} + \sum_1^i n^* \cdot \Delta_{\text{возг}} H_{\text{ТВ}}^\circ - \sum_1^i n \cdot E^{\text{прод}}.$$

Для нашей реакции запишем:

$$\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}O) = 4\Delta_{\text{возг}} H^\circ(C) + 5E_{H-H} + \frac{1}{2}E_{O=O} - 10E_{C-H} - 2E_{C-C} - 2E_{C-O} = \\ = 4 \cdot 523 + 5 \cdot 431,9 + \frac{1}{2} \cdot 493,8 - 10 \cdot 357,98 - 2 \cdot 262,3 - 2 \cdot 314,0 = \\ = -234,0 \text{ кДж/моль.}$$

Полученное значение $\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ относится к газообразному этиловому эфиру; $\Delta_f H^\circ_{298}$ жидкого этилового эфира равно

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{(\text{ж})}) &= \Delta_f H^\circ_{298}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta_{\text{исп}} H^\circ_{298}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = \\ &= -234,0 - 26,29 = -260,29 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Для того чтобы рассчитать расхождение между табличной и вычисленной величинами, вспомним, что такое абсолютная и относительная погрешности.

Абсолютная погрешность равна разности между средним из измеренных значений величины (\bar{x}) и истинным значением ($x_{\text{ист}}$) этой величины: $D = \bar{x} - x_{\text{ист}}$. В зависимости от знака абсолютные погрешности могут быть поделены на положительные и отрицательные.

Относительная погрешность может быть выражена в долях единицы или в процентах:

$$D_{\text{отн}} = \left| \frac{D}{\bar{x}} \right| \text{ или } D_{\text{отн}}(\%) = \left| \frac{D}{\bar{x}} \right| 100.$$

Относительная погрешность обычно берется по модулю.

Таким образом, рассчитывая расхождение между табличной и вычисленной величинами, нам необходимо найти относительную погрешность:

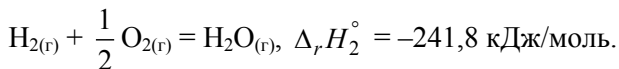
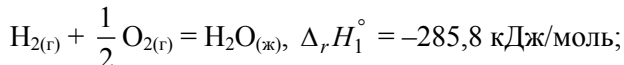
$$\left| \frac{-273,2 + 260,29}{-273,2} \right| 100 = 4,72 \, \%.$$

Ответ: $-260,29$ кДж/моль. Относительная погрешность составляет 4,72 %.

1.5. Расчет энтальпии химической реакции с использованием термодинамических циклов по закону Гесса

Задача 7. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны $-285,8$ и $-241,8$ кДж/моль соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

Решение. Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



Согласно закону Гесса, при постоянной температуре в изохорных процессах тепловой эффект Q_V , а в изобарных Q_p не зависит от пути процесса и однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы.

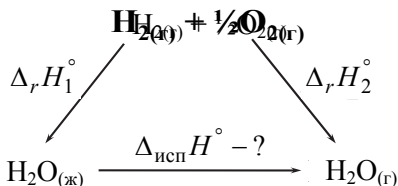
Тогда вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду, что соответствует термохимической схеме.

Тогда согласно закону Гесса:

$$\Delta_r H_1^\circ + \Delta_{\text{исп}} H^\circ = \Delta_r H_2^\circ,$$

откуда $\Delta_{\text{исп}} H^\circ = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 44,0 кДж/моль.



1.6. Расчет энтальпии разбавления раствора с использованием интегральных теплот растворения веществ

Задача 8. Вычислите выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении 5 кг водного 34 %-го раствора нитрата аммония NH_4NO_3 в 3 кг воды при 298 К. Для расчета воспользуйтесь интегральными теплотами растворения.

Решение. В справочнике [2] находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике концентрации выражены в молях соли на 1 кг H_2O , то пересчитаем концентрации следующим образом:

$$\frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{(14 + 4 \cdot 1 + 14 + 3 \cdot 16)} \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в } 5 \cdot 0,66 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$$

x_1 моль NH_4NO_3 растворено в 1 кг H_2O , откуда

$$x_1 = \frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{80 \cdot 5 \cdot 0,66} = 6,44 \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в 1 кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Аналогично рассчитываем концентрацию после разбавления раствора:

$$\frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{(14 + 4 \cdot 1 + 14 + 3 \cdot 16)} \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в } (5 \cdot 0,66 + 3) \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$$

x_2 моль NH_4NO_3 растворено в 1 кг H_2O , откуда

$$x_2 = \frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{80 (5 \cdot 0,66 + 3)} = 3,37 \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в 1 кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Интегральную теплоту растворения для начальной концентрации находим из табличных данных:

m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль
6,0	19,92
6,44	x_3
7,0	19,41

Неизвестную величину находим следующим образом:

Δm	$\Delta(\Delta H_m)$
$7,0 - 6,0 = 1,0$	$19,41 - 19,92 = -0,51$
$6,44 - 6,0 = 0,44$	x_4

Составляем пропорцию $x_4 = 0,44 \cdot (-0,51)/1,0 = -0,22$, тогда $x_3 = 19,92 - 0,22 = 19,70$ кДж/моль.

Аналогично проведем расчеты для конечной концентрации:

m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль
3,0	21,97
3,37	x_5
4,0	21,17

Находим неизвестные величины:

Δm	$\Delta(\Delta H_m)$
$4,0 - 3,0 = 1,0$	$21,17 - 21,97 = -0,80$
$3,37 - 3,0 = 0,37$	x_6

Получаем $x_6 = 0,37(-0,80)/1,0 = -0,30$, тогда $x_5 = 21,97 - 0,30 = 21,67$ кДж/моль.

В итоге для интегральных теплот растворения для начальной и конечной концентраций имеем следующие данные:

m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль
6,44	19,70
3,37	21,67

Тогда $\Delta H^\circ_{\text{разб}} = 21,67 - 19,70 = 1,97$ кДж/моль.

Ответ: 1,97 кДж/моль. При разбавлении раствора теплота поглощается.

Задача 9. Определите тепловой эффект разбавления 30,8 %-го водного раствора NaOH до концентрации 0,442 % при 298 К.

Решение. В справочнике [2] находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике концентрации выражены в молях H_2O на 1 моль NaOH, то пересчитаем концентрации:

$$\frac{30,8}{(23+16+1)} \text{ моль NaOH растворено в } \frac{69,2}{(2 \cdot 1+16)} \text{ моль } H_2O$$

1 моль NaOH растворено в x_1 моль H_2O , откуда

$$x_1 = \frac{69,2 \cdot 40}{18 \cdot 30,8} = 5 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль NaOH.}$$

Аналогично

$$\frac{0,442}{40} \text{ моль NaOH растворено в } \frac{99,557}{18} \text{ моль } H_2O$$

1 моль NaOH растворено в x_2 моль H_2O , откуда

$$x_2 = \frac{99,558 \cdot 40}{18 \cdot 0,442} = 500 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль NaOH.}$$

Для интегральных теплот растворения NaOH при начальной и конечной концентрациях имеем следующие данные:

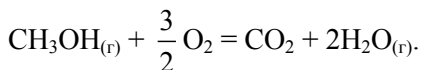
Число молей H ₂ O на 1 моль NaOH	$-\Delta H_m$, кДж/моль
5	37,76
500	42,36

Тогда $\Delta H_{\text{разб}}^{\circ} = -42,36 - (-37,76) = -4,6$ кДж/моль. Разбавление раствора NaOH сопровождается выделением теплоты.

Ответ: $-4,6$ кДж/моль. При разбавлении раствора теплота выделяется.

1.7. Расчет энтальпии химической реакции с использованием закона Кирхгофа

Задача 10. Определите тепловой эффект химической реакции при 500 К:



Решение. Решим задачу в трех приближениях: 1) будем считать, что теплоемкости всех веществ, участвующих в химической реакции, постоянны и равны; 2) воспользуемся средними теплоемкостями веществ в интервале температур от 298 до 500 К; 3) учтем зависимость изменения теплоемкости от температуры. Выпишем необходимые справочные данные в следующую таблицу.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/ моль	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/ моль · К	$\bar{C}_{p,500}^{\circ}$, Дж/ моль · К	Температурный интервал
CH ₃ OH _(г)	-201,2	43,9	52,21	298...1000
O ₂	0	29,36	30,29	298...3000
CO ₂	-393,51	37,13	42,05	298...2500
H ₂ O _(г)	-241,84	33,56	34,48	298...2500

1. Справочные данные стандартных величин энтальпий образования и изобарной теплоемкости соответствуют температуре 25 °C (298 K). Для нахождения теплового эффекта при температуре, отличной от 298 K, используем уравнение закона Кирхгофа в интегральном виде (1.26) [1], где $T_1 = 298$ K, а $T_2 = 500$ K:

$$\Delta_r H_{T_2}^{\circ} = \Delta_r H_{T_1}^{\circ} + \int_{298}^{500} \Delta_r C_p^{\circ} dT,$$

где

$$\Delta_r C_{p,298}^{\circ} = C_{p,298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2C_{p,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \frac{3}{2}C_{p,298}^{\circ}(\text{O}_2) - \\ - C_{p,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}).$$

Так как теплоемкости постоянны, то после интегрирования получаем:

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \Delta_r C_p^{\circ} (500 - 298);$$

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = (-393,51) + 2(-241,84) - (-201,2) = -675,99 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r C_{p,298}^{\circ} = 37,13 + 2 \cdot 33,56 - 43,9 - \frac{3}{2} \cdot 29,36 = 16,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = -675,99 \cdot 10^3 + 16,31 \cdot (500 - 298) = -672,7 \text{ кДж/моль}.$$

2. Расчет с использованием значений средних теплоемкостей аналогичен предыдущему, с той лишь разницей, что изменение теплоемкости реакции считаем по средним значениям:

$$\Delta_r \bar{C}_{p,500}^{\circ} = \bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2\bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \frac{3}{2}\bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{O}_2) - \\ - \bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}).$$

Тепловой эффект тогда находим по формуле

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \Delta_r \bar{C}_{p,500}^{\circ} (500 - 298).$$

$$\Delta_r \bar{C}_{p,298}^{\circ} = 42,05 + 2 \cdot 34,48 - 52,21 - \frac{3}{2} \cdot 30,29 = 11,37 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = -675,99 \cdot 10^3 + 11,37(500 - 298) = -673,69 \text{ кДж/моль}.$$

3. В этом случае также пользуемся законом Кирхгофа. Сначала установим зависимость изменения теплоемкости от температуры. Важно помнить, что для неорганических и органических веществ эта зависимость выражается различными уравнениями (1.20) и (1.21) [1] соответственно.

Выпишем коэффициенты температурных рядов теплоемкости для данных веществ [2].

Вещество	Теплоемкость, Дж/(моль·К) $C_p^{\circ} = f(T)$					Температурный интервал
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$	
CH ₃ OH _(г)	15,28	105,2	0	-31,04	0	298...1000
O ₂	31,46	3,39	-3,77	0	0	298...3000
CO ₂	44,14	9,04	-8,53	0	0	298...2500
H ₂ O _(г)	30,00	10,71	0,33	0	0	298...2500

Для изменения теплоемкости в ходе реакции имеем (1.27) [1]:

$$\Delta_r C_p^{\circ} = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \Delta_r d \cdot T^3 + \Delta_r c' \cdot T^{-2},$$

где термодинамические суммы соответствующих коэффициентов вычисляются по уравнениям вида (1.28) [1]:

$$\Delta_r a = \sum_1^i (n_i a)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i a)_{\text{исх}};$$

$$\Delta_r a = 44,14 + 2(30,00) - 15,28 - \frac{3}{2}(31,46) = 41,67;$$

$$\Delta_r b \cdot 10^3 = 9,04 + 2(10,71) - 105,2 - \frac{3}{2}(3,39) = -79,83;$$

$$\Delta_r c' \cdot 10^{-5} = -8,53 + 2(0,33) - 0 - \frac{3}{2}(-3,77) = -2,22;$$

$$\Delta_r c \cdot 10^6 = 0 + 2(0) - (-31,04) - \frac{3}{2}(0) = 31,04;$$

$$\Delta_r d = 0.$$

Подставляем полученные данные в уравнение закона Кирхгофа и интегрируем его от $T_1 = 298$ К до $T_2 = T$, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r dT^3 + \Delta_r c'T^{-2})dT = \Delta_r H_{298}^\circ + \\ &+ \int_{298}^T \left(41,67 - 79,83 \cdot 10^{-3} \cdot T + 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - \frac{2,22 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT = \\ &= -675,99 \cdot 10^3 + 41,67(T - 298) - \frac{79,83 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + \\ &+ \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} (T^3 - 298^3) + 2,22 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned}$$

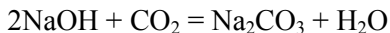
Открываем скобки и приводим подобные слагаемые, в итоге получили следующую зависимость теплового эффекта реакции от температуры, справедливую в интервале температур от 298 до 1000 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= -685,89 \cdot 10^3 + 41,67 \cdot T - 39,92 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ &+ 10,35 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2,22 \cdot 10^5 \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Подставим в полученную зависимость $T = 500$ К и найдем тепловой эффект реакции при данной температуре:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= -685,89 \cdot 10^3 + 41,67 \cdot 500 - 39,92 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 + \\ &+ 10,35 \cdot 10^{-6} \cdot 500^3 + 2,22 \cdot 10^5 \frac{1}{500} = -673,3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Задача 11. Определите тепловой эффект химической реакции



при температуре 700 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение. По справочнику [2] находим, что температура плавления NaOH составляет 595 К, тепловой эффект плавления 6,36 кДж/моль. Для решения задачи необходимы следующие данные [2].

Веще- ство	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)			Температурный интервал
		$C_p^\circ = a + bT + c'T^{-2}$			
		a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
NaOH _(тв)	−426,6	7,34	125,0	13,38	298...566
NaOH _(ж)	—	89,58	−5,86	—	595...1000
Na ₂ CO ₃	−1129	70,63	135,6	—	298...723
CO _{2(г)}	−393,51	44,14	9,04	−8,53	298...2500
H ₂ O _(г)	−241,84	30,00	10,71	0,33	298...2500

Справочные данные стандартных величин энтальпий образования и изобарной теплоемкости соответствуют температуре 25 °С (298 К). Для нахождения теплового эффекта при температуре, отличной от 298 К, используем уравнение закона Кирхгофа в интегральном виде (1.26) [1]:

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT.$$

При интегрировании этого уравнения в пределах температур от 298 до 700 К необходимо учесть, что при температуре 595 К происходит изменение агрегатного состояния NaOH. Поэтому интегрирование надо провести в пределах от 298 до 595 К, затем прибавить энтальпию плавления, при температуре плавления и далее произвести интегрирование в пределах от 595 до 700 К. Тогда получим следующее общее выражение:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{595} \Delta_r C_{p1}^\circ dT + \Delta_{\text{пл}} H^\circ + \int_{595}^{700} \Delta_r C_{p2}^\circ dT,$$

где

$$\Delta_r C_{p1}^{\circ} = C_p^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - 2C_p^{\circ}(\text{NaOH}_{(\text{тв})}) - C_p^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}),$$

$$\Delta_r C_{p2}^{\circ} = C_p^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3) + C_p^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - 2C_p^{\circ}(\text{NaOH}_{(\text{ж})}) - C_p^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}).$$

Суммы соответствующих коэффициентов вычисляем по уравнению (1.28) [1]:

$$\Delta_r a = \sum_1^i (n_i a)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i a)_{\text{исх}},$$

тогда получим:

$$\Delta_r C_{p1}^{\circ} = 41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - \frac{17,9 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$\Delta_r C_{p2}^{\circ} = -122,67 + 148,99 \cdot 10^{-3} T + \frac{8,86 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$\Delta_r H_{700}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{595} \left(41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - \frac{17,9 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT =$$

$$+ \Delta_{\text{пл}} H^{\circ} + \int_{595}^{700} \left(-122,67 + 148,99 \cdot 10^{-3} T + \frac{8,86 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT =$$

$$= -124130 + 41,81(595 - 298) - \frac{112,73}{2} 10^{-3} (595^2 - 298^2) +$$

$$+ 17,9 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{595} - \frac{1}{298} \right) - 122,67(700 - 595) +$$

$$+ \frac{148,99}{2} 10^{-3} (700^2 - 595^2) - 8,86 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{595} \right) =$$

$$= -106427 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -106,43 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Ответ: $\Delta_r H_{700}^{\circ} = -106,43 \text{ кДж/моль}.$

2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. Расчет термодинамических функций для химической реакции

Задача 12. Пользуясь справочными данными, рассчитайте $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r F^\circ$ реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ при температуре 500 К, задачу решите несколькими способами, учитывая различные степени точности.

Решение. Выпишем все справочные данные [2], необходимые для решения задачи.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}° , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta_f G_{298}^\circ$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	
				$C_{p,298}^\circ$	$\bar{C}_{p,500}^\circ$
H_2	0	130,6	0	28,83	28,92
N_2	0	191,5	0	29,10	29,58
NH_3	-46,19	192,50	-16,45	35,65	38,91

1. Считаем, что $\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r C_{p,298}^\circ = \text{const}$, для расчета $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ воспользуемся формулами (1.16) и (2.24) [1] соответственно:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2(-46,19) = -92,38 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2(192,5) - (191,5 + 3 \cdot 130,6) = -198,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

согласно выражению (1.25) [1]

$$\Delta_r C_p^\circ = 2(35,65) - (29,10 + 3 \cdot 28,83) = -44,29 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

для нахождения $\Delta_r H_{500}^\circ$ и $\Delta_r S_{500}^\circ$ воспользуемся выражениями (1.26) и (2.25) [1], в итоге получим:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ (500 - 298) = \\ &= -92380 - 44,29 \cdot 202 = -101327 \text{ Дж/моль};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{500}^\circ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = -198,3 - 44,29 \ln \frac{500}{298} = \\ &= -221,22 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

Для расчета $\Delta_r G_{500}^\circ$ воспользуемся уравнением (2.73) [1]

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{500}^\circ &= \Delta_r H_{500}^\circ - T \Delta_r S_{500}^\circ = -101327 + 221,22 \cdot 500 = \\ &= 9283 \text{ Дж/моль},\end{aligned}$$

$\Delta_r G_{500}^\circ > 0$, следовательно, при 500 К процесс не является самопроизвольным, и реакция будет протекать справа налево.

Следует отметить, если знак ΔG позволяет судить о направлении процесса, то знак ΔG° в общем случае этой информации не несет; ведь последняя величина отвечает гипотетическому процессу! Из того, что для процесса образования аммиака из азота и водорода $\Delta_r G_{500}^\circ > 0$, можно лишь сделать вывод, что синтез аммиака при 500 °С неосуществим, если каждый из реагентов находится под атмосферным давлением. Но считать, что этот процесс при 500 °С вообще невозможен, было бы ошибочным. Действительно, при высоких давлениях синтез аммиака становится возможным.

При расчете $\Delta_r F_{500}^\circ$ воспользуемся уравнением (2.79) [1], откуда

$$\Delta_r F^\circ = \Delta_r G^\circ - \Delta_r nRT.$$

При расчете $\Delta_r n$ учитываем коэффициенты газообразных веществ:

$$\Delta_r n = n(\text{NH}_3) - (n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)) = 2 - (1 + 3) = -2, \text{ тогда}$$

$$\Delta_r F_{500}^\circ = 9283 + 2 \cdot 8,31 \cdot 500 = 17593 \text{ Дж/моль}.$$

Для расчета $\Delta_r G_{500}^\circ$ можно воспользоваться выражениями для температурной зависимости энергии Гиббса (2.63) [1], в результате получим:

$$\Delta_r G_{T_2}^\circ - \Delta_r G_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta_r S_{500}^\circ dT = - \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{T_1} \right) dT.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{T_2}^\circ &= \Delta_r G_{T_1}^\circ - \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln T - \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln T_1 \right) dT = \\ &= \Delta_r G_{T_1}^\circ - \left(\Delta_r S_{298}^\circ - \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln T_1 \right) (T_2 - T_1) - \\ &\quad - \Delta_r C_{p,298}^\circ [(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)]. \end{aligned}$$

В нашем случае $T_1 = 298$ К, а $T_2 = 500$ К, для расчета $\Delta_r G_{T_1}^\circ = \Delta_r G_{298}^\circ$ воспользуемся выражением (2.72) [1]

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 2 \cdot (-16450) = -32900 \text{ Дж/моль},$$

тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^\circ &= -32900 - (-198,3 + 44,29 \ln 298)(500 - 298) + \\ &+ 44,29 \cdot [(500 \ln 500 - 298 \ln 298) - (500 - 298)] = 9670 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

2. Для решения задачи воспользуемся значениями средних теплоемкостей $\bar{C}_{p,500}^\circ$ веществ при 500 К. Считаем, что $\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r \bar{C}_{p,500}^\circ = \text{const}$, дальнейшие расчеты делаем как в предыдущем пункте.

3. Учтем температурную зависимость теплоемкостей веществ. Выписываем температурные ряды теплоемкостей для веществ [2]:

$$C_p^\circ(\text{NH}_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - \frac{1,67 \cdot 10^5}{T^2};$$

$$C_p^\circ(\text{N}_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$C_p^\circ(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,502 \cdot 10^5}{T^2} ;$$

$$\sum_1^i \left(n_i \Delta_r C_p^\circ \right)_{\text{прод}} = 2 C_p^\circ(\text{NH}_3) = 59,60 + 50,96 \cdot 10^{-3} T - \frac{3,34 \cdot 10^5}{T^2} ;$$

$$\sum_1^i \left(n_i \Delta_r C_p^\circ \right)_{\text{исх}} = C_p^\circ(\text{N}_2) + 3 C_p^\circ(\text{H}_2) = 109,71 + 14,05 \cdot 10^{-3} T + \frac{1,506 \cdot 10^5}{T^2} .$$

Согласно выражению (1.25) [1] получаем уравнение зависимости изменения теплоемкости реакции от температуры для интервала температур от 298 до 1800 К (температурный интервал указывается в справочнике [2]):

$$\Delta_r C_p^\circ = -50,11 + 36,91 \cdot 10^{-3} T - \frac{4,846 \cdot 10^5}{T^2} .$$

В выражение (1.26) [1] под знак интеграла подставляем зависимость $\Delta_r C_p^\circ$ и проводим интегрирование в пределах от 298 К до T ($T \leq 1800$ К):

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \left(-50,11 + 36,91 \cdot 10^{-3} T - \frac{4,846 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT .$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ = & -92380 - 50,11(T - 298) + \frac{36,91}{2} 10^{-3} (T^2 - 298^2) + \\ & + 4,846 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) . \end{aligned}$$

Таким образом, получено уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры, справедливое в интервале температур от 298 до 1800 К:

$$\Delta_r H_T^\circ = -80712 - 50,11T + 18,455 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{4,846 \cdot 10^5}{T} .$$

Подставив $T = 500$ К, получим $\Delta_r H_{500}^\circ = -100\,184$ Дж/моль.

Найдем температурную зависимость для энтропии реакции. Для этого в выражение (2.25) [1] под знак интеграла подставляем зависимость $\Delta_r C_p^\circ$ и проводим интегрирование в пределах от 298 К до T ($T \leq 1800$ К):

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \left(\frac{-50,11}{T} + 36,91 \cdot 10^{-3} - \frac{4,846 \cdot 10^5}{T^3} \right) dT;$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^\circ = & -198,3 - 50,11 \cdot \ln \frac{T}{298} + 36,91 \cdot 10^{-3} (T - 298) + \\ & + \frac{4,846 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \end{aligned}$$

Получаем уравнение зависимости энтропии реакции от температуры, справедливое в интервале температур от 298 до 1800 К:

$$\Delta_r S_T^\circ = 73,45 - 50,11 \cdot \ln T + 36,91 \cdot 10^{-3} T + 2,423 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2}.$$

Подставив $T = 500$ К, получим $\Delta_r S_{500}^\circ = -218,54$ Дж/(моль·К).

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^\circ &= \Delta_r H_{500}^\circ - T \Delta_r S_{500}^\circ = -100184 + 218,54 \cdot 500 = \\ &= 9086 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Произведем расчет через температурную зависимость по выражению (2.63) [1]:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r G_{T_1}^\circ - \int_{T_1}^{T_2} \left(73,45 - 50,11 \cdot \ln T + 36,91 \cdot 10^{-3} T + 2,423 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2} \right) dT; \\ \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r G_{T_1}^\circ - 73,45(T_2 - T_1) + \\ &+ 50,11[(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)] - \end{aligned}$$

$$-\frac{36,91 \cdot 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) + 2,423 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Подставим $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = 500 \text{ К}$, $\Delta_r G_{T_1}^\circ = \Delta_r G_{298}^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^\circ &= -32900 - 73,45(500 - 298) + \\ &+ 50,11[(500 \ln 500 - 298 \ln 298) - (500 - 298)] - \\ &- \frac{36,91 \cdot 10^{-3}}{2} (500^2 - 298^2) + 2,423 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 9471 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

Получим выражение для $\Delta_r G_T^\circ$ в общем виде. Пусть температурная зависимость теплоемкости от температуры в общем виде выражается уравнением

$$\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \frac{\Delta_r c'}{T^2},$$

где термодинамические суммы соответствующих коэффициентов вычисляются по выражению (1.28) [1]. Тогда

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^T \left(\frac{\Delta_r a}{T} + \Delta_r b + \Delta_r c T + \frac{\Delta_r c'}{T^3} \right) dT;$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{T_1}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{T_1} + \Delta_r b (T - T_1) + \frac{\Delta_r c}{2} (T^2 - T_1^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right).$$

В результате

$$\begin{aligned} &\Delta_r G_T^\circ - \Delta_r G_{T_1}^\circ = \\ &= - \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta_r S_{T_1}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{T_1} + \Delta_r b (T - T_1) + \frac{\Delta_r c}{2} (T^2 - T_1^2) - \right. \end{aligned}$$

$$-\frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) dT.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_{T_1}^\circ - \left(\Delta_r S_{T_1}^\circ - \Delta_r a \ln T_1 - \Delta_r b T_1 - \frac{\Delta_r c}{2} T_1^2 + \frac{\Delta_r c'}{2} \frac{1}{T_1^2} \right) (T_2 - T_1) - \\ - \Delta_r a [(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)] - \Delta_r b (T_2 - T_1) - \\ - \frac{\Delta_r c}{2 \cdot 3} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned}$$

4. Для нахождения теплового эффекта реакции можно воспользоваться таблицей значений $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ для веществ [2]. Тепловой эффект рассчитываем по формуле (1.34) [1]

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta_r H_0^\circ.$$

Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать по формуле (2.77) [1]

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H^\circ(0) - T \Delta_r \Phi^\circ, \text{ где } \Phi^\circ = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}.$$

Выпишем необходимые справочные данные для 500 К.

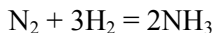
Вещество	$\Delta_f H_0^\circ$, кДж/моль	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж/моль	$-\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$, Дж/(моль·К)
H ₂	0	8,447	116,922
N ₂	0	8,669	177,473
NH ₃	-39,221	10,042	176,816

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^\circ &= \Delta_r \left(H_{500}^\circ - H_0^\circ \right) + \Delta_r H_0^\circ = \\ &= 2(10,042) - (8,669 + 3 \cdot 8,447) + 2(-39,221) = \\ &= -92,368 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H^\circ(0) - T \Delta_r \Phi^\circ = 2(-39,221) \cdot 10^3 - 500[2 \cdot (176,816) - \\ &- (177,473 + 3 \cdot 116,922)] = 8862 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Ответ: $-101\,327$ Дж/моль; $-221,22$ Дж/(моль·К);
 9283 Дж/моль; $17\,593$ Дж/моль.

Задача 13. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при температуре 500 К и парциальных давлениях 5 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными.

Решение. Воспользуемся результатами, полученными при решении предыдущей задачи: $\Delta_r G_{500}^\circ = 9670$ Дж/моль.

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 5 бар необходимо проинтегрировать формулу (2.65) [1] и использовать условие идеальности газов ($\Delta_r V = \Delta_r nRT/p$, где $\Delta_r n$ – изменение числа молей газов в реакции):

$$\begin{aligned}\Delta_r G(p_2) &= \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta_r nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \\ &= 9670 + (-2) \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot \ln 5 = -3704 \text{ Дж/моль} < 0.\end{aligned}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Ответ: -3704 Дж/моль. Самопроизвольный процесс.

2.2. Расчет энтропии процесса взаимной диффузии идеальных газов, находящихся при одинаковых температурах и давлении

Задача 14. В одном из сосудов вместимостью $0,1 \text{ м}^3$ находится кислород, в другом вместимостью $0,4 \text{ м}^3$ – азот. В обоих сосудах температура 17°C и давление $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найдите изменение энтропии при взаимной диффузии газов из одного сосуда в другой при p и $T = \text{const}$. Считайте оба газа идеальными.

Решение. Изменение энтропии определяем по формуле (2.23) [1]. Число молей каждого газа находим из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$\Delta n(\text{O}_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,1}{8,314 \cdot 290} = 4,2 \text{ моль},$$

$$\Delta n(\text{N}_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,4}{8,314 \cdot 290} = 16,8 \text{ моль},$$

$$\Delta S = 8,314 \left(4,2 \ln \frac{0,5}{0,1} + 16,8 \ln \frac{0,5}{0,4} \right) = 91,46 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: $\Delta S = 91,46 \text{ Дж/К}$.

2.3. Расчет энтропии процесса смешения идеальных газов, находящихся при различных температурах и давлениях

Задача 15. Определите изменение энтропии при смешении 1 моль аргона, взятого при температуре 293 К с 2 моль азота при температуре 323 К . Исходные давления компонентов и конечное давление смеси одинаковы и равны $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Считать оба газа идеальными.

Решение. Изменение энтропии ΔS в этом процессе будет равно сумме изменений энтропии аргона и азота:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Ar}} + \Delta S_{\text{N}_2}.$$

Обозначим $p_{\text{Ar}}^{\circ} = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $p_{\text{N}_2}^{\circ} = 1,0133 \cdot 10^5$ Па – исходные давления газов, через p_{Ar} и p_{N_2} обозначим парциальные давления компонентов после смешения газов в их смеси.

Для решения задачи необходимо найти температуру смеси, которая определяется по уравнению теплового баланса:

$$n_{\text{Ar}} \cdot C_p(\text{Ar})(T_{\text{см}} - T_{\text{Ar}}) = n_{\text{N}_2} \cdot C_p(\text{N}_2)(T_{\text{N}_2} - T_{\text{см}}).$$

Теплоемкости газов находим в табл. 1.2 [1]:

$$C_p(\text{Ar}) = \frac{5}{2}R \text{ и } C_p(\text{N}_2) = \frac{7}{2}R, \text{ тогда}$$

$$1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314(T_{\text{см}} - 293) = 2 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314(323 - T_{\text{см}}), \text{ откуда } T_{\text{см}} = 315 \text{ К.}$$

Согласно табл. 2.1 [1], изменение энтропии газа при изменении нескольких параметров равно:

$$\Delta S_{\text{Ar}} = n_{\text{Ar}} C_p(\text{Ar}) \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_{\text{Ar}}} - n_{\text{Ar}} R \ln \frac{p_{\text{Ar}}}{p_{\text{Ar}}^{\circ}};$$

$$\Delta S_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} C_p(\text{N}_2) \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_{\text{N}_2}} - n_{\text{N}_2} R \ln \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}^{\circ}}.$$

Парциальные давления каждого газа определяем по закону Дальтона:

$$p_{\text{Ar}} = p_{\text{см}} x_{\text{Ar}} = p_{\text{см}} \cdot 10^5 \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3} p_{\text{см}} \text{ Па, тогда } p_{\text{N}_2} = \frac{2}{3} p_{\text{см}} \text{ Па};$$

$$\Delta S_{\text{Ar}} = 8,314 \left(\frac{5}{2} \ln \frac{315}{293} - \ln \frac{1}{3} \right) = 10,639 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_{\text{N}_2} = 2 \cdot 8,314 \left(\frac{7}{2} \ln \frac{315}{323} - \ln \frac{2}{3} \right) = 5,283 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Ar}} + \Delta S_{\text{N}_2} = 10,639 + 5,283 = 15,922 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = 15,922 \text{ Дж/К.}$

2.4. Расчет энтропии для процесса нагревания вещества

Задача 16. Вычислите изменение энтропии при нагревании 200 г этилена от -183 до -93 °C.

Решение. По справочным данным находим, что температура плавления этилена -169 °C (104 K), а кипения -103 °C (170 K). При нагревании этилена от $T_1 = 90$ K (-183 °C) до $T_2 = 180$ K (-93 °C) происходит изменение его агрегатного состояния: из твердого в жидкое $T_{\text{пл}} = 104$ K и далее в газообразное при $T_{\text{кип}} = 170$ K. Полное изменение энтропии n молей вещества рассчитываем по уравнению

$$\Delta S^\circ = n \left[\int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^\circ(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^\circ(\text{Ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \frac{C_p^\circ(\text{Г})}{T} dT \right].$$

Необходимые для решения задачи справочные данные:

- 1) удельная теплота плавления: $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 26,68$ кал/г;
- 2) молярная теплота испарения: $\Delta H_{\text{исп}}^\circ = 13595$ Дж/моль;
- 3) примем $C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{ТВ})) = C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ж}))$. Молярную теплоемкость жидкого этилена рассчитаем суммированием атомно-групповых составляющих теплоемкостей [2]:

$$C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ж})) = C_p^\circ(-\text{CH} =) = 2 \cdot 22,69 = 45,38 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

1. Молярная теплоемкость газообразного этилена:

$$\Delta_r C_p^\circ = 4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3} T - 81,09 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

$$\Delta S = \frac{200}{28} \left[\int_{90}^{104} \frac{45,38}{T} dT + \frac{26,68 \cdot 4,185 \cdot 28}{104} + \int_{104}^{170} \frac{45,38}{T} dT + \frac{13595}{170} + \int_{170}^{180} \frac{4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3} T - 81,09 \cdot 10^{-6} T^2}{T} dT \right],$$

где $n = m/M$; m – масса этилена; $M = 28$ г/моль; $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 26,68 \cdot 4,185 \times \times 28$ Дж/моль; 4,185 – коэффициент перевода калорий в джоули.

$$\Delta S^{\circ} = 7,14 \left[45,38 \ln \frac{104}{90} + \frac{26,68 \cdot 4,185 \cdot 28}{104} + 45,38 \ln \frac{170}{104} + \right. \\ \left. + \frac{13595}{170} + 4,196 \ln \frac{180}{170} + 154,59 \cdot 10^{-3} (180 - 170) + \right. \\ \left. + \frac{81,09 \cdot 10^{-6}}{2} (180^2 - 170^2) \right] = 1005,46 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = 1005,46 \text{ Дж/К.}$

2.5. Расчет термодинамических функций для процессов испарения

Задача 17. Определите изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_1 = 293 \text{ К}$, в пар при $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_2 = 373 \text{ К}$. Принять, что $C_p(\text{ж}) \approx C_v(\text{ж}) = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг·К)}$. Удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 2260,98 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$. Считайте пар идеальным газом.

Решение. Изменение свойств системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Поэтому выбираем любой путь, состоящий из отдельных обратимых стадий, и тогда изменение свойств в данном процессе будет равно сумме изменений свойств в каждой стадии.

Пусть рассматриваемый процесс состоит из следующих обратимых стадий:

- 1) нагрев воды при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ от $T_1 = 293 \text{ К}$ до $T_2 = 373 \text{ К}$;
- 2) превращение воды в пар при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_2 = 373 \text{ К}$;
- 3) изотермическое расширение водяного пара при $T_2 = 373 \text{ К}$ от $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Тогда для рассматриваемого процесса изменение энтальпии равно

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

$$\Delta H_1 = m \int_{293}^{373} C_p(\text{ж}) dT = 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \cdot (373 - 293) = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

где m — масса воды;

$$\Delta H_2 = m\Delta H_{\text{исп}} = 2,7 \cdot 2260,98 \cdot 10^3 = 6104,646 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

$\Delta H_3 = 0$, так как, согласно закону Джоуля, энтальпия и внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависят от давления или объема. Следовательно,

$$\Delta H = 904,392 \cdot 10^3 + 6104,646 \cdot 10^3 = 7009,038 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 7009,038 \text{ кДж}.$$

Для рассматриваемого процесса изменение внутренней энергии равно

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3,$$

так как $C_p(\text{ж}) \approx C_v(\text{ж})$, то $\Delta U_1 = \Delta H_1 = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж}$;

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p\Delta V = \Delta H_2 - p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}),$$

если пренебречь объемом жидкой фазы, то получим

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - pV_{\text{п}} = \Delta H_2 - nRT_2,$$

где n – число моль этилена,

$$\Delta U_2 = 6104,646 \cdot 10^3 - (2,7/18) \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 373 = 5639,419 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

$$\Delta U_3 = 0,$$

тогда

$$\Delta U = 904,392 \cdot 10^3 + 5639,419 \cdot 10^3 = 6543,811 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Изменение энтропии: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

$$\Delta S_1 = m \int_{293}^{373} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT = mC_p(\text{ж}) \ln \frac{373}{293} =$$

$$= 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \ln \frac{373}{293} = 3,525 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2} = \frac{6104,646 \cdot 10^3}{373} = 16,366 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2,7}{18} 8,315 \cdot 10^3 \ln \frac{1,0133 \cdot 10^5}{0,50665 \cdot 10^5} = 0,865 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S = 3,525 \cdot 10^3 + 16,366 \cdot 10^3 + 0,865 \cdot 10^3 = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: $\Delta H = 7009,038 \cdot 10^3 \text{ Дж}; \Delta U = 6543,811 \cdot 10^3 \text{ Дж}; \Delta S = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$

Задача 18. Найдите ΔF и ΔG для 1 моль бензола при следующем изотермическом процессе:

$$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_2 = 0,9120 \cdot 10^5 \text{ Па}).$$

Нормальная температура кипения $353,3 \text{ К}$.

Решение. Представим себе, что процесс идет в две стадии:

1) $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_2 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па});$

2) $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_2 = 0,9120 \cdot 10^5 \text{ Па}).$

Так как ΔG не зависит от пути процесса, то $\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_{II}$,

$dG = Vdp - SdT$. В первой стадии T, p постоянны, следовательно, $dG_I = 0$ и $\Delta G_I = 0$, во второй стадии T не изменяется, следовательно, $dG = Vdp$. Если принять, что пары бензола – идеальный газ, то, подставив $V = RT/p$, получим

$$\begin{aligned} \Delta G_{II} &= \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \\ &= 8,315 \cdot 353,3 \cdot \ln \frac{0,9120 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = -309,42 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Соответственно $\Delta F = \Delta F_I + \Delta F_{II}$, $dF = -pdV - SdT$, так как в первой стадии T и p постоянны, то

$$\begin{aligned} \Delta F_I &= \int_{V_{ж}}^{V_{г}} p dV = -p \Delta V = -p(V_{г} - V_{ж}) = -pV_{г} = -RT = \\ &= -8,315 \cdot 353,3 = -2937,69 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

А во второй стадии ($T = \text{const}$)

$$\Delta F_{II} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

По закону Бойля–Мариотта

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Поэтому

$$\Delta F_{II} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,315 \cdot 353,3 \ln \frac{0,9120 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = -309,42 \text{ Дж}.$$

Отсюда $\Delta F = -2937,69 - 309,42 = -3247,11 \text{ Дж}$.

Ответ: $\Delta G = -309,69 \text{ Дж}$; $\Delta F = -3247,11 \text{ Дж}$.

2.6. Расчет энтропии для необратимых процессов

Задача 19. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2 :

а) обратимо;

б) против внешнего давления p .

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_{\Gamma} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta S_{\Gamma} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

б) Энтропия – функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс – обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело – энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}.$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления, равна $A = p(V_2 - V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

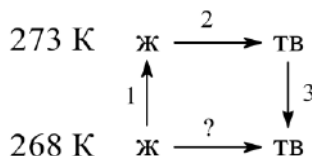
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Задача 20. Рассчитайте изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденной воды при -5°C . Теплота плавления льда при 0°C равна 6008 Дж/моль . Теплоемкости льда и воды равны $34,7$ и $75,3 \text{ Дж/(К·моль)}$ соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс кристаллизации воды при температуре -5°C можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

- 1) нагревание воды от -5°C до температуры кристаллизации (0°C);
- 2) кристаллизация воды при 0°C ;
- 3) охлаждение льда от 0 до -5°C :



Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (2.11) [1]:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{зам}}} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT = C_p(\text{ж}) \ln \frac{T_{\text{зам}}}{T_1} = 75,3 \ln \frac{273}{268} = 1,39 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{зам}}}^{T_1} \frac{C_p(\text{тв})}{T} dT = C_p(\text{тв}) \ln \frac{T_1}{T_{\text{зам}}} = 34,7 \ln \frac{268}{273} = -0,641 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (2.10) [1]. Необходимо только иметь в виду, что теплота при кристаллизации выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{зам}}}{T_{\text{зам}}} = -\frac{6008}{273} = -22,01 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Так как энтропия – функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S_{\text{пр}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -21,26 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Итак, $\Delta S_{\text{пр}} < 0$. Можем ли мы сделать заключение о том, что этот результат противоречит выводу второго начала термодинамики. Конечно, нет. Второе начало термодинамики утверждает: *спонтанные процессы сопровождаются увеличением энтропии изолированной системы*. Следовательно, чтобы судить о направлении процесса, нам необходимо вычислить изменение энтропии изолированной системы, т. е.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_{\text{т.ист}}.$$

Чтобы изолировать систему, в нее необходимо включить тепловой источник, который лишает систему возможности обмена энергией с окружающей средой. В данном случае тепловой источник должен поглощать все количество энергии, которое выделяется в процессе кристаллизации жидкой воды при -5°C . Эту величину можем найти по формуле Кирхгофа:

$$\Delta H_{\text{пл}}(273) = \Delta H_{\text{пл}}(268) + \int_{268}^{273} [C_p(\text{тв}) - C_p(\text{ж})] dT,$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{пл}}(268) &= \Delta H_{\text{пл}}(273) - \int_{268}^{273} [C_p(\text{ТВ}) - C_p(\text{Ж})] dT = \\ &= 6008 - (34,7 - 75,3)(273 - 268) = 6211 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

Тогда изменение энтропии теплового источника будет равно

$$\Delta S_{\text{т.ист}} = \frac{6211}{268} = 23,18 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

И общее изменение энтропии изолированной системы равно

$$\Delta S = -21,26 + 23,18 = 1,92 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

т. е. $\Delta S > 0$, что и следовало ожидать, так как рассматриваемый процесс является спонтанным (необратимым).

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Расчет констант равновесия химической реакции через парциальные давления, концентрации и молярные доли веществ

Задача 21. Вычислите значения констант равновесия K_p , K_c и K_x для реакции



если $T = 300 \text{ К}$, парциальное давление $p(\text{CO}_2) = 0,1 \text{ атм}$, общее давление всех газов в системе $p_0 = 2 \text{ атм}$.

Решение. Запишем выражение для константы равновесия гетерогенной реакции:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ атм}.$$

Для расчета K_c преобразуем выражение (3.8) [1]:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}, \quad \Delta n = 1.$$

Для расчета K_c преобразуем выражение газовой постоянной, табл. 1.3 [1]:

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,31 \cdot 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = \\ = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Отсюда $K_c = 0,1(0,082 \cdot 300)^{-1} = 0,00406 \text{ моль/л.}$

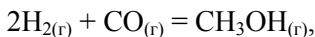
Используя выражение (3.8), находим

$$K_x = K_p p_0^{-\Delta n} = 0,1 / 2 = 0,05.$$

Ответ: 0,1 атм; 0,00406 моль/л; 0,05.

3.2. Расчет константы равновесия при стандартных условиях

Задача 22. Вычислить значения констант равновесия K_p° и K_p для реакции



если $T = 298 \text{ К}$, стандартное изменение энергии Гиббса равно $\Delta_r G^\circ = -25,21 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Из выражения (3.14) [1] следует:

$$\ln K_p^\circ = -\Delta_r G_T^\circ / RT = 25210 / (8,31 \cdot 298) = 10,18,$$

отсюда $K_p^\circ = e^{10,18} = 2,6 \cdot 10^4$.

В выражение (3.20) [1] подставляем $\Delta n = 1 - 3 = -2$, тогда $K_p = 2,6 \cdot 10^4 \text{ атм}^{-2}$.

Поскольку $K_p \gg 1$, то равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции, количество продуктов во много раз больше количества исходных веществ.

Ответ: $2,6 \cdot 10^4$; $2,6 \cdot 10^4 \text{ атм}^{-2}$.

3.3. Расчеты с использованием изобары химической реакции

Задача 23. Температурная зависимость константы равновесия химической реакции содержит члены уравнения, характеризующие тепловой эффект и изменение энтропии в результате реакции:

$$\lg K = a/T + b \lg T + cT + d,$$

где $a = -2692$, $b = 1,75$, $c = -4,83 \cdot 10^{-3}$, $d = 1,943$.

Вычислите численное значение $\lg K$ при температурах $T_1 = 300$ К, $T_2 = 400$ К, $T_3 = 500$ К. Построить график в координатах ($\lg K$, $1/T$) и определить средний тепловой эффект реакции $\Delta_r H^\circ_{\text{cp}}$.

Решение. Для нахождения среднего теплового эффекта реакции преобразуем уравнение изобары химической реакции (3.23) [1] к следующему виду:

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}.$$

Если $T = 300$ К, то $\lg K_{300} = -2692/300 + 1,75 \cdot \lg 300 - 4,83 \cdot 10^{-3} \cdot 300 + 1,943 = -4,15$.

Аналогичным образом найдем $\lg K_{400} = -2,16$, $\lg K_{500} = -1,13$.

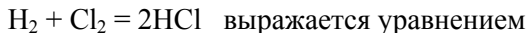
При построении графика в координатах ($\lg K$, $1/T$) обнаруживаем, что зависимость близка к линейной. Поэтому для расчета можно взять только два значения, например, $\lg K_{400}$ и $\lg K_{500}$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{\text{cp}} &= -2,3R(\lg K_{500} - \lg K_{400})/(1/T_3 - 1/T_1) = \\ &= -2,3 \cdot 8,31(-1,13 - (-4,15))/(0,002 - 0,0033) = 44400 \text{ Дж/моль} = \\ &= 44,4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Так как $\Delta_r H^\circ_{\text{cp}} > 0$, то протекает эндотермическая реакция с поглощением тепла.

Ответ: 44,4 кДж/моль.

Задача 24. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции



$$\lg K_p = \frac{9411,7}{T} - 1,312 \lg T + 0,128 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,11 \cdot 10^5}{T} + 4,9.$$

Определите тепловой эффект реакции при 1000 К.

Решение. Преобразуем десятичный логарифм в натуральный:

$$\ln K_p = \frac{21,671 \cdot 10^3}{T} - 1,312 \ln T + 0,295 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,253 \cdot 10^5}{T} + 11,28.$$

Используем уравнение изобары химической реакции (3.23) [1] в следующем виде:

$$\Delta_r H^\circ = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= RT^2 \left(-\frac{21,671 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{1,312}{T} + 0,295 \cdot 10^{-3} - \frac{0,506 \cdot 10^5}{T} \right) = \\ &= -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 T + 2,453 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,207 \cdot 10^5}{T}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(1000) &= -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 \cdot 10^3 + 2,453 \cdot 10^3 - \\ &- 0,421 \cdot 10^3 = -189,055 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -189,055 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $-189,055 \text{ кДж/моль}$.

3.4. Расчет константы равновесия по второму закону термодинамики

Задача 25. Давление диссоциации карбоната магния при 813 К равно $0,996 \cdot 10^5$ Па, а при 843 К – $1,786 \cdot 10^5$ Па. Вычислите тепловой эффект данной реакции и температуру разложения карбоната магния.

Решение. Рассматриваемый процесс описывается следующим уравнением реакции:



Поскольку температурный интервал невелик, то преобразуем выражение (3.29) [1] к следующему виду:

$$\lg \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{2,3R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 T_1},$$

откуда

$$\Delta_r H^\circ = \frac{2,3RT_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 813 \cdot 843}{30} \lg \frac{1,786 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5} = \\ &= 111300 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Определяем T_3 при атмосферном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, которая является температурой разложения (диссоциации) MgCO_3 :

$$\frac{T_3 - T_1}{T_3} = \frac{2,3RT_1}{\Delta_r H^\circ} \lg \frac{K_p(T_3)}{K_p(T_1)} = 1 - \frac{813}{T_3} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 813}{111300} \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}.$$

Отсюда $T_3 = 814$ К.

Ответ: $\Delta_r H^\circ = 111300$ Дж/моль; $T_3 = 814$ К.

3.5. Расчет константы равновесия по третьему закону термодинамики: метод Темкина–Шварцмана

Задача 26. Вычислите по методу Темкина–Шварцмана константу равновесия K_p при 1200 К для реакции: $\text{C}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$.

Решение. Для решения задачи воспользуемся выражением (3.33) [1]. Выпишем необходимые для решения задачи справочные данные.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Теплоемкость, Дж/(моль · К)		
			$C_p^\circ = a + bT + c'T^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
$C_{(\text{тв})}$	0	5,74	17,15	4,27	-8,79
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	197,4	28,41	4,10	-0,46
Реакция	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^\circ$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}$		
			$\Delta_r a$	$\Delta_r b \cdot 10^3$	$\Delta_r c' \cdot 10^{-5}$
Δ_r	172,5	175,5	-4,47	-5,11	16,4

Изменения термодинамических функций и коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости рассчитывали следующим образом:

$$\Delta_r f = 2f(\text{CO}) - f(\text{CO}_2) - f(\text{C}).$$

Из [2] выписываем необходимые величины M_n при температуре 1200 К:

$T, \text{К}$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
1200	0,6410	0,3389	0,3176

Выражение (3.33) [1] преобразуем к десятичному логарифму и подставим полученные значения:

$$\begin{aligned} \lg K_p^\circ &= -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2}) = \\ &= -\frac{172500}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 1200} + \frac{175,5}{2,3 \cdot 8,31} + \frac{1}{2,3 \cdot 8,31} (-4,47 \cdot 0,6410 - \\ &\quad -5,11 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3389 \cdot 10^3 + +16,4 \cdot 10^5 \cdot 0,3176 \cdot 10^{-5}) = 1,7. \end{aligned}$$

Получаем $K_p^\circ = 50,12$; $K_p = 50,12$ атм.

Проанализируем полученные результаты. Для этого выразим константу равновесия через парциальные давления участников реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Найдем значение константы равновесия при 298 К, когда $M_0 = M_1 = M_{-2} = 0$;

$$\lg K_p^\circ = -\frac{172500}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 1200} + \frac{175,5}{2,3 \cdot 8,31} = -21,1.$$

Получаем при 298 К следующие значения: $K_p^\circ = 7,94 \cdot 10^{-22}$;
 $K_p = 7,94 \cdot 10^{-22}$ атм.

Следовательно, при $T = 1200$ К $K_p \gg 1$, значит, $p_{\text{CO}}^2 \gg p_{\text{CO}_2}$, и равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции. При $T = 298$ К $K_p \ll 1$, значит, $p_{\text{CO}_2} \gg p_{\text{CO}}^2$, и равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ.

Ответ: 50,12 атм.

3.6. Определение состава равновесной смеси

Задача 27. Определите состав равновесной газовой смеси в реакции $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$, если при температуре 4000 К константа равновесия равна $K_p = 11,75$, а исходная смесь состояла из 2 моль NO.

Решение. Данная реакция протекает без изменения числа моль газообразных веществ, следовательно,

$$K_p = K_x = K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = 11,75.$$

Исходя из условия задачи, составляем таблицу.

Вещество	NO	N ₂	O ₂
Исходное количество [моль]	2	0	0
Прореагировало [моль]	2x	—	—
Образовалось [моль]	—	x	x
Равновесное количество [моль]	2 – 2x	x	x

Подставляем равновесные концентрации в выражение для расчета K_p :

$$K_p = \frac{x^2}{(2 - 2x)^2} = 11,75.$$

Решаем полученное квадратное уравнение:

$$46x^2 - 94x + 47 = 0.$$

Корни уравнения:

$x_1 = 1,17$ (не имеет физического смысла);

$x_2 = 0,873$.

Конечные результаты представим в виде таблицы.

Состав равновесной газовой смеси, моль	Состав %
$n(\text{N}_2) = x = 0,873$ моль	43,65 %
$n(\text{O}_2) = x = 0,873$ моль	43,65 %
$n(\text{NO}) = 2 - 2x = 2 - 1,746 = 0,254$ моль	12,7 %
Всего: 2 моль	100 %

3.7. Расчет константы равновесия с учетом степени диссоциации

Задача 28. Выразите константу равновесия K_p реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ через общее давление p и степень диссоциации водяного пара α .

Решение. Если исходить из 1 моль $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, то при степени диссоциации α в равновесной смеси останется $(1 - \alpha)$ моль $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ и образуется $\alpha/2$ моль O_2 и α моль H_2 . Исходя из этого составляем таблицу.

Вещество:	H_2	O_2	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
Исходное количество [моль]	0	0	1
Равновесное количество [моль]	α	$\alpha/2$	$1 - \alpha$
Общее число моль в равновесной смеси	$\alpha + \alpha/2 + 1 - \alpha = \alpha/2 + 1 = (\alpha + 2)/2$		

Равновесные парциальные давления тогда будут:

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{\alpha}{(\alpha + 2) / 2} = p \frac{2\alpha}{\alpha + 2},$$

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{\alpha / 2}{(\alpha + 2) / 2} = p \frac{\alpha}{\alpha + 2},$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p \frac{1 - \alpha}{(\alpha + 2) / 2} = p \frac{2(1 - \alpha)}{\alpha + 2},$$

а константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{p \cdot 2(1 - \alpha)(\alpha + 2)(\alpha + 2)^{1/2}}{(\alpha + 2)p2\alpha p^{1/2}\alpha^{1/2}} = \frac{(1 - \alpha)(\alpha + 2)^{1/2}}{p^{1/2}\alpha^{3/2}}.$$

Задача 29. При 390 °С и 0,1013 МПа газ NO₂ в количестве 0,0157 моль занимает объем 0,001 м³, молекула NO₂ частично диссоциирует на NO и O₂. Определите константы равновесия K_p и K_c , считая смесь газов идеальной.

Решение. Для решения задачи воспользуемся уравнением состояния газа для реакции термической диссоциации:

$$pV = inRT,$$

где i – изотонический коэффициент, число, показывающее, во сколько раз увеличивается количество частиц смеси благодаря диссоциации. Если до диссоциации было n молей газа и каждая молекула распадается на v частиц, то к моменту равновесия число молей исходного вещества останется $n(1 - \alpha)$, а число молей образовавшихся продуктов будет равно $n\alpha v$. Общее число молей в момент равновесия составляет:

$$\sum n_i = n(1 - \alpha) + n\alpha v = n(1 + \alpha(v - 1)).$$

Получаем

$$i = \frac{\sum n_i}{n} = 1 + \alpha(v - 1), \text{ откуда } \alpha = \frac{i - 1}{v - 1}.$$

Вычисляем изотонический коэффициент и степень диссоциации по приведенным уравнениям.

Вычислим коэффициент i и степень диссоциации α :

$$i = pV/(nRT) = 101300 \cdot 0,001 / (0,0157 \cdot 8,31 \cdot 663) = 1,17.$$

В реакции $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ из двух молекул получается три, поэтому $\nu = 3/2 = 1,5$. Отсюда $\alpha = (i - 1)/(\nu - 1) = (1,17 - 1)/(1,5 - 1) = 0,34$.

Для определения K_p и K_c составим баланс по количеству вещества.

Вещество	NO_2	NO	O_2
Исходное количество [моль]	n	0	0
Прореагировало [моль]	$n\alpha$	—	—
Образовалось [моль]	—	$n\alpha$	$n\alpha/2$
Равновесное количество [моль]	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha/2$
Общее число моль в равновесной смеси	$n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha/2 = n + n\alpha/2 + 1 = n(2 + \alpha)/2$		

Парциальное давление газов:

$$p_{\text{NO}_2} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(2 + \alpha)/2} = p \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha},$$

$$p_{\text{NO}} = p \frac{n\alpha}{n(2 + \alpha)/2} = p \frac{2\alpha}{2 + \alpha},$$

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{n\alpha/2}{n(2 + \alpha)/2} = p \frac{\alpha}{2 + \alpha},$$

а константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{p\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} = \frac{101300 \cdot 0,34^3}{(1 - 0,34)^2 (2 + 0,34)} = 3906 \text{ Па}.$$

$$K_c = K_p/RT = 3906/(8,31 \cdot 663) = 0,709 \text{ моль/м}^3.$$

Ответ: 3906 Па; 0,709 моль/м³.

Задача 30. Определите степень диссоциации азота и объемный состав равновесной газовой смеси (в %) в реакции: $N_2 = 2N$, если известно, что при температуре 6000 К и $p_0 = 1$ атм константа равновесия K_p равна 0,563.

Решение. Пусть исходная смесь содержала n моль N_2 . Обозначим степень диссоциации азота α . Тогда, исходя из условий задачи, составим таблицу.

Вещество	Взято	Прореагировало	Получено	Равновесие
N_2	n	$n\alpha$	–	$n(1 - \alpha)$
N	0	–	$2n\alpha$	$2n\alpha$

Суммарное количество вещества в равновесной смеси:

$$\sum n = n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha).$$

Парциальные давления веществ в равновесной смеси:

$$p_{N_2} = p_0 \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = p_0 \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha},$$

$$p_N = p_0 \frac{2n\alpha}{n(1 + \alpha)} = p_0 \frac{2\alpha}{1 + \alpha},$$

где p_0 – общее давление газовой смеси.

Полученные значения парциальных давлений подставляем в константу равновесия:

$$K_p = \frac{(p_N)^2}{p_{N_2}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} p_0.$$

Решаем это уравнение относительно α :

$$\alpha^2 (K_p + 4p_0) = K_p,$$

откуда

$$\alpha_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p_0}}.$$

Значение $\alpha < 0$ отбрасываем. Таким образом,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p_0}}.$$

Следовательно, состав газовой смеси зависит от давления газовой смеси p_0 .

При давлении $p_0 = 1$ атм

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,563}{0,563 + 4}} = \sqrt{\frac{0,563}{4,563}} = \sqrt{0,12338} = 0,35.$$

Для газообразных смесей молярные доли равны объемным долям (см. таблицу).

Состав равновесной газовой смеси, моль	Состав, %
$n(\text{N}_2) = 1 - 0,35 = 0,65$ моль	48,2 %
$n(\text{N}) = 2 \cdot 0,35 = 0,70$ моль	51,8 %
Всего: 1,35 моль	100 %

3.8. Расчеты с использованием изотермы химической реакции

Задача 31. Определите направление реакции $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{r})}$, для которой при $T = 298$ К, $K_p = 2,6 \cdot 10^4$ атм.

Значение парциального давления участников реакции p_i в исходной смеси даны в таблице.

Номер варианта	$p(\text{H}_2)$, атм	$p(\text{CO})$, атм	$p(\text{CH}_3\text{OH})$, атм
1	1,0	0,5	1,8
2	0,009	0,005	12,5
3	0,07	0,077	9,81

Решение. Воспользовавшись уравнением изотермы химической реакции (3.12) [1], во всех случаях можно определить направление самопроизвольного протекания процесса:

$$1) \Delta_r G = RT \left(\ln \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}} - \ln K_p \right) =$$

$$= 8,31 \cdot 298 \left(\ln \frac{1,8}{1,0^2 \cdot 0,5} - \ln (2,6 \cdot 10^4) \right) = -22013 \text{ Дж/моль.}$$

Так как $\Delta_r G < 0$, то будет происходить образование CH_3OH (прямое направление процесса).

$$2) \Delta_r G = 8,31 \cdot 298 \left(\ln \frac{12,5}{0,009^2 \cdot 0,005} - \ln (2,6 \cdot 10^4) \right) =$$

$$= 17520 \text{ Дж/моль.}$$

Так как $\Delta_r G > 0$, то прямой процесс при $T = 298 \text{ К}$ невозможен, но будет самопроизвольно протекать обратный процесс разложения CH_3OH .

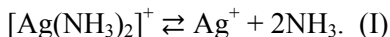
$$3) \Delta_r G = 8,31 \cdot 298 \left(\ln \frac{9,81}{0,07^2 \cdot 0,077} - \ln (2,6 \cdot 10^4) \right) = 0 \text{ Дж/моль.}$$

Условие $\Delta_r G = 0$ отвечает установившемуся химическому равновесию.

3.9. Конкурирующие лигандообменные процессы

Задача 32. Можно ли разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, добавляя к его раствору раствор ацетата калия?

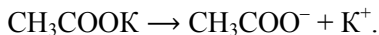
Решение. В растворе, в котором находится комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, протекает реакция диссоциации комплексного иона



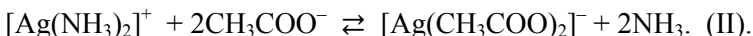
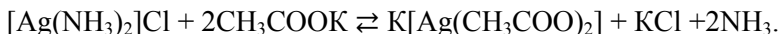
Константа равновесия этой реакции равна константе нестойкости этого комплексного иона (для простоты квадратные скобки при написании комплексного иона опущены):

$$K_I = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = K_H(Ag(NH_3)_2^+) = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

В водном растворе ацетат калия диссоциирует по типу сильного электролита:



Составим уравнение разрушения комплексного соединения в молекулярном и ионном виде:



Выразим через известные величины константу равновесия этой реакции и рассчитаем ее:

$$K_{II} = \frac{[Ag(CH_3COO)_2^-][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+][CH_3COO^-]^2} \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]} = \frac{K_H(Ag(NH_3)_2^+)}{K_H(Ag(CH_3COO)_2^-)} =$$

$$= \frac{5,9 \cdot 10^{-8}}{0,229} = 2,6 \cdot 10^{-7}.$$

Значение $K_H(Ag(CH_3COO)_2^-)$ находим в справочной литературе.

Полученный результат ($K_{II} \ll 1$) свидетельствует о том, что при с.у. не происходит разрушения комплекса ацетатом калия, равновесие суммарной реакции сдвинуто вправо.

4. РАСТВОРЫ

4.1. Определение концентрации вещества в растворе

Задача 33. Определите давление пара p_1 и процентную массовую долю глицерина в растворе $\omega_{\text{гл}}$, считая одинаковым давление водяного пара над раствором глицерина и над раствором сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, для которого $\omega = 5\%$ (мас), $p_1^\circ = 101325$ Па.

Решение. В 100 г раствора содержится 5 г сахара и 95 г воды, $M_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,3$ г/моль, $M_1 = 18$ г/моль. Молярная доля сахара в воде x_2 составляет:

$$x_2 = \frac{m_2 / M_2}{\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_1}{M_1}} = \frac{5 / 342,3}{\frac{5}{342,3} + \frac{95}{18,016}} = 0,0028.$$

Давление водяного пара над раствором сахара, согласно закону Рауля (4.3) [1]:

$$p_1 = p_1^\circ (1 - x_2) = 101325(1 - 0,0028) = 101041 \text{ Па}.$$

Давление пара над раствором глицерина равно p_1 . Для идеальных растворов с одинаковым давлением пара также являются одинаковыми молярные доли. Если $m_p = x_2 M_{\text{гл}} + x_1 M_1$, то $m_{\text{гл}} = x_2 M_{\text{гл}}$, и процентная концентрация глицерина в растворе равна

$$\begin{aligned} \omega_{\text{гл}} &= \frac{m_{\text{гл}} \cdot 100}{m_p} = \frac{100 x_2 M_{\text{гл}}}{x_2 M_{\text{гл}} + x_1 M_1} = \\ &= \frac{100 \cdot 0,0028 \cdot 92,09}{0,0028 \cdot 92,09 + 0,9978 \cdot 18} = 1,42\% \text{ (мас.)} \end{aligned}$$

Ответ: 101041 Па; 1,42 %.

4.2. Расчет коэффициента распределения

Задача 34. Водный раствор янтарной кислоты (концентрация $5,98 \cdot 10^{-2}$ моль/л) находится при 25°C в равновесии с эфирным раствором, концентрация которого $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какова концентрация янтарной кислоты в водном растворе, равновесном с эфирным раствором, содержащим $8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л этой кислоты при 25°C ?

Решение. Находим коэффициент распределения, который зависит от температуры и природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от концентрации в области разбавленных растворов (4.12) [1]:

$$K = \frac{(c_{\text{янт.к-та}})_{\text{эфир}}}{(c_{\text{янт.к-та}})_{\text{вода}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2}}{5,98 \cdot 10^{-2}} = 0,184.$$

Так как коэффициент распределения не зависит от концентрации, то

$$(c_{\text{янт.к-та}})'_{\text{вода}} = \frac{(c_{\text{янт.к-та}})_{\text{эфир}}}{K} = \frac{8,6 \cdot 10^{-3}}{0,184} = 4,67 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $4,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Задача 35. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие данные.

Растворитель	Концентрация, моль/л				
CCl_4	0,292	0,363	0,725	1,07	1,41
H_2O	4,84	5,42	7,98	9,69	10,7

В четыреххлористом углероде уксусная кислота находится частично в виде двойных молекул. Определите константу распределения и константу ассоциации уксусной кислоты в четыреххлористом углероде.

Решение. Для определения константы распределения и константы ассоциации воспользуемся выражением (4.28) [1]:

$$c_2 = \frac{1}{2K_{ac}K^2} \frac{c_1}{c_2} - \frac{1}{2K_{ac}K}.$$

Строим график в координатах $c_2 = f(c_1/c_2)$, где c_2 – концентрация распределяемого вещества в водной фазе, а c_1 – в органической фазе:

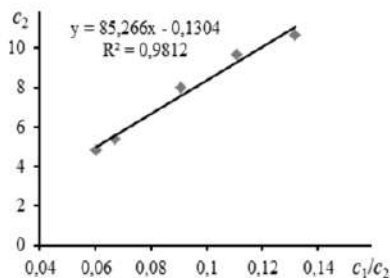
c_2	4,84	5,42	7,98	9,69	10,7
c_1/c_2	0,0603	0,0670	0,0909	0,1104	0,1318

Строим график в Microsoft Excel. Получается прямая с угловым коэффициентом $A = 1/(2K^2K_{ac})$ и свободным членом $B = 1/(2KK_{ac})$. Исходя из уравнения прямой, $A = 85,266$, а $B = 0,1304$. Отсюда вычисляем K и K_{ac} :

$$K = B/A = 0,1304/85,266 = 0,00153,$$

$$K_{ac} = 1/(2KB) =$$

$$= 1/(2 \cdot 0,00153 \cdot 0,1304) = 2507.$$



4.3. Однократная и многократная экстракции

Задача 36. Проанализируем формулы (4.33) и (4.35) [1].

1. Предположим, что $K = 100$, объем водного раствора равен 1 дм^3 и экстракция проводится в один прием $0,1 \text{ дм}^3$ органического растворителя, тогда

$$m_1 = m_0 \frac{V^B}{V^B + KV^O} = m_0 \frac{1}{1 + 100 \cdot 0,1} = m_0 \cdot 0,09.$$

В водном растворе осталось около 9 % вещества.

2. Разделим объем органического растворителя на пять порций по $0,02 \text{ дм}^3$ и проведем экстракцию последовательно пять раз. После пятой экстракции:

$$m_5 = m_0 \left(\frac{V^B}{V^B + KV^O} \right)^5 = m_0 \left(\frac{1}{1 + 100 \cdot 0,02} \right)^5 = m_0 \cdot 0,0041.$$

Таким образом, $m_5 < m_1$, т. е. экстракцию проводить выгоднее небольшими порциями многократно.

Задача 37. Йод из 4 л водного раствора с концентрацией $0,1 \text{ г/л}$ экстрагируют порциями по 100 мл сероуглерода при 25°C . Сколько йода останется неизвлечённым после первой экстракции? Сколько нужно провести экстракций, чтобы извлечь йод на 99 %? Величина коэффициента распределения йода между сероуглеродом и водой равна 590.

Решение. Находим исходное количество йода в водном растворе:

$$m_0 = Vc = 4 \cdot 0,1 = 0,4 \text{ г}.$$

При однократной экстракции массу экстрагируемого вещества, оставшуюся неизвлеченной, рассчитываем по уравнению (4.33) [1]

$$m_1 = m_0 \left(\frac{V^B}{V^B + KV^O} \right) = 0,4 \left(\frac{4000}{4000 + 590 \cdot 100} \right) = 2,54 \cdot 10^{-2} \text{ г}.$$

Важно отметить, что величину объемов при расчете по этому уравнению необходимо подставлять в одних и тех же единицах.

Для расчета необходимого числа экстракций воспользуемся формулой (4.32) [1]:

$$R = 1 - \left[\frac{1}{K \frac{V^O}{V^B} + 1} \right]^n.$$

Подставляем в формулу данные задачи:

$$0,99 = 1 - \left[\frac{1}{590 \cdot \frac{100}{4000} + 1} \right]^n,$$

преобразуем выражение, логарифмируем и находим n :

$$0,01 = \left(\frac{1}{15,75} \right)^n;$$

$$n = \frac{\lg 0,01}{\lg \frac{1}{15,75}} = 1,7 \approx 2.$$

Ответ: $2,54 \cdot 10^{-2}$ г йода останется после первой экстракции; две экстракции нужно провести, чтобы извлечь йод на 99 %.

4.4. Расчеты с использованием закона Рауля

Задача 38. При $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ плотность раствора нелетучего вещества составляет $\rho_p = 1,012\text{ г/см}^3$. Молярная масса растворенного вещества $M = 70\text{ г/моль}$. Вычислите осмотическое давление раствора π , если известно, что при $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление пара воды над чистой водой $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 2338\text{ Па}$, над раствором $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2295\text{ Па}$.

Решение. По закону Рауля (4.37) [1] молярная доля растворенного вещества равна

$$x_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} = \frac{2338 - 2295}{2338} = 0,0184.$$

Отсюда молярная доля воды $x_1 = 1 - 0,0184 = 0,9816$.

Молярная масса раствора M_p :

$$M_p = x_2 M_2 + x_1 M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0184 \cdot 70 + 0,9816 \cdot 18 = 18,957\text{ г/моль}.$$

Масса одного литра раствора $m_p = \rho_p V = 1,012 \cdot 1000 = 1012\text{ г/л}$.

При $x_2 \ll x_1$ $c \approx x_2 m_1 / M_1 \approx x_2 m_p / M_p$. Число молей вещества в 1 л раствора

$$c = x_2 m_p / M_p = 0,0184 \cdot 1012 / 18,957 = 0,982\text{ моль/л} = 982\text{ моль/м}^3.$$

Вычислим осмотическое давление при $R = 8,31\text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ и $R = 0,082\text{ л} \cdot \text{атм/(моль} \cdot \text{К)}$ по формуле (4.49) [1]

$$\begin{aligned}\pi &= cRT = 982 \cdot 8,314 \cdot 308 = 2,515 \cdot 10^6\text{ Па} = \\ &= 0,982 \cdot 0,082 \cdot 308 = 24,8\text{ атм}.\end{aligned}$$

Ответ: $2,515 \cdot 10^6\text{ Па}$ или $24,8\text{ атм}$.

4.5. Расчеты с использованием криоскопических данных

Задача 39. Вычислите моляльность c_m примесей в технической кислоте, если $K_{\text{кр}} = 3,9$, $T_3 = -16,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, для чистой кислоты $T_3^{\circ} = -16,4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Решение. Понижение температуры замерзания кислоты:

$$\Delta T_3 = T_3^{\circ} - T_3 = 16,7 - 16,4 = 0,3^{\circ}.$$

Содержание примесей в 1 кг кислоты:

$$c_m = \frac{\Delta T_3}{K_{\text{кр}}} = \frac{0,3}{3,9} = 0,077 \text{ моль/кг.}$$

Ответ: 0,077 моль/кг.

Задача 40. Определите T_3 и T_k 4 %-го водного раствора глюкозы. Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы для воды соответственно равны 1,86 и 0,52 (К·кг)/моль.

Решение. В 100 г раствора содержится 4 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и 96 г воды. $M_2(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора находим по уравнениям (4.41) и (4.45) [1]. Выразив моляльность раствора через известные величины, получим

$$\Delta T_k = K_3 \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} = 0,52 \frac{4 \cdot 1000}{180 \cdot 96} = 0,118 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} = 1,86 \frac{4 \cdot 1000}{180 \cdot 96} = 0,43 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Температура кипения раствора $100 + 0,118 = 100,118 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Температура кристаллизации раствора $0 - 0,43 = -0,43 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Ответ: 100,118 $^\circ\text{C}$; $-0,43 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Задача 41. Вычислите мольную массу глицерина, если кристаллизация раствора совершается при $-0,279 \text{ } ^\circ\text{C}$. Раствор содержит 11,04 г глицерина и 800 г воды.

Решение. По условию задачи понижение температуры кристаллизации

$$\Delta T_3 = 0 - (-0,279) = 0,279 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Масса глицерина m_2 , приходящаяся на 1000 г воды,

$$m_2 = \frac{11,04 \cdot 1000}{800} = 13,8 \text{ г}.$$

Вычислим молярную массу (4.48) [1]:

$$M_2 = K_{\text{кр}} m_2 / \Delta T_3 = 1,86 \cdot 13,8 / 0,279 = 92 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 92 г/моль.

Задача 42. Изменение температуры замерзания для 1,5 %-го раствора KCl по сравнению с чистой водой составляет $\Delta T_3 = 0,73^\circ\text{C}$. Рассчитать изотонический коэффициент i . Какое максимальное значение может иметь коэффициент i ?

Решение. Вычислим моляльность раствора. В 100 г раствора содержится 1,5 г KCl и 98,5 г H_2O . Молярная масса KCl равна 74,54 г/моль.

Моляльность раствора:

$$c_m = \frac{m(\text{KCl}) \cdot 1000}{M(\text{KCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,5 \cdot 1000}{74,54 \cdot 98,5} = 0,204 \text{ моль/кг.}$$

Расчет изотонического коэффициента согласно (4.46) [1]:

$$i = \Delta T_3 / (K_{\text{кр}} c_m) = 0,73 / (1,86 \cdot 0,204) = 1,92.$$

При полной диссоциации KCl $i \rightarrow 2$.

4.6. Расчет молярной массы, осмотического давления и криоскопических параметров

Задача 43. Концентрация неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равна $\omega = 3 \text{ мас.}\%$; плотность раствора $\rho_p = 1200 \text{ кг/м}^3$. При температуре $T = 150 \text{ К}$ давление насыщенного пара растворителя над раствором $p_1 = 1100 \text{ Па}$; давление пара над чистым растворителем $p_1^\circ = 1133 \text{ Па}$. Молярная масса растворителя $M_1 = 120 \text{ г/моль}$; температура замерзания чистого растворителя $T_3^\circ = 140 \text{ К}$.

Определите молярную массу растворенного вещества, молярную и моляльную концентрацию раствора. Рассчитайте осмотическое давление раствора. Вычислите криоскопический коэффициент, принимая условно теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 5500 \text{ Дж/моль}$. Определите понижение температуры замерзания раствора.

Решение. В 1 м³ раствора масса вещества $m_2 = 1200 \cdot 0,03 = 36$ кг, масса раствора $m_p = 1200$ кг. Молярную массу растворенного вещества M_2 вычислим по изменению давления насыщенного пара (4.38) [1]:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 p_1^\circ}{m_1 (p_1^\circ - p_1)} = \frac{36 \cdot 10^3 \cdot 120 \cdot 1133}{1,164 \cdot 10^6 (1133 - 1100)} = 127,4 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация равна (см. табл. 4.1 [1]):

$$c = m_2 / M_2 = 36000 / 127,4 = 283 \text{ моль/м}^3 = 0,283 \text{ моль/л.}$$

Моляльность раствора: $c_m = 0,283 \cdot 1000 / (1200 - 36) = 0,243 \text{ моль/кг}$.
Осмотическое давление раствора равно (4.49) [1]:

$$\pi = cRT = 283 \cdot 8,314 \cdot 150 = 3,53 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Преобразуем формулу (4.47) [1] для нахождения криоскопического коэффициента, используя молярную энтальпию плавления:

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_3^2 M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}} = \frac{8,314 \cdot 140^2 \cdot 120}{1000 \cdot 5500} = 3,55 \text{ (К} \cdot \text{кг)/моль.}$$

Понижение температуры замерзания составляет (4.45) [1]:

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} c_m = 3,55 \cdot 0,43 = 0,863 \text{ К.}$$

4.7. Расчеты с использованием эбулиоскопических данных

Задача 44. Растворение 0,4 г неэлектролита в 26 г бензола сопровождается повышением $T_{\text{к}}$ на 0,68 °С, а растворение этой же массы вещества в 17 г воды – на 0,2 °С. Для воды $K_3 = 0,512$. Вычислите для бензола K_3 бенз.

Решение. Расчет молярной массы неэлектролита в водном растворе (4.44) [1]:

$$M_2 = \frac{1000 K_3 m_2}{m_1 \Delta T_{\text{к}}} = \frac{0,512 \cdot 0,4 \cdot 1000}{0,2 \cdot 17} = 60,2 \text{ г/моль.}$$

Расчет эбуллиоскопического коэффициента бензола (4.44) [1]:

$$K_{\text{э бенз}} = \frac{m_1 \Delta T_{\text{к}} M_2}{1000 m_2} = \frac{0,68 \cdot 60,2 \cdot 26}{0,4 \cdot 1000} = 2,66 \text{ (К} \cdot \text{кг)}/\text{моль}.$$

Ответ: 2,66 (К · кг)/моль.

Задача 45. Проба нелетучей жирной кислоты общей формулы $C_n H_{2n-3} COOH$ массой 1,263 г растворена в 500 г CCl_4 . Температура кипения раствора составила 76,804 °С. Определите, какая кислота была исследована, если $T_{\text{к}}(CCl_4) = 76,76$ °С, а моляльная эбуллиоскопическая постоянная равна 4,88.

Решение. Находим молярную массу кислоты (4.44) [1]:

$$M_2 = \frac{1000 K_{\text{э}} m_2}{m_1 \Delta T_{\text{к}}} = \frac{4,88 \cdot 1,263 \cdot 1000}{(349,954 - 349,91) \cdot 500} = 280,1 \text{ г/моль}.$$

Индекс n находим, решая уравнение $12n + 1(2n - 3) + 12 + 2 \cdot 16 + 1 = 280$, откуда $n = 17$. Была исследована линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ (витамин F).

Задача 46. Температура кипения водного раствора $BaCl_2$ при нормальном атмосферном давлении равна 104,5 °С. Рассчитайте содержание соли в кипящем растворе (г/100 г H_2O).

Решение. Так как $BaCl_2$ относится к сильным электролитам и диссоциирует в растворе согласно уравнению $BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$, то согласно уравнению (4.40) [1] изотонический коэффициент i равен 3.

Эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,52 (К·кг)/моль.

$T_{\text{к}}(H_2O) = 100$ °С, следовательно, $\Delta T_{\text{к}} = 104,5 - 100 = 4,5$ °С.

Выражаем моляльность раствора $BaCl_2$:

$$c_m = \frac{\Delta T_{\text{к}}}{i K_{\text{э}}(H_2O)} = \frac{4,5}{3 \cdot 0,52} = 2,88 \text{ моль/кг}.$$

Находим массу $BaCl_2$ в 1 кг воды и пересчитываем содержание соли на 100 г воды, зная, что $M(BaCl_2) = 208,24$ г/моль:

$$m(BaCl_2) = \frac{c_m M(BaCl_2)}{10} = \frac{2,88 \cdot 208,24}{10} = 58,30 \text{ г/100 г } H_2O.$$

Таким образом, содержание $BaCl_2$ при температуре кипения раствора 104,5 °С составляет 58,30 г/100 г H_2O .

4.8. Расчеты с использованием закона Вант-Гоффа

Задача 47. Осмотическое давление в смеси 12 г уксусной кислоты и 988 г воды при 298 К равно 503,6 кПа. Вычислите степень электролитической диссоциации кислоты в растворе и сравните с ее теоретическим значением.

Решение. По закону Вант-Гоффа осмотическое давление π равно (4.50) [1] $\pi = icRT$.

Молярная концентрация уксусной кислоты в растворе равна

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 1000}{V_{\text{р-ра}} M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{12 \cdot 1000}{1000 \cdot 60} = 0,2 \text{ моль/л} = 200 \text{ моль/м}^3.$$

Молярная масса уксусной кислоты равна 60 г/моль.

Объем раствора равен (плотность раствора примем равной плотности воды $\rho = 1,0$ г/мл):

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH}) + m(\text{H}_2\text{O})}{\rho} = \frac{12 + 988}{1,0} = 1000 \text{ мл}.$$

Значение изотонического коэффициента рассчитываем по закону Вант-Гоффа:

$$i = \frac{\pi}{cRT} = \frac{503,6 \cdot 10^3}{200 \cdot 8,314 \cdot 298} = 1,01.$$

Изотонический коэффициент для слабых электролитов связан со степенью диссоциации выражением $i = 1 + \alpha(v - 1)$, откуда

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}.$$

Для уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению



$$v = 2, \text{ тогда } \alpha = \frac{1,01 - 1}{2 - 1} = 0,01.$$

По закону разбавления Оствальда степень диссоциации рассчитывается:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 0,01.$$

В данном случае теоретическая и опытная величины α совпали.

Задача 48. Три раствора содержат одинаковую массу растворенного вещества в 1 кг растворителя. Сравнивая их попарно, укажите, какие растворы среди них являются изотоническими, гипертоническим и гипотоническим, если в воде растворены глицерин, фенол и гидроксид калия. В какую сторону будет прогибаться мембрана, разделяющая каждую пару растворов.

Решение. Так как глицерин и фенол неэлектролиты, то изотонический коэффициент i для них равен 1. Гидроксид калия – сильный электролит, диссоциирующий полностью по уравнению $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$, тогда согласно выражению (4.40) [1] $i = 2$.

Так как по закону Вант-Гоффа $\pi = iRTc(\text{B})$, в нашем случае оно будет различным только вследствие разницы произведения $ic(\text{B})$ или $in(\text{B})$. Находим $in(\text{B})$ растворенных веществ:

$$\text{– для глицерина: } in(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = i \frac{m(\text{B})}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)} = 1 \frac{m(\text{B})}{92,09};$$

$$\text{– для фенола: } in(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}) = i \frac{m(\text{B})}{M(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})} = 1 \frac{m(\text{B})}{94,12};$$

$$\text{– для гидроксида калия: } in(\text{KOH}) = i \frac{m(\text{B})}{M(\text{KOH})} = 2 \frac{m(\text{B})}{56,1}.$$

Сравниваем значения $in(\text{B})$ для растворов глицерина и фенола:

$$\frac{m(\text{B})}{92,09} : \frac{m(\text{B})}{94,12} \approx 1:1,$$

следовательно, эти растворы являются изотоническими, и мембрана между ними не будет прогибаться.

Сравниваем значения $in(\text{B})$ для растворов глицерина и гидроксида калия:

$$\frac{m(\text{B})}{92,09} : 2 \frac{m(\text{B})}{56,1} \approx 1:1,2,$$

следовательно, раствор КОН является гипертоническим по отношению к раствору глицерина. Раствор глицерина будет в этой паре гипотоническим, и мембрана между ними будет прогибаться в сторону гипертонического раствора КОН.

Сравниваем значения $\pi(B)$ для растворов фенола и гидроксида калия:

$$\frac{m(B)}{94,12} : 2 \frac{m(B)}{56,1} \approx 1 : 1,2 ,$$

следовательно, раствор КОН является гипертоническим по отношению к раствору фенола. Раствор фенола будет в этой паре гипотоническим, и мембрана между ними будет прогибаться в сторону гипертонического раствора КОН.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

5.1. Расчет парциального молярного объема растворенного вещества и растворителя

Задача 49. Зависимость общего объема водного раствора хлорида натрия от состава может быть аппроксимирована выражением

$$V(\text{см}^3) = 55,55V_m(\text{H}_2\text{O}) + 16,4c_{m\text{NaCl}} + 2,5c_{m\text{NaCl}}^2 - 1,2c_{m\text{NaCl}}^3 ,$$

где $V_m(\text{H}_2\text{O})$ – молярный объем воды; $c_{m\text{NaCl}}$ – молярность раствора.

Рассчитайте парциальный молярный объем и кажущийся молярный объем соли в растворе, содержащем 3 моль NaCl на 1 кг воды.

Решение. Парциальный молярный объем соли рассчитываем по формуле (5.1) [1]:

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{NaCl}}} \right)_{p,T,n_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{\partial V}{\partial c_m} \right)_{p,T,n_{\text{H}_2\text{O}}} = 16,4 + 5c_{m\text{NaCl}} - 3,6c_{m\text{NaCl}}^2 ;$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,55 = \text{const}; \quad n_{\text{NaCl}} = c_m \cdot$$

Моляльность раствора, содержащего 3 моль соли и 1 кг воды, равна $3 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Соответственно

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial c_m} \right)_{p, T, n_{\text{H}_2\text{O}}} = 16,4 + 5 \cdot 3 - 3,6 \cdot 3^2 = -1,0 \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Кажущийся молярный объем рассчитываем следующим образом (5.20) [1]:

$$V_{\text{NaCl}}^{\text{каж}} = \frac{V_{\text{общ}} - n_{\text{H}_2\text{O}} V_m(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{NaCl}}}.$$

Из уравнения условия задачи вычисляем $V_{\text{общ}} = 1039,3$. Тогда

$$V_{\text{NaCl}}^{\text{каж}} = \frac{1039,3 - 55,55 \cdot 18}{3} = 13,1 \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Ответ: $-1,0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; $13,1 \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$.

Задача 50. Плотность 50 %-го (по массе) водного раствора этанола при 25 °С равна 0,914 г/моль. Рассчитайте парциальный молярный объем этанола в этом растворе, если парциальный молярный объем воды равен 17,4 мл/моль.

Решение

1. Найдем молярные доли компонентов: $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ и $x(\text{H}_2\text{O})$, для этого допустим, что $m(\text{р-ра}) = 100 \text{ г}$, тогда

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{50 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 1,087 \text{ моль}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{50 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 2,78 \text{ моль};$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1,087}{(1,087 + 2,78)} = 0,28; \quad x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,28 = 0,72.$$

2. Определим молярный объем ($\bar{V}_m(\text{p-ра})$) данного раствора, исходя из его плотности ($\rho(\text{p-ра})$) и средней молярной массы раствора ($M_{\text{cp}}(\text{p-ра})$) по уравнению

$$\rho(\text{p-ра}) = \frac{M_{\text{cp}}(\text{p-ра})}{\bar{V}_m(\text{p-ра})}, \text{ откуда } \bar{V}_m(\text{p-ра}) = \frac{M_{\text{cp}}(\text{p-ра})}{\rho(\text{p-ра})}.$$

$$\begin{aligned} M_{\text{cp}}(\text{p-ра}) &= M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + M(\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= 46 \cdot 0,28 + 18 \cdot 0,72 = 25,84 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

$$\bar{V}_m(\text{p-ра}) = \frac{25,84 \text{ г/моль}}{0,914 \text{ г/мл}} = 28,27 \text{ мл/моль.}$$

3. Рассчитаем парциальный молярный объем этанола $\bar{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

$$\bar{V}_m(\text{p-ра}) = \bar{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \bar{V}(\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{H}_2\text{O}),$$

отсюда

$$\begin{aligned} \bar{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= \frac{\bar{V}_m(\text{p-ра}) - \bar{V}(\text{H}_2\text{O}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \\ &= \frac{28,27 - 0,72 \cdot 17,4}{0,28} = 58,35 \text{ мл/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: $\bar{V}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 58,35 \text{ мл/моль.}$

Задача 51. Парциальный молярный объем растворенного вещества (2) в разбавленном растворе дается выражением $\bar{V}_2 = a + bm$, где m – моляльность растворенного вещества, a и b – константы. Выразите парциальный молярный объем растворителя (1) \bar{V}_1 через a , b , m и количественные характеристики растворителя.

Решение. $\bar{V}_2 = a + bm$, тогда $d\bar{V}_2 = b \cdot dm$.

Исходя из второго уравнения Гиббса–Дюгема (5.6) [1], имеем $n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$, где $n_1 = 1000 / M_1$ (M_1 – молярная масса растворителя); $n_2 = m$.

$$d\bar{V}_1 = - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) d\bar{V}_2 = - \frac{(mM_1b)}{1000} dm,$$

тогда

$$\bar{V}_1 = - \frac{(m^2 M_1 b)}{2000} + \text{const}.$$

При $m = 0$, $\bar{V}_1 = V_1^\circ = \text{const}$ (V_1° – мольный объем чистого растворителя).

Следовательно,

$$\bar{V}_1 = V_1^\circ - \frac{(m^2 M_1 b)}{2000}.$$

5.2. Расчет парциальных мольных величин термодинамических функций

Задача 52. В системе ртуть (1) – таллий (2) с молярной долей таллия $x_2 = 0,45$ при $T = 298$ К парциальные молярные энергии Гиббса имеют значение $\bar{G}_1 = -2130$ Дж/моль и $\bar{G}_2 = -163,3$ Дж/моль, парциальные молярные энтропии равны $\bar{S}_1 = 5,4$ Дж/(моль · К) и $\bar{S}_2 = 3,48$ Дж/(моль · К). Определите изменение энергии Гиббса $\Delta \bar{G}_{\text{уд}}$, энтропии $\Delta \bar{S}_{\text{уд}}$ и энтальпии $\Delta \bar{H}_{\text{уд}}$, если образуется 1 кг раствора ртути и таллия данной концентрации. Вычислите парциальную молярную энтальпию ртути и таллия.

Решение. Для одного моля раствора:

$$\Delta G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 = 0,55(-2130) + 0,45(-163,3) = -1245 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta S = x_1 \bar{S}_1 + x_2 \bar{S}_2 = 0,55 \cdot 5,4 + 0,45 \cdot 3,48 = 4,54 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

Молярная масса одного моля раствора

$$M_{\text{р-р}} = x_1 M_1 + x_2 M_2 = 0,55 \cdot 200,6 + 0,45 \cdot 204,4 = 202,3 \text{ г/моль}.$$

Для 1 кг раствора

$$\Delta G_{\text{уд}} = -1245 \cdot 1000/202,3 = -6150 \text{ Дж/кг},$$

$$\Delta S_{\text{уд}} = 4,54 \cdot 1000/202,3 = 22,4 \text{ Дж/(кг K)}.$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{уд}}$ для 1 кг раствора:

$$\Delta H_{\text{уд}} = \Delta G_{\text{уд}} + T\Delta S_{\text{уд}} = -6150 + 298 \cdot 22,4 = 525 \text{ Дж/кг}.$$

Парциальные молярные энтальпии ртути и таллия:

$$\bar{H}_1 = \bar{G}_1 + T\bar{S}_1 = -2130 + 298 \cdot 5,4 = -521 \text{ Дж/моль},$$

$$\bar{H}_2 = \bar{G}_2 + T\bar{S}_2 = -163,3 + 298 \cdot 3,48 = 874 \text{ Дж/моль}.$$

5.3. Расчет объема раствора и его изменения

Задача 53. Молярные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны 0,09719 и 0,08927 л · моль⁻¹ соответственно, а их парциальные молярные объемы в эквимольном растворе равны 0,10010 и 0,10640 л · моль⁻¹. Рассчитайте молярный объем эквимольного раствора и изменение объема при смешении.

Решение. Молярный объем раствора равен (5.5) [1]:

$$\begin{aligned} V_m &= x_1 \cdot \bar{V}_1 + x_2 \cdot \bar{V}_2 = 0,5 \cdot 0,10010 + 0,5 \cdot 0,10640 = \\ &= 0,10325 \text{ (л · моль}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Общий объем до смешения равен:

$$V_0 = 0,5 \cdot 0,09719 + 0,5 \cdot 0,08927 = 0,09323 \text{ (л · моль}^{-1}\text{)};$$

Согласно (5.7) и (5.8) [1], изменение объема при смешении:

$$\Delta V^m = V_m - V_0 = 0,10325 - 0,09323 = 0,01002 \text{ (л · моль}^{-1}\text{)}.$$

Ответ: 0,10325 (л · моль⁻¹); 0,01002 (л · моль⁻¹).

Задача 54. Как изменится объем раствора, содержащего 40 % (мас.) этанола (компонент 2), при добавлении 100 г этанола к большому объему раствора, если изменение объема раствора при добавлении 1 моль воды $-0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$? Плотности раствора $0,936 \text{ г/см}^3$, воды $1,000 \text{ г/см}^3$ и этанола $0,790 \text{ г/см}^3$.

Решение. Изменение объема раствора при добавлении 100 г этанола вычисляем по уравнению (5.7) [1]:

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \Delta V_2 = \frac{100}{M_2} (\bar{V}_2 - V_2^0).$$

Учитывая, что $V_2^0 = M_2 / \rho_2$, получаем

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \bar{V}_2 - \frac{100}{\rho_2},$$

где M_2 – молекулярная масса спирта; ρ_2 – плотность этанола; \bar{V}_2 – парциальный мольный объем этанола.

Общий объем раствора: $V_{\text{общ}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$, отсюда

$$\bar{V}_2 = (V_{\text{общ}} - n_1 \bar{V}_1) / n_2.$$

Учитывая, что $V_{\text{общ}} = 100/\rho$; $n_1 = m_1/M_1$; $n_2 = m_2/M_2$; $\bar{V}_1 = V_1^0 + \Delta V_1$; $V_1^0 = M_1/\rho_1$ получаем

$$\bar{V}_2 = \frac{100M_2}{\rho m_2} - \frac{M_2 m_1}{\rho_1 m_2} - \frac{M_2 m_1}{M_1 m_2} \Delta V_1.$$

Окончательно

$$\begin{aligned} \Delta V &= \frac{10^4}{\rho m_2} - \frac{100 m_1}{\rho_1 m_2} - \frac{100 m_1}{M_1 m_2} \Delta V_1 - \frac{100}{\rho_2} = \\ &= \frac{10^4}{0,936 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{1 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{18 \cdot 40} (-0,4) - \frac{100}{0,87} = \\ &= 257 - 150 + 3 - 115 = -5 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta V = -5 \text{ см}^3$.

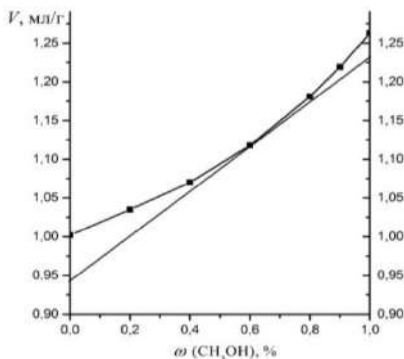
5.4. Расчет парциальных молярных величин с использованием графических методов

Задача 55. Вычислите методом пересечения парциальные молярные объемы воды и метилового спирта для 60 %-го раствора метанола при 293,2 К. Вычислите относительный $\Delta V_{\text{CH}_3\text{COOH}}^m$ и кажущийся парциальные молярные объемы метанола в этом растворе. Для расчета используйте данные о зависимости плотности растворов метанола от концентрации:

CH ₃ OH, %	0	20	40	60	80	90	100
ρ , г/мл	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Решение. Пересчитываем массовые доли, выраженные в процентах, в массовые соотношения, а плотности – в удельные объемы и получаем

CH ₃ OH, %	0	20	40	60	80	90	100
$\omega_{\text{CH}_3\text{OH}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
V , мл/г	1,002	1,035	1,070	1,118	1,181	1,219	1,263



Строим график зависимости $V = f(\omega_{\text{CH}_3\text{OH}})$. Проводим касательную к кривой в точке, соответствующей $\omega_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6$. Отрезки на осях дают парциальные удельные объемы \bar{V}_i :

$$\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,230 \text{ мл/г;}$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,940 \text{ мл/г.}$$

Парциальные молярные объемы находим по уравнению

$$\bar{V}_i \text{ (мл/моль)} = \bar{V}_i \text{ (мл/г)} \cdot M_i \text{ (г/моль)};$$

$$\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,230 \cdot 32 = 39,36 \text{ мл/моль};$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,940 \cdot 18 = 16,92 \text{ мл/моль}.$$

Относительный парциальный молярный объем $\Delta V_{\text{CH}_3\text{COOH}}^m$ вычисляем по уравнению (5.7) [1]:

$$\Delta V_{\text{CH}_3\text{OH}}^m = \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} - V_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 39,36 - 1,263 \cdot 32 = -1,056 \text{ мл/моль}.$$

Кажущийся молярный объем $V_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{каж}}$ вычисляем по уравнению (5.20) [1]:

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{каж}} = \frac{V_{\text{общ}} - n_{\text{H}_2\text{O}} V_m(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}},$$

где

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\omega_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}; \quad V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ мл/моль};$$

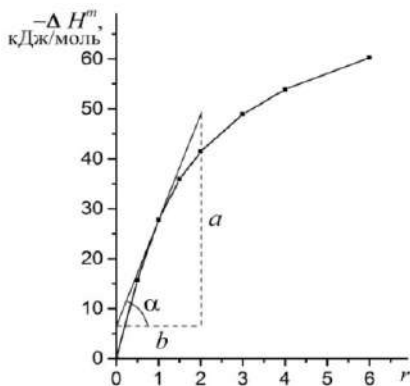
$$V_{\text{общ}} = \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{CH}_3\text{OH}} + \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}.$$

После подстановки окончательно получаем

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{каж}} = \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} + \left(\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} - V_m(\text{H}_2\text{O}) \right) \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 38,08 \text{ мл/моль}.$$

Задача 56. Вычислите дифференциальные теплоты растворения серной кислоты $\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m$ и воды $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m$ для 84,5 %-го раствора. Используйте данные о зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации при 298 К:

$r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6
$-\Delta H^m$, кДж/моль	0	15,73	27,8	35,90	41,45	48,92	53,89	60,23



Решение. Концентрации выражены таким образом, что число молей растворенного вещества H_2SO_4 остается постоянным, а число молей растворителя H_2O изменяется. Значение ΔH^m соответствует теплоте образования раствора, содержащего 1 моль H_2SO_4 и r моль воды. Поэтому целесообразно без дополнительных пересчетов, построив график $-\Delta H^m = f(r)$, найти $\Delta H^m_{(\text{H}_2\text{O})}$ методом

касательных, а $\Delta H^m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ вычислить по уравнению Гиббса–Дюгема. Выражаем концентрацию 84,5 %-го раствора как молярное соотношение

$$r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{15,5 \cdot 98}{18 \cdot 84,5} = 1.$$

Построив график $-\Delta H^m = f(r)$, в точке кривой, соответствующей $r = 1$, проводим касательную. Тангенс угла наклона равен $-\Delta H^m_{\text{H}_2\text{O}}$ в растворе данного состава:

$$\Delta H^m_{\text{H}_2\text{O}} = -\text{tg } \alpha = -\frac{a}{b} = -\frac{(49-7)}{2} = -21,0 \text{ кДж/моль}$$

Значение $\Delta H^m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ рассчитываем по уравнению (5.5) [1]:

$$\Delta H^m = n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m ,$$

или

$$\Delta H^m = r \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m + 1 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m ,$$

откуда

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m = \Delta H^m - r \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m = -27,8 - 1 \cdot (21,0) = -6,8 \text{ кДж/моль}.$$

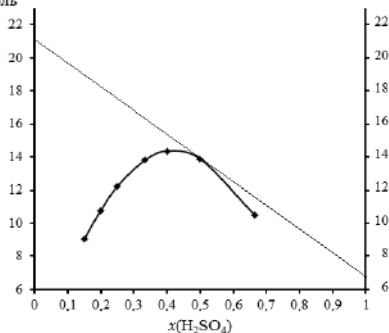
Задача 57. Вычислите дифференциальные теплоты растворения серной кислоты и воды для 84,5 %-го раствора методом пересечений, используя значения интегральных теплот растворения (см. задачу 56).

Решение. При использовании метода пересечений концентрации выражают или в молярных долях x , или в процентах ω . Интегральную теплоту растворения относят к 1 моль раствора, поэтому значения r и ΔH^m пересчитывают на $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1/(r+1)$ и $\Delta H^m / (n_1 + n_2) = \Delta H^m \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Исходные данные и результаты расчета запишем в виде таблицы.

$r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6
$x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	0	0,666	0,5	0,4	0,33	0,25	0,20	0,15
$-\Delta H^m$, кДж/моль	0	15,73	27,8	35,90	41,45	48,92	53,89	60,23
$-\Delta H^m \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, кДж/моль	0	10,48	13,89	14,36	13,80	12,23	10,78	9,03

Строим график в координатах $-\Delta H^m / (n_1 + n_2) - x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Молярное отношение 84,5 %-го раствора $r = 1$ (см. задачу 56); молярная доля $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$. В точке кривой,

$-\Delta H^m / (n_1 + n_2)$,
кДж/моль



соответствующей абсциссе 0,5, проводим касательную. Точки пересечения касательной с осями ординат дают значения дифференциальных теплот растворения:

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m = -6,85 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{(\text{H}_2\text{O})}^m = -20,9 \text{ кДж/моль}.$$

5.5. Расчет относительной парциальной молярной энтропии компонента раствора

Задача 58. Вычислите относительную парциальную молярную энтропию воды $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m$ для 84,5 %-го раствора серной кислоты при 25 °С. Давления насыщенных паров над водой и над раствором равны $3,167 \cdot 10^3$ и 5,198 Па соответственно.

Решение. Относительную парциальную молярную энтропию рассчитываем по уравнению (5.13) с учетом (5.14) [1]:

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m}{T} - R \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m}{T} - R \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ},$$

где $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m = -20,9 \text{ кДж/моль}$ (см. задачу 57).

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m = -\frac{20,9}{298} - 8,314 \ln \frac{5,198}{3,167 \cdot 10^3} = 53,24 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Ответ: $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m = 53,24 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

5.6. Расчеты с использованием химического потенциала компонента раствора

Задача 59. Вычислите химический потенциал и изменение химического потенциала при растворении ацетона в воде, если $x_{\text{ацетон}} = 0,318$, $p_{\text{ацетон}} = 152$ мм рт. ст., $p_{\text{ацетон}}^{\circ} = 229$ мм рт. ст. Остальные данные возьмите из справочника.

Решение. Запишем выражение для химического потенциала (2.92) с учетом (5.14) [1]:

$$\mu_{\text{ацетон}} = \mu_{\text{ацетон}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{ацетон}} = \mu_{\text{ацетон}}^{\circ} + RT \ln \frac{p_{\text{ацетон}}}{p_{\text{ацетон}}^{\circ}},$$

где $\mu_{\text{ацетон}}^{\circ} = \Delta_f G_{\text{ацетон}}^{\circ} = -153,05$ кДж/моль, тогда

$$\mu_{\text{ацетон}} = -153,05 + 8,314 \cdot 298 \ln \frac{152}{229} = -154,07 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда для изменения химического потенциала получаем

$$\begin{aligned} \Delta \mu &= \mu_{\text{ацетон}} - \mu_{\text{ацетон}}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{\text{ацетон}}}{p_{\text{ацетон}}^{\circ}} = \\ &= 8,314 \cdot 298 \ln \frac{152}{229} = -1,015 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Задача 60. Вычислите относительную парциальную молярную энтропию серебра ΔS_{Ag}^m для раствора Ag – Au с молярной долей серебра 30 %, если зависимость давления (Па) насыщенного пара чистого серебра над твердым раствором от температуры выражается уравнениями

$$\lg p_{\text{Ag}}^{\circ} = -\frac{16350}{T} + 12,805,$$

$$\lg p_{\text{Ag}} = -\frac{15250}{T} + 11,118.$$

Решение. Относительную парциальную молярную энтропию серебра определяем по уравнению (5.10) [1]:

$$\Delta S_{\text{Ag}}^m = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{Ag}}}.$$

Для решения задачи необходимо вывести уравнение зависимости относительного химического потенциала от температуры для заданного раствора (см. задачу 59):

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{\text{Ag}} &= \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}^{\circ}} = 2,3RT \lg \frac{p_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}^{\circ}} = \\ &= 2,3RT (\lg p_{\text{Ag}} - \lg p_{\text{Ag}}^{\circ}) = \\ &= 2,3 \cdot 8,314T \left(-\frac{15250}{T} + 11,118 + \frac{16350}{T} - 12,805 \right) = 21034 - 32,26T. \end{aligned}$$

Находим производную $\left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{Ag}}}$, продифференцировав уравнение $\Delta \mu_{\text{Ag}} = f(T)$:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{Ag}}} = -32,26 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta S_{\text{Ag}}^m = -32,26 \text{ Дж/моль}.$$

6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

6.1. Определение числа компонентов, независимых реакций и числа степеней свободы в системе

Задача 61. Определите число компонентов и число независимых реакций для системы, состоящей из O_2 , H_2 , NO , N_2O_4 и $H_2O_{(г)}$.

Решение. В случае гомогенной системы число компонентов равно рангу *формульной матрицы* – матрицы, каждый столбец которой выражает элементный состав одного составляющего вещества, а количество независимых реакций – разности между количеством составляющих и числом компонентов.

Число составляющих равно 5. Для определения числа компонентов и независимых реакций составляем формульную матрицу

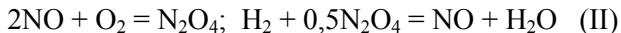
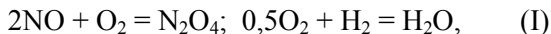
	O_2	H_2	NO	N_2O_4	H_2O
O	2	0	1	4	1
H	0	2	0	0	2
N	0	0	1	2	0

$$, [D] = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{bmatrix}$$

и определяем ее ранг. Определитель 3-го порядка

$$\begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

отличен от нуля, следовательно, ранг матрицы равен 3. Компонентами не может служить набор O_2 , NO и N_2O_4 , так как исключение из формульной матрицы 1-го и 3-го (1-го и 4-го или 3-го и 4-го столбцов) не изменяет ранга оставшейся матрицы. Поэтому в качестве компонентов можно взять, например, O_2 , H_2 , NO . Тогда независимыми реакциями будут две ($2 = 5 - 3$) реакции:

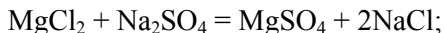


или любые линейные комбинации указанных четырех реакций.

Ответ: число компонентов – 3, число независимых реакций – 2.

Задача 62. Определить число степеней свободы в системе, содержащей смесь хлорида магния, сульфата натрия и воду.

Решение. Сначала определим число составляющих. Поскольку в растворе между MgCl_2 и Na_2SO_4 возможно обратимое взаимодействие, приводящее к образованию MgSO_4 и NaCl , то к самостоятельному существованию способны пять веществ: H_2O , MgCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl . Следовательно, составляющих 5. Для определения числа независимых компонентов K из числа составляющих нужно вычесть число химических реакций:



$$K = 5 - 1 = 4.$$

Число фаз подсчитываем так: 1 – газовая фаза (пары воды); 2 – раствор, содержащий ионы Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ; 3 – кристаллы NaCl ; 4 – кристаллы MgCl_2 ; 5 – кристаллы Na_2SO_4 ; 6 – кристаллы MgSO_4 . Итак, $\Phi = 6$ (при стандартных условиях $\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ не существует).

Расчет степеней свободы проводим по уравнению (6.5) [1]:

$$C = 2 + K - \Phi = 2 + 4 - 6 = 0.$$

6.2. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса

Задача 63. Дана температурная зависимость давления насыщенного пара p над веществом в жидком и твердом состоянии.

Параметры	Границы раздела фаз						
	Ж Г			Т Ж	Т Г		
$T, \text{К}$	363,8	358,2	353,7	358,3	353,7	350,7	348,2
$p \cdot 10^{-6}, \text{Па}$	1,66	1,39	1,26	1,46	1,26	1,14	0,73

На графике зависимости p от T определите координаты тройной точки. Определите число термодинамических степеней свободы: а) в тройной точке; б) в области твёрдого, жидкого и газообразного состояния вещества; в) на линиях, разделяющих фазы: тв/ж, тв/газ, ж/газ.

Вычислите теплоту плавления вблизи тройной точки, если изменение объёма $\Delta V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ ($\text{м}^3 \cdot \text{Па} = \text{Дж}$).

Решение. В тройной точке сходятся все три границы раздела фаз: Т|Г, Т|Ж и Ж|Г. По данным таблицы, это точка с координатами $p_{\text{тт}} = 1,26 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $T_{\text{тт}} = 353,7 \text{ К}$. Число независимых компонентов $K = 1$ (однокомпонентная система), число фаз $\Phi = 3$ (Т, Ж и Г), число внешних факторов $n = 2$. Вариантность системы $C = K - \Phi + n = 1 - 3 + 2 = 0$. Для данных условий тройная точка имеет единственное значение.

В областях твёрдого Т, жидкого Ж и газообразного Г состояний вещества $K = 1$, $\Phi = 1$, $n = 2$, $C = K - \Phi + n = 1 - 1 + 2 = 2$. Можно произвольно изменять T и p , не нарушая числа и природы фаз.

На линиях, разделяющих фазы (тв/ж, тв/газ, ж/газ) $K = 1$, $\Phi = 2$, $n = 2$, $C = K - \Phi + n = 1 - 2 + 2 = 1$. Можно произвольно изменять только одну переменную, а именно p или T .

Для вычисления теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ вблизи тройной точки возьмём температуру и давление для тройной точки и близлежащей точки на линии Т|Ж. Расчёт $\Delta H_{\text{пл}}$ проводим по уравнению Клаузиуса (6.13) [1]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V \Delta p}{\Delta T} = \frac{353,7 \cdot 1 \cdot 10^{-3} (1,46 - 1,26) \cdot 10^6}{358,3 - 353,7} = 15378 \text{ Дж/моль}.$$

Задача 64. При плавлении 1 кг дифениламина объем вещества увеличивается на $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$. Известно, что $T_{\text{пл}} = 327 \text{ К}$, молярная масса $M = 169 \text{ г/моль}$, $dT/dp = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$. Определите молярную теплоту плавления дифениламина.

Решение. Проводим расчет по уравнению Клаузиуса (6.13) [1]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V M}{(dT/dp)} = \frac{327 \cdot 9,58 \cdot 10^{-5} \cdot 169 \cdot 10^{-3}}{2,67 \cdot 10^{-7}} = 19840 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ: 19 840 Дж/моль.

Задача 65. Плотность твердого фенола 1072 кг/м^3 , жидкого 1056 кг/м^3 , теплота его плавления $1,044 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$, температура замерзания $314,2 \text{ К}$ при давлении $1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислите dp/dT и температуру плавления фенола при $5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Решение. По уравнению Клаузиуса (6.13) [1] рассчитываем dp/dT :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}; \Delta V = \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{тв}}} = \frac{1}{1056} - \frac{1}{1072} = 1,41 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1,044 \cdot 10^5}{314,2 \cdot 1,41 \cdot 10^{-5}} = 2,356 \cdot 10^7 \frac{\text{Па}}{\text{К}}.$$

$$\frac{dT}{dp} = 4,244 \cdot 10^{-8} \frac{\text{К}}{\text{Па}}.$$

Чтобы вычислить температуру плавления при заданном внешнем давлении, принимаем, что dT/dp в интервале давлений $1,0132 \cdot 10^5 \dots 5,065 \cdot 10^7$ Па – величина постоянная, равная $4,244 \cdot 10^{-8}$ К/Па. Тогда

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 4,244 \cdot 10^{-8} \int_{p_1}^{p_2} dp$$

$$T_2 = 314,2 + 4,244 \cdot 10^{-8} (5,065 \cdot 10^7 - 1,0132 \cdot 10^5) = 316,34 \text{ К}.$$

Ответ: $4,244 \cdot 10^{-8}$ К/Па; 316,34 К.

6.3. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона

Задача 66. По данным задачи 63 вычислите теплоту испарения и сублимации (возгонки) вблизи тройной точки. Проверьте, выполняется ли правило (6.22) [1]? Значения p_1 и T_1 – на линии Ж|Г, p_2 и T_2 – на линии Т|Г.

Решение. Для расчета теплоты возгонки преобразуем выражение (6.20) [1]:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT_{\text{тт}} T_1}{(T_1 - T_{\text{тт}})} \ln \frac{p_1}{p_{\text{тт}}} = \frac{8,31 \cdot 353,7 \cdot 358,2}{(358,2 - 353,7)} \ln \frac{1,39}{1,26} = 22973 \text{ Дж/моль}.$$

Теплота возгонки равна:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \frac{RT_{\text{т}}T_2}{(T_2 - T_{\text{т}})} \ln \frac{p_2}{p_{\text{т}}} = \frac{8,31 \cdot 353,7 \cdot 350,7}{(350,7 - 353,7)} \ln \frac{1,14}{1,26} = 37415 \text{ Дж/моль.}$$

Согласно (6.22) [1] вблизи тройной точки:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл.}}$$

По нашим результатам $\Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}} = 22973 + 15378 = 38351 \text{ Дж/моль}$, $\Delta H_{\text{возг}} = 37415 \text{ Дж/моль}$. Правило (6.22) [1] выполняется.

Задача 67. Получены следующие данные для давления паров жидкого и твердого SnBr_4 при различных температурах [J. Phys. Chem 64(1960) 737].

Твердый SnBr_4											
$t, ^\circ\text{C}$	7,4	9,8	11,4	13,4	15,5	17,2	18,6	21,0	22,2	24,6	25,3
p , мм рт. ст.	0,098	0,116	0,133	0,149	0,199	0,223	0,254	0,321	0,359	0,424	0,467
Жидкий SnBr_4											
$t, ^\circ\text{C}$	30,7	31,0	34,9	35,8	37,4	41,4					
p , мм рт. ст.	0,746	0,753	0,985	1,031	1,160	1,493					

Рассчитайте для SnBr_4 : а) тройную точку; б) мольную энтальпию возгонки и в) мольную энтальпию плавления. В случаях (б) и (в) найдите энтальпии алгебраическим и графическим методами.

Решение.

а) Построим график зависимости $\lg p$ от $1/T$ для твердого SnBr_4 и такой же график для жидкости, для этого пересчитываем исходные данные.

Твердый SnBr ₄				
$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^3$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$\lg p$
7,4	280,55	3,564	0,098	-1,0088
9,8	282,95	3,534	0,116	-0,9355
11,4	284,55	3,514	0,133	-0,8761
13,4	286,55	3,490	0,149	-0,8268
15,5	288,65	3,464	0,199	-0,7011
17,2	290,35	3,444	0,223	-0,6517
18,6	291,75	3,428	0,254	-0,5952
21,0	294,15	3,400	0,321	-0,4935
22,2	295,35	3,386	0,359	-0,4449
24,6	297,75	3,359	0,424	-0,3726
25,3	298,45	3,351	0,467	-0,3307
28,0	301,15	3,321	0,577	-0,2388
Жидкий SnBr ₄				
$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^3$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$\lg p$
30,7	303,85	3,291	0,746	-0,1273
31,0	304,15	3,288	0,753	-0,1232
34,9	308,05	3,246	0,985	-0,006564
35,8	308,95	3,237	1,031	0,01326
37,4	310,55	3,220	1,160	0,06446
41,4	314,55	3,179	1,493	0,1741

Правильнее строить зависимость $\lg p$ от $1/T$, а не p от T , потому что зависимость $\lg p$ от $1/T$ является прямой и может быть экстраполирована, тогда как зависимость p от T выражается кривой, и малое количество исходных данных недостаточно для построения графика этой функции.

Строим график в Microsoft Excel. Для нахождения тройной точки необходимо найти точку пересечения прямых либо решить уравнение,

приравняв функции, выражающие зависимости давления насыщенного пара от обратной температуры. Учитывая, что $\lg p = y$, а $1/T \cdot 10^3 = x$, имеем

$$\begin{aligned} -2,709x + 8,7864 &= \\ &= -3,2601x + 10,585, \end{aligned}$$

$$x = 3,2637, \text{ или } T = 306,4 \text{ К.}$$

б) *Алгебраический метод.*

Интегрируя уравнение Клаузиуса–Клапейрона (6.15), имеем (6.20) [1]:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Для нахождения средней теплоты сублимации подставляем значения температуры и давления для двух крайних точек:

$$\lg \frac{0,577}{0,098} = -\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{301,15} - \frac{1}{280,55} \right),$$

откуда

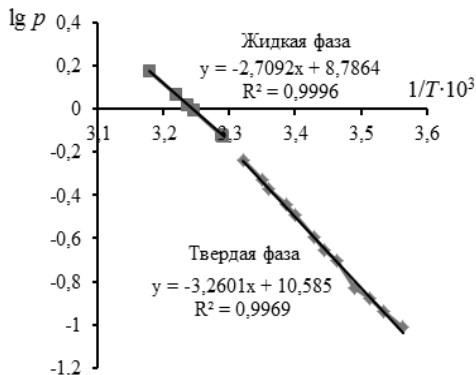
$$\Delta H_{\text{субл}} = 60,463 \text{ кДж/моль.}$$

Графический метод. Из уравнения Клаузиуса–Клапейрона при неопределенном интегрировании получаем (6.19) [1] или при переходе к десятичным логарифмам:

$$\lg p = -\frac{\Delta H}{2,303R} \frac{1}{T} + \text{const}.$$

Это значит, что зависимость $\lg p$ от $1/T$ должна выражаться прямой с тангенсом угла наклона, равным $-\Delta H/(2,303R)$. Таким образом, исходя из уравнения линейной зависимости для процесса сублимации (твердая фаза) имеем

$$-\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{2,303R} = -3,2601 \cdot 10^3,$$



откуда

$$\Delta H_{\text{субл}} = 3,2601 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot 8,314 = 62,422 \text{ кДж/моль.}$$

Для процесса испарения (жидкая фаза) имеем

$$-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{2,303R} = -2,7092 \cdot 10^3,$$

откуда

$$\Delta H_{\text{исп}} = 2,2601 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot 8,314 = 51,873 \text{ кДж/моль.}$$

в) Найдем энтальпию плавления из соотношения (6.22) [1]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп}} = 62,422 - 51,873 = 10,549 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 68. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры для жидкого металлического цинка выражается уравнением

$$\lg p = -\frac{6697}{T} - 1,2 \lg T + 12,247.$$

Вычислите теплоту испарения цинка при температуре плавления 692,7 К.

Решение. Теплоту испарения цинка при 692,7 К рассчитаем по уравнению (6.18) [1], преобразовав его к виду

$$\Delta H_{\text{исп}} = \left(\frac{d \ln p}{dT} \right) RT^2.$$

Дифференцируя уравнение зависимости давления пара жидкого металлического цинка от температуры

$$\ln p = -\frac{6697 \cdot 2,3}{T} - 1,2 \ln T + 12,247 \cdot 2,3,$$

получаем

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{6697 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T}.$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,31 - 1,2 \cdot 8,31 \cdot 692,7 = 126,826 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 126,826 кДж/моль.

Задача 69. Для процесса испарения CH_4 с помощью графика получили $d \lg p = -0,96$, $d(1/T) = 2,22 \cdot 10^{-3}$. Определить теплоту испарения.

Решение. Расчет теплоты испарения метана проводим по (6.18) [1], преобразовав его к виду

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{исп}} &= -2,3R(d \lg p / d(1/T)) = \\ &= 2,3 \cdot 8,31(-0,96) / 2,22 \cdot 10^{-3} = 8270 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: 8270 Дж/моль.

6.4. Расчеты с использованием правила Трутона

Задача 70. По правилу Трутона (6.23) [1] рассчитайте теплоту испарения диэтилового эфира при нормальной температуре кипения $T_{\text{н.т.к}} = 307,9 \text{ К}$.

Решение. $\Delta H_{\text{исп}} = 88,66 \cdot T_{\text{н.т.к}} = 88,66 \cdot 307,9 = 27298 \text{ Дж/моль.}$

Ответ: 2798 Дж/моль.

6.5. Равновесие полиморфных фаз

Задача 71. Вычислите теплоту фазового превращения $\alpha\text{-FeS} \rightarrow \beta\text{-FeS}$ при 298 К. Считайте, что $\Delta C_p = \text{const}$ в интервале температур $T_{\text{пр}} + 298 \text{ К}$. Средние теплоемкости $\alpha\text{-FeS}$ и $\beta\text{-FeS}$ равны 54,85 и 53,845 Дж/моль соответственно; $T_{\text{пр}} = 411 \text{ К}$; энтальпия фазового перехода 4396,35 Дж/моль.

Решение. Согласно уравнению (1.26) [1]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ф.п}} H(298) &= \Delta_{\text{ф.п}} H(T_{\text{пр}}) + \Delta_{\text{ф.п}} \bar{C}_p (298 - T_{\text{пр}}), \\ \Delta_{\text{ф.п}} \bar{C}_p &= \bar{C}_p(\beta - \text{FeS}) - \bar{C}_p(\alpha - \text{FeS}) = 53,845 - 54,85 = \\ &= -1,005 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{ф.п}} H(298) = 4396,35 - 1,01(298 - 411) = 4510,78 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Ответ: 4510,78 Дж/моль.

Задача 72. Рассчитайте давление, при котором графит и алмаз находятся в равновесии при 25 °С. $\Delta_f G^\circ$ алмаза равно 2,900 кДж/моль. Примите плотности графита и алмаза, равными 2,25 и 3,51 г/см³ соответственно и не зависящими от давления.

Решение. Изменение объема при переходе от графита к алмазу равно

$$\Delta V = 12 \left(\frac{1}{3,51} - \frac{1}{2,25} \right) 10^{-6} = -1,91 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При начальном давлении p_1 разность мольных энергий Гиббса ΔG_1 равна 2900 Дж/моль, а при конечном давлении p_2 разность $\Delta G_2 = 0$.

Поскольку согласно (2.65) [1]:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V, \text{ то } \int_1^2 d\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(p_2 - p_1),$$

отсюда

$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{\Delta V} + p_1 = \frac{0 - 2900}{-1,91 \cdot 10^{-6}} + 101325 = \\ &= 1,52 \cdot 10^9 \text{ Па} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ атм.} \end{aligned}$$

Ответ: $1,5 \cdot 10^4$ атм.

6.6. Расчет температуры плавления при различных давлениях

Задача 73. Лёд плавится при $T_1 = 273$ К, если давление $p_1 = 101325$ Па. При этом теплота плавления $\Delta_{\text{пл}} H_m = 6010$ Дж/моль, удельные объемы льда и воды равны 991,1 и 916,6 см³/кг соответственно. Какое давление p_2 нужно приложить, чтобы температура плавления стала $T_2 = 271$ К?

Решение. Переведем мольную теплоту плавления в удельную:

$$\Delta_{\text{пл}} H_{\text{уд}} = 6010/0,018 = 333888 \text{ Дж/кг.}$$

Изменение объема при плавлении льда:

$$\Delta V = V_{\text{ж}} - V_{\text{л}} = 916,6 - 991,1 = -74,5 \text{ см}^3/\text{кг} = -74,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Вычислим значение производной dT/dp из уравнения (6.13) [1]:

$$dT/dp = T_1 \Delta V / \Delta_{\text{пл}} H_{\text{уд}} = 273(-74,5 \cdot 10^{-6}) / 333888 = -6,1 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па};$$

$dT/dp < 0$, при увеличении давления температура плавления льда снижается.

Найдем давление p_2 :

$$\Delta T / \Delta p = -6,1 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па, где } \Delta T = 271 - 273 = -2 \text{ К,}$$

$$\Delta p = (-2) / (-6,1 \cdot 10^{-8}) = 3,28 \cdot 10^7 \text{ Па,}$$

$$p_2 = p_1 + \Delta p = (0,01 + 3,28)10^7 = 3,29 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Ответ: $3,29 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

7. РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКОСТЬ – ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

7.1. Перегонка с водяным паром

Задача 74. Определите расходный коэффициент водяного пара при перегонке нитробензола с водяным паром, если смесь нитробензола и воды при атмосферном давлении кипит при 99°C . При этой температуре давление насыщенного пара нитробензола $36,0 \text{ гПа}$, а давление насыщенного пара воды $976,8 \text{ гПа}$.

Перегонка с водяным паром. Многие вещества при нагревании разлагаются при температурах более низких, чем их температуры кипения. Перегонку таких веществ проводят в вакууме или совместно с жидкостью, с которой они не смешиваются. На практике широко применяется **перегонка с водяным паром** – перегонка совместно с водой практически нерастворимых в ней различных веществ, особенно органических соединений. Этот метод основан на том, что системы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых компонентов (см. 7.1) [1]. При перегонке двух взаимно нерастворимых жидкостей их относительные массовые количества (g_1/g_2) в конденсате определяются давлениями насыщенных паров (p_1° и p_2°) при данной температу-

ре и молекулярными массами (M_1 и M_2). Поскольку в паре, равновесном с двумя взаимно нерастворимыми жидкостями,

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} = \frac{n_1}{n_2},$$

где x_1 и x_2 – мольные доли веществ, а их количества вещества определяются соотношениями $n_1 = g_1/M_1$ и $n_2 = g_2/M_2$, тогда

$$\frac{g_1}{g_2} = \left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} \right) \left(\frac{M_1}{M_2} \right).$$

В приведенных формулах индекс 1 относится к воде. Соотношение g_1/g_2 характеризует количество водяного пара, необходимое для перегонки единицы массы перегоняемого вещества, и называется **расходным коэффициентом водяного пара**. Этот коэффициент тем меньше, чем выше давление насыщенного пара перегоняемого вещества и чем больше его молекулярная масса.

Перегонку с водяным паром можно проводить и под вакуумом, если необходимо снизить температуру перегонки для предохранения жидкости от разложения.

Решение. Для определения расходного коэффициента водяного пара имеем:

$$\frac{g_1}{g_2} = \left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} \right) \left(\frac{M_1}{M_2} \right) = \frac{976,8}{36,0} \frac{18}{123} = 4 \text{ кг}.$$

Ответ: 4 кг.

7.2. Расчеты с использованием закона Рауля и Дальтона

Задача 75. Давление насыщенного пара бромбензола (1) и хлорбензола (2) при 132,3 °С соответственно равно 533 и 1016 гПа. Эти компоненты взаимно растворимы и образуют идеальную смесь. Определите: 1) состав смеси, кипящей при 132,3 °С под давлением 1013 гПа; 2) отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола в парах над смесью, содержащей: а) 1 % (мол.) C_6H_5Cl и б) 1 % (мол.) C_6H_5Br ; 3) направление изменения состава смеси при изотермной перегонке.

Решение

1. Определяем состав смеси, кипящей при $132,3^{\circ}\text{C}$ и давлении 1013 гПа , для этого воспользуемся соотношением (4.5) [1] для идеального бинарного раствора:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^{\circ}x_1 + p_2^{\circ}x_2 = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ})x_2,$$

где p_i – давление насыщенного пара компонента над раствором; p_i° – давление насыщенного пара над чистым компонентом; x_i – мольная доля i -го компонента в растворе. Преобразуем формулу относительно x_2 :

$$x_2 = \frac{p - p_1^{\circ}}{p_2^{\circ} - p_1^{\circ}} = \frac{1013 - 533}{1016 - 533} = 0,994 \text{ или } 99,4 \% (\text{мол.}),$$

тогда

$$x_1 = 100 - 99,4 = 0,6 \text{ \%}.$$

2. Находим отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола для 1% (мол.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Парциальное давление каждого из компонентов определяем согласно закону Рауля по формуле (4.3) [1]:

$$p_1 = p_1^{\circ}x_1 = 533 \cdot 0,99 = 527,7 \text{ гПа};$$

$$p_2 = p_2^{\circ}x_2 = 1016 \cdot 0,01 = 10,16 \text{ гПа}.$$

Парциальное давление компонента также можем найти по соотношению

$$p_i = px'_i,$$

где p_i – давление насыщенного пара компонента над раствором (парциальное давление); p – общее давление насыщенного пара над идеальным раствором смеси; x'_i – мольная доля i -го компонента в паре. Тогда по закону Дальтона для отношения числа молей в парах имеем:

$$\frac{n'_1}{n'_2} = \frac{x'_1}{x'_2} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Для нашего случая получаем

$$\frac{n'_2}{n'_1} = \frac{10,16}{527,7} = 0,019.$$

Определяем отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола для 1 % (мол.) C_6H_5Br :

$$p_1 = p_1^\circ x_1 = 533 \cdot 0,01 = 5,33 \text{ гПа};$$

$$p_2 = p_2^\circ x_2 = 1016 \cdot 0,99 = 1006 \text{ гПа}.$$

$$\frac{n'_2}{n'_1} = \frac{1006}{5,32} = 188,6.$$

3. Направление изменения состава смеси при изотермной перегонке определяем также по написанным выше соотношениям:

$$\frac{n'_2}{n'_1} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_2^\circ x_2}{p_1^\circ x_1} = \frac{1016 x_2}{533 x_1} = 1,906 \frac{x_2}{x_1},$$

т.е. соотношение числа молей C_6H_5Cl к числу молей C_6H_5Br n'_2 / n'_1 в парах в 1,906 раз больше, чем отношение x_2 / x_1 в растворе. Поэтому в процессе перегонки состав жидкости будет обогащаться бромбензолом.

7.3. Построение диаграммы кипения смеси идеальных растворов

Задача 76. При температуре 100 °С давления насыщенных паров $SnCl_4$ 662 гПа и CCl_4 1932 гПа. При давлении 1013 гПа температура кипения $SnCl_4$ 114 °С и CCl_4 77 °С. Жидкая смесь $SnCl_4$ (1) – CCl_4 (2) подчиняется законам идеальных растворов.

Постройте: **1)** график в координатах давление пара (p, p_1, p_2) – состав жидкой смеси при 100 °С; **2)** график в координатах температура кипения – состав жидкой смеси и пара при 1013 гПа. Рассчитайте состав точек C и D , представленных на рис. 1, б. Определите температу-

ру кипения жидкой смеси 20 % (мол.) CCl_4 и состав равновесного с ней пара; состав жидкой смеси, закипающей при 85°C , и состав равновесного с ней пара; массу равновесных жидкости и пара, если 10 моль исходной жидкой смеси состава 80 % (мол.) CCl_4 кипит при 85°C (рис. 1, б).

Решение

1. Для построения графика в координатах давление пара – состав жидкой смеси при 100°C (рис. 1, а) откладываем на осях ординат $p_1^0 = 662$ гПа при 0,00 % (мол.) CCl_4 (точка А) и $p_2^0 = 1933$ гПа при 100 % (мол.) CCl_4 (точка В). Зависимость парциальных давлений обоих компонентов и общего давления пара от состава смеси в случае идеальных растворов изобразим на графике $(p, p_1, p_2) = f(x_2)$ прямыми линиями, соответствующими уравнениям законов Рауля (4.3) и Дальтона (4.5) [1].

2. Для построения графика в координатах температура кипения – состав жидкой смеси при 1013 гПа (рис. 1, б) откладываем на осях ординат $t_{\text{кип}}(1) = 114^\circ\text{C}$ при 0 % (мол.) CCl_4 (точка А) и $t_{\text{кип}}(2) = 77^\circ\text{C}$ при 100% (мол.) CCl_4 (точка В).

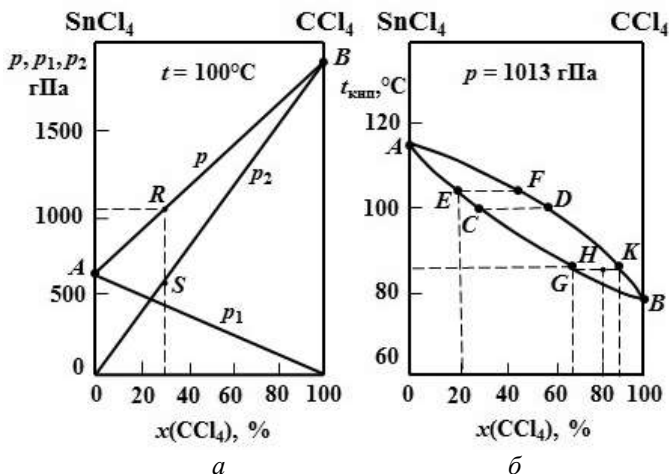


Рис. 1. Зависимость общего давления и парциальных давлений компонентов (а) и температуры кипения смеси от состава (б) системы SnCl_4 – CCl_4

Состав жидкой смеси, кипящей при 100 °С и 1013 гПа (точка *C*), определяем по рис. 1, *а*. Как видно, при 100 °С смесь около 28 % (мол.) CCl_4 имеет общее давление пара 1013 гПа (точка *R*, рис. 1, *а*).

Состав пара (точка *D*, рис. 1, *б*), равновесного с жидкой смесью $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$, кипящей при 100 °С, также находим по рис. 1, *а*. Как видно, парциальное давление CCl_4 в жидкой смеси, содержащей 28 % (мол.) CCl_4 , равно 533 гПа (точка *S*, рис. 1, *а*).

Искомый состав пара (мольную долю CCl_4 в паре) рассчитываем по закону Дальтона:

$$p_2 = px'_2,$$

тогда

$$x'_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{533}{1013} = 0,53, \text{ или } 53 \% \text{ (мол.) } \text{CCl}_4$$

Откладываем точки *C* (100 °С, 28 % (мол.) CCl_4) и *D* (100 °С, 53 % (мол.) CCl_4) на графике (рис. 1, *б*). По точкам *ABC* проводим кривую температура кипения – состав жидкой смеси (линия жидкости); по точкам *ADB* кривую температура кипения – состав равновесного пара (линия пара).

3. Состав точки *C* (мольную долю CCl_4 в кипящей жидкости) (рис. 1, *б*) точно рассчитываем по уравнению (4.5) [1]:

$$x_2 = \frac{p - p_1^\circ}{p_2^\circ - p_1^\circ} = \frac{1013 - 662}{1932 - 662} = 0,276, \text{ или } 27,6 \% \text{ (мол.) } \text{CCl}_4.$$

Парциальное давление p_2 для CCl_4 при его содержании в жидкости равном 27,6 % (мол.) рассчитываем по закону Рауля (4.3) [1]:

$$p_2 = p_2^\circ x_2 = 1932 \cdot 0,276 = 533,2 \text{ гПа}.$$

Состав точки *D* (рис. 1, *б*) мы уже рассчитали выше по закону Дальтона.

4. Из графика (рис. 1, *б*) находим, что смесь 20 % (мол.) CCl_4 кипит около 104 °С (точка *E*) и состав равновесного с ней пара – около 45 % (мол.) CCl_4 (точка *F*).

5. Из графика (рис. 1, *б*) находим, что при 85 °С кипит жидкая смесь, содержащая ~66 % (мол.) CCl_4 (точка *G*), а равновесный с ней пар содержит ~86 % (мол.) CCl_4 (точка *K*).

6. Определяем число молей пара и жидкости, которые находятся в равновесии при 85 °С (при условии, что состав системы в количестве 10 моль характеризуется фигуративной точкой H), по правилу рычага отношение числа молей пара к числу молей жидкости по точкам G , H и K согласно (7.2) [1] равно:

$$\frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{\overline{GH}}{\overline{HK}} = \frac{80 - 66}{86 - 80} = \frac{14}{6} = 2,3.$$

Учитывая, что $n_{\text{п}} + n_{\text{ж}} = 10$ моль, решаем далее систему из двух уравнений и находим, что $n_{\text{п}} = 7,0$ моль, а $n_{\text{ж}} = 3,0$ моль. Находим массу равновесных жидкости и пара по соотношениям:

$$m_{\text{п}} = n_{\text{п}} M_{\text{п}}, \quad m_{\text{ж}} = n_{\text{ж}} M_{\text{ж}},$$

$$M_{\text{п}} = x'_1 M_1 + x'_2 M_2, \quad M_{\text{ж}} = x_1 M_1 + x_2 M_2,$$

где x'_1, x'_2 – мольные доли компонентов в паре; x_1, x_2 – мольные доли компонентов в жидкой фазе; M_1, M_2 – молярные массы компонентов, соответственно SnCl_4 (261 г/моль) и CCl_4 (154 г/моль). Тогда, подставив известные значения, получаем:

$$m_{\text{п}} = 7,0(0,14 \cdot 261 + 0,86 \cdot 154) = 1182,86 \text{ г};$$

$$m_{\text{ж}} = 3,0(0,34 \cdot 261 + 0,66 \cdot 154) = 571,14 \text{ г}.$$

Сделаем проверку. 10 моль системы, содержащей 80 % (мол.) CCl_4 , имеет массу

$$m_{\text{системы}} = 10,0(0,20 \cdot 261 + 0,80 \cdot 154) = 1754,0 \text{ г},$$

также $m_{\text{системы}} = m_{\text{п}} + m_{\text{ж}} = 1182,86 + 571,14 = 1754,0 \text{ г}.$

Как видим, расчет проведен верно.

7.4. Диаграммы кипения растворов, образующих азеотропные смеси

Задача 77. По диаграмме состояния компонентов A и B (рис. 2) определите:

- 1) к какому типу относится данная система;
- 2) что представляет собой система состава 80 % (масс.) A и 20 % (масс.) B при температуре 30 °С, какими степенями свободы она обладает;

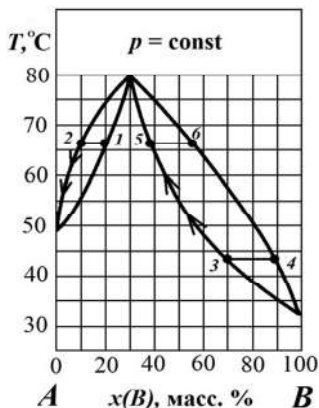


Рис. 2. Диаграмма кипения системы $A-B$

- 3) при какой температуре начинается кипение системы указанного состава; каким компонентом будет обогащаться пар, образующийся при ее кипении;

- 4) как будет изменяться состав жидкой фазы при дальнейшем нагревании;

- 5) как называют смесь состава 70 % (масс.) A и 30 % (масс.) B , какими свойствами она обладает; определите число степеней свободы в этой точке;

- 6) на какие составляющие можно разделить исходную систему ректификацией;

- 7) суммарный состав дистиллята, полученного при перегонке смеси, состоящей из 70 % (масс.) B и 30 % (масс.) A , если в результате перегонки температура кипения смеси повысилась на 25 °С.

Решение

1. Изображенная на рис. 2 диаграмма характерна для неограниченно смешивающихся жидкостей.

2. Система состава 80 % (масс.) A и 20 % (масс.) B при 30 °С представляет собой гомогенную жидкость (раствор). Так как диаграмма кипения смеси строится при постоянном давлении, то правило фаз Гиббса (6.5) [1] преобразуется к виду

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

В нашем случае $C = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. произвольно можно задавать температуру и состав без изменения фазового равновесия.

3. Кипение системы начнется при 66 °С (точка 1). Пар будет обогащаться компонентом A . Состав пара: 90 % (масс.) A и 10 % (масс.) B (точка 2).

4. Жидкая фаза будет обогащаться компонентом B , и ее температура кипения будет непрерывно расти.

5. Смесь состава 70 % (масс.) A и 30 % (масс.) B называют **azeотропной** (или нераздельнокипящей). Такая смесь имеет экстремальную температуру кипения (в данном примере – максимальную). При кипении этой смеси образуется пар такого же состава, как и состав жидкой фазы. Поэтому азеотропную смесь нельзя разделить на чистые компоненты ректификацией при постоянном давлении. Азеотропные смеси – условно инвариантные системы (число степеней свободы в точке равно 0). Поскольку при их испарении получается пар того же состава, что и исходная жидкая смесь (как в однокомпонентных системах), то условно принимается, что число компонентов в азеотропной точке $K = 1$, при кипении $\Phi = 2$, тогда $C = 1 - 2 + 1 = 0$.

6. Так как исходная система состава 80 % (масс.) A и 20 % (масс.) B по сравнению с азеотропной точкой обогащена компонентом A , то при ректификации этой смеси пар (или дистиллят) обогащается компонентом A (так как температура кипения компонентов ниже, чем у азеотропной смеси), а жидкость (кубовый остаток) компонентом B . По мере кипения и достижения системой азеотропного состава далее он будет также переходить в пар. Таким образом, рассматриваемую нами систему можно разделить на чистый компонент A , который будет находиться в дистилляте, и азеотропную смесь (70 % (масс.) A и 30 % (масс.) B), остающуюся в кубовом остатке.

7. Обозначим состав системы 70 % (масс.) B и 30 % (масс.) A точкой 3. Найдем состав паровой фазы, образующейся в момент закипания этого раствора. Для этого через точку 3 проведем изотерму и найдем, что равновесная паровая фаза содержит 88 % B и 12 % A (точка 4).

По мере перегонки жидкая фаза будет обогащаться компонентом A , а ее температура кипения повышаться по линии жидкости (указано стрелками от точки 3 до точки 5). В точке 5 температура кипения жидкости будет выше температуры кипения исходного раствора на 25 °С. Далее точно так же найдем состав паровой фазы, соответствующий новой температуре кипения: 56 % (масс.) компонента B и 44 % (масс.) компонента A (точка 6). Суммарный состав дистиллята будет соответствовать среднему значению:

$$\text{содержание компонента } A = \frac{12 + 44}{2} = 28 \%;$$

$$\text{содержание компонента } B = \frac{88 + 56}{2} = 72 \%.$$

Задача 78. Исходя из диаграммы кипения системы ацетон – сероуглерод (рис. 3), определите:

1) составы равновесных фаз, соответствующих фигуративным точкам O и Q ;

2) какой компонент и в каком количестве можно выделить из системы, содержащей 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода;

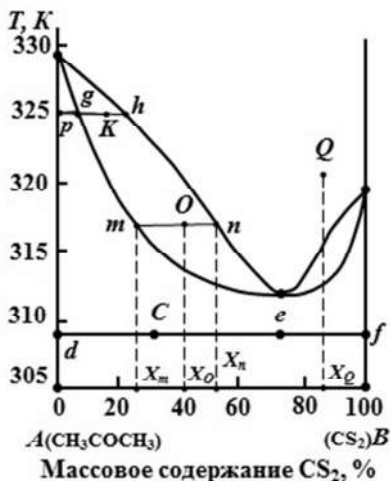
3) какой компонент и в каком количестве надо добавить к системе, содержащей 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода, чтобы перевести её в азеотропную смесь;

4) какой компонент и в каком количестве надо добавить при 325 К к 2 кг смеси, содержащей 15 % сероуглерода, чтобы система стала гомогенной;

5) массу сероуглерода (кг) в жидкой и парообразной фазах, если 5 кг смеси, содержащей 40 % сероуглерода, нагреть до 317 К.

Решение

1. На диаграмме состояния состав всей системы в целом и составы равновесных фаз изображаются точками, лежащими на линии состава. Например, для определения состава гомогенной системы (фигуративная точка Q) необходимо из



точки Q опустить перпендикуляр на линию состава (точка X_Q). Отрезок AX_Q определяет массовый процент компонента B в рассматриваемой системе, отрезок BX_Q – массовый процент компонента A . Если система гетерогенная (фигуративная точка O), то ее состав при $T = 317$ К изображается точкой X_O . Эта система состоит из жидкой и парообразной фаз. Чтобы указать составы равновесных фаз, надо через точку O провести изотерму до пересечения с линиями жидкости и пара и из точек пересечения (фигуративные точки m и n) опустить перпендикуляры на линию состава. Точка X_m характеризует состав жидкой фазы, точка X_n – состав пара.

Рис. 3. Диаграмма кипения системы ацетон – сероуглерод при $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па

2. Поскольку общая масса системы равна 100 кг, то в начальном состоянии система содержит 70 % (масс.) ацетона и 30 % (масс.) сероуглерода. На диаграмме кипения (рис. 3) начальное состояние системы изображается фигуративной точкой *C*. Такую систему методом фракционной перегонки можно разделить на чистый компонент *A* (ацетон останется в кубовом остатке) и азеотропную смесь (она пойдет в дистиллят, так как у нее температура кипения ниже, чем у чистых компонентов смеси). Азеотропная смесь содержит 28,5 % (масс.) ацетона и 71,5 % (масс.) сероуглерода. Конечное состояние системы изображается на диаграмме кипения фигуративными точками *d* (чистый ацетон) и *e* (азеотропная смесь).

а) *Расчет по правилу рычага.* Обозначим массу выделенного ацетона через *x* кг. Тогда масса азеотропной смеси будет (100 – *x*) кг. По правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{ацетона}}}{m_{\text{азеотропа}}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{Cd}} = \frac{70 - 28,5}{100 - 70} = \frac{41,5}{30},$$

если проценты взяты по компоненту *A*, если взять проценты по компоненту *B*, то

$$\frac{m_{\text{ацетона}}}{m_{\text{азеотропа}}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{Cd}} = \frac{71,5 - 30}{30 - 0} = \frac{41,5}{30},$$

отсюда $m_{\text{ацетона}} = x = 58,04$ кг.

б) *Расчет по методу неизменного компонента.* Исходная система содержит 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода. При разделении этой системы методом фракционной перегонки весь сероуглерод перейдет в азеотропную смесь. Масса сероуглерода останется неизменной, но в азеотропной смеси 30 кг сероуглерода будут соответствовать 71,5 % CS₂. Общая масса азеотропной смеси равна

$$m_{\text{азеотропа}} = \frac{30 \cdot 100}{71,5} = 41,96 \text{ кг.}$$

Следовательно, из 100 кг исходной системы можно выделить ацетон массой

$$m_{\text{ацетона}} = x = 100 - 41,96 = 58,04 \text{ кг.}$$

3. На диаграмме кипения (рис. 3) начальное состояние системы изображено фигуративной точкой C , конечное состояние – точкой e . Чтобы систему из начального состояния перевести в конечное, надо добавить компонент B в количестве, которое можно найти по правилу рычага или по методу неизменного компонента.

а) *Расчет по правилу рычага.* Обозначим массу добавляемого компонента B (сероуглерода) через x кг, масса исходной системы 100 кг. По правилу рычага (возьмем проценты по компоненту B):

$$\frac{m_{\text{сероуглерода}}}{m_{\text{системы}}} = \frac{x}{100} = \frac{\overline{Ce}}{ef} = \frac{71,5 - 30}{100 - 71,5} = \frac{41,5}{28,5},$$

отсюда $m_{\text{сероуглерода}} = x = 145,61$ кг.

б) *Расчет по методу неизменного компонента.* При переводе исходной системы в азеотропную смесь масса ацетона остается неизменной. В азеотропной смеси 70 кг ацетона составляют 28,5 %. Общая масса азеотропной смеси равна

$$m_{\text{азеотропа}} = \frac{70 \cdot 100}{28,5} = 245,61 \text{ кг.}$$

Так как масса исходной системы составляет 100 кг, то масса добавляемого сероуглерода будет равна $m_{\text{сероуглерода}} = x = 245,61 - 100 = 145,61$ кг.

4. Исходная система (фигуративная точка K , рис. 3) состоит из жидкости (фигуративная точка g) и пара (фигуративная точка h). При заданной температуре система станет гомогенной при переходе в состояние, изображенное фигуративной точкой g , или при переходе в состояние, изображенное фигуративной точкой h . Следовательно, данная задача имеет два решения.

При переходе системы из начального состояния в конечное, определяемое точкой g , к системе необходимо добавить компонент A (ацетон), а при переходе в конечное состояние, определяемое точкой h , компонент B (сероуглерод).

Обозначим массу добавляемого ацетона через x кг.

а) Расчет по правилу рычага.

$$\frac{x}{2} = \frac{\overline{gK}}{gP} = \frac{15-5}{5-0} = 2, \quad x = 4 \text{ кг.}$$

Чтобы исходная система стала гомогенной, к 2 кг смеси надо добавить 4 кг ацетона.

б) Расчет по методу неизменного компонента. При переходе системы из начального состояния в конечное (фигуративная точка g) количество сероуглерода остается неизменным. Так как исходная смесь содержит 15 % (масс.) сероуглерода, то из 2 кг смеси на долю сероуглерода приходится 0,3 кг, которые в конечном состоянии (фигуративная точка g) составят 5 %. Общая масса системы в конечном состоянии равна

$$m_{\text{системы}} = \frac{0,3 \cdot 100}{5} = 6 \text{ кг.}$$

Следовательно, к 2 кг исходной смеси нужно добавить $6 - 2 = 4$ кг ацетона.

Аналогично находим значения для точки h .

5. При 317 К исходная система (фигуративная точка O , рис. 3) состоит из жидкости (фигуративная точка m) и пара (фигуративная точка n). Обозначим массу жидкости через x кг, массу пара – $(5 - x)$ кг. По правилу рычага (проценты взяты по компоненту B):

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{п}}} = \frac{\overline{On}}{\overline{Om}} = \frac{x}{5-x} = \frac{51-40}{40-23} = \frac{11}{17}.$$

Отсюда масса жидкости $x = 1,96$ кг, масса пара $(5 - 1,96) = 3,04$ кг. Жидкость содержит сероуглерода 23 % (масс.), а его содержание в паре – 51 % (масс.). Масса сероуглерода в жидкости равна $1,96 \cdot 0,23 = 0,45$ кг, а в паре $3,04 \cdot 0,51 = 1,55$ кг.

8. РАВНОВЕСИЕ «ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

8.1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неограниченных твердых растворов

Задача 79. По кривым охлаждения системы золото – платина (рис. 4, а) для систем заданных составов постройте диаграмму состав – свойство (диаграмму плавкости); по диаграмме плавкости Au – Pt определите:

- 1) при какой температуре начнет отвердевать расплав с массовой долей Pt, равной 75 %;
- 2) при какой температуре расплав затвердеет полностью;
- 3) состав первых выпавших в твердую фазу кристаллов;
- 4) массу золота и платины в твердом и жидком состояниях при охлаждении 3 кг системы с массовой долей Pt 75 % до 1833 К;

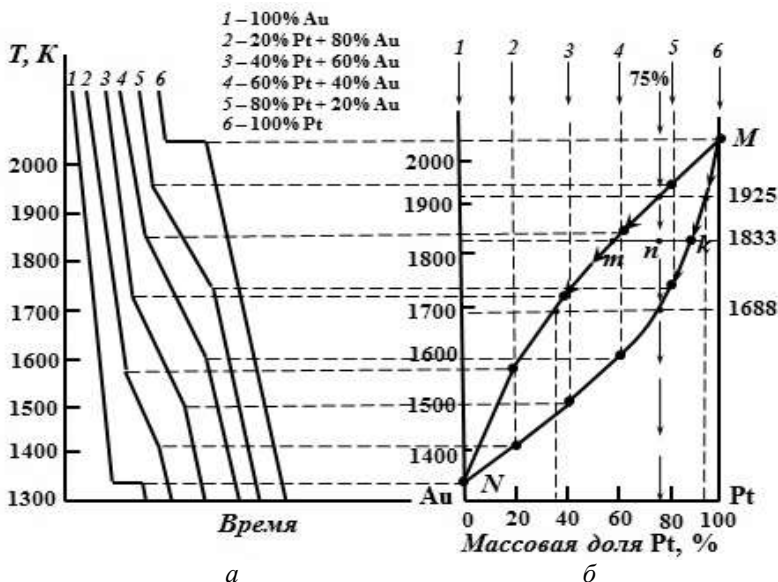


Рис. 4. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы золото – платина

5) состав последней капли расплава;

6) теплоту плавления платины.

Решение

Построение диаграммы плавкости Au – Pt. На основании кривых охлаждения (рис. 4, а) строим диаграмму плавкости (рис. 4, б).

Кривая 1 соответствует охлаждению чистого золота. При 1337 К на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка, которая соответствует температуре плавления золота. Чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре. Используем правило фаз Гиббса. Диаграммы плавкости, как и диаграммы кипения, строятся при постоянном давлении, поэтому правило фаз в применении к ним имеет вид $C = K - \Phi + 1$. Для рассматриваемого случая (чистое золото) $K = 1$, $\Phi = 2$ (твердое вещество и его расплав), $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Система инвариантна.

Кривая 2 соответствует охлаждению системы, содержащей 20 % (масс.) Pt. При 1567 К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что происходит процесс, сопровождающийся выделением теплоты. Таким процессом является кристаллизация твердого раствора. При кристаллизации теплота выделяется, что и снижает скорость охлаждения системы. На этой же кривой при 1405 К наблюдается вновь увеличение скорости охлаждения. При этой же температуре закончилась кристаллизация твердого раствора, и дальнейшее охлаждение системы не сопровождается выделением теплоты. Происходит охлаждение твердого раствора. На оси ординат, соответствующей составу 20 % (масс.) Pt, откладываем температуру начала и конца кристаллизации 1567 и 1405 К. Аналогично находим точки начала и конца кристаллизации расплавов с концентрациями 40, 60 и 80 % (масс.) Pt.

Соединив все точки начала кристаллизации, получим **кривую ликвидуса**; соединив точки конца кристаллизации, получим **кривую солидуса**. Обе кривые сходятся в точках кристаллизации чистых компонентов Pt и Ag. В итоге мы построили диаграмму плавкости бинарной системы, в которой компоненты неограниченно растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии, такие системы также называют **изоморфными**.

Таким образом, выше **кривой ликвидуса** (NmM) все системы находятся в жидком состоянии: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Можно менять и состав, и температуру в ограниченных пределах, и при этом не будут меняться ни число, ни вид фаз.

Ниже кривой солидуса (NkM) все системы находятся в состоянии твердого раствора, состав которого может меняться непрерывно: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$.

Между кривыми NmM и NkM все системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы – твердый раствор, состав которого определяется по кривой NkM , и расплав, состав которого определяется по кривой NmM . $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моновариантна. Можно менять состав.

1, 2. Проведем вертикальную линию (показана стрелками на рис. 4, б), соответствующую процессу кристаллизации расплава состава 75 % (масс.) Pt. Точка ее пересечения с кривой ликвидуса (NmM) дает температуру начала кристаллизации системы при 1925 К, а точка пересечения с кривой солидуса (NkM) – температуру конца кристаллизации при 1688 К.

3. Составы сосуществующих фаз определим по точкам пересечения изотермы (1925 К, начала кристаллизации системы 75 % (масс.) Pt) с кривыми NmM и NkM . Перпендикуляр, опущенный на ось состава из точки пересечения с кривой ликвидуса (NmM), показывает состав жидкой фазы, а из точки пересечения изотермы с кривой солидуса (NkM) – состав твердой фазы. Тогда состав первого кристалла будет 93 % (масс.) Pt.

4. При 1833 К в равновесии находятся твердый раствор и расплав. Состав расплава определяется точкой m (57 % Pt), а твердого раствора – точкой k (88 % Pt), валовый состав системы соответствует точке n (75 % Pt). Если общая масса системы 3 кг, то массу твердого раствора обозначим x кг, тогда масса жидкого расплава равна $(3 - x)$ кг. Согласно правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{тв.раствора}}}{m_{\text{расплава}}} = \frac{\overline{nm}}{nk} = \frac{x}{3 - x} = \frac{75 - 57}{88 - 75} = 0,14; \text{ откуда } x = 1,75 \text{ кг.}$$

Масса твердого раствора 1,75 кг, масса жидкого расплава 1,25 кг.
В твердом растворе: $m(\text{Pt}) = 1,75 \cdot 0,88 = 1,535$ кг;

$$m(\text{Au}) = 1,75 \cdot 0,12 = 0,215 \text{ кг.}$$

В расплаве: $m(\text{Pt}) = 1,25 \cdot 0,57 = 0,712$ кг;

$$m(\text{Au}) = 1,25 \cdot 0,43 = 0,538 \text{ кг.}$$

Для проверки полученных значений сложим массы Pt и Ag:

$$m(\text{Pt}) = 0,215 + 0,538 = 0,753 \text{ кг};$$

$$m(\text{Au}) = 1,538 + 0,712 = 2,247 \text{ кг}.$$

Всего: 3,000 кг.

$$\omega(\text{Pt}) = \frac{2,247}{3,000} = 0,75, \text{ или } 75 \%; \quad \omega(\text{Au}) = \frac{0,753}{3,000} = 0,25, \text{ или } 25 \%.$$

5. Состав последней капли расплава найдем по пересечению изотермы конца кристаллизации (1688 К) с кривой NmM . Последняя капля расплава будет содержать 35 % (масс.) Pt.

6. Для расчета теплоты плавления платины воспользуемся уравнением Шредера для предельно разбавленных растворов (8.4) [1]:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_1 \Delta T}{RT_{\text{пл},1}^2 (1 - K_2)}, \text{ откуда } \Delta_{\text{пл}} H_1 = \frac{x_2^{\text{ж}} \cdot RT_{\text{пл},1}^2 (1 - K_2)}{\Delta T}.$$

Индекс 1 относится к растворителю, в нашем случае к Pt, а индекс 2 – к растворенному веществу Au. Рассматриваем систему, содержащую 25 % (масс.) Au. Данная система начинает кристаллизаться при 1925 К, тогда понижение температуры кристаллизации по сравнению с чистой платиной (2054 К) равно

$$\Delta T = T_{\text{пл},1} - T = 2054 - 1925 = 129 \text{ К}.$$

$K_2 = x_2^{\text{ТВ}} / x_2^{\text{ж}}$; $x_2^{\text{ТВ}}$ – концентрация растворенного вещества в твердом растворе; $x_2^{\text{ж}}$ – концентрация растворенного вещества в жидком растворе (расплаве).

Определяем мольные доли золота в твердом растворе и расплаве:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{25/197}{(25/197) + (75/195)} = 0,248;$$

$$x_2^{\text{ТВ}} = \frac{8/197}{(8/197) + (92/195)} = 0,079;$$

$$K_2 = x_2^{\text{TB}} / x_2^{\text{ж}} = \frac{0,079}{0,248} = 0,319;$$

$$\Delta_{\text{пл}} H_{\text{рт}} = \frac{0,248 \cdot 8,31 \cdot 2054^2 (1 - 0,319)}{129} = 45,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Полученная величина приближенная, так как раствор взят не предельно разбавленным.

8.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, не образующей твердые растворы

Задача 80. На основании кривых охлаждения системы алюминий – кремний (рис. 5, а) для систем заданных составов постройте диаграмму плавкости. По диаграмме плавкости Al – Si определите:

1) при какой температуре начнется кристаллизация системы, содержащей 60 % (масс.) кремния;

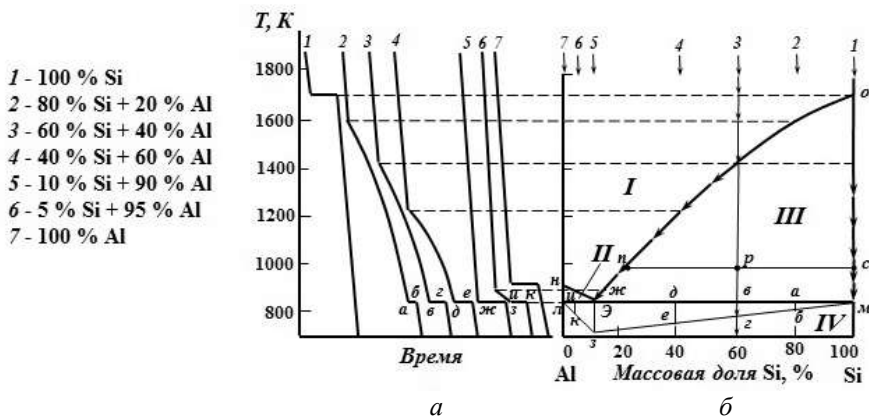


Рис. 5. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы алюминий – кремний

2) какое вещество будет кристаллизироваться из расплава, содержащего 60 % (масс.) кремния;

3) какое количество твердой фазы будет при 1000 К, если общая масса системы, содержащей 60 % (масс.) кремния, равна 2 кг;

- 4) при какой температуре закончится кристаллизация системы;
- 5) состав последней капли жидкого расплава;
- 6) теплоту плавления кремния.

Решение

Построение диаграммы плавкости $Al - Si$. На основании кривых охлаждения (рис. 5, *a*) строим диаграмму плавкости в координатах состав – температура плавления (рис. 5, *б*). При охлаждении чистого кремния (кривая охлаждения 1) наблюдается температурная остановка при 1693 К, которая связана с выделением скрытой теплоты кристаллизации кремния при его температуре плавления. Эту температуру откладываем на оси ординат (рис. 5, *б*), отвечающей чистому кремнию.

На кривой охлаждения системы, содержащей 80 % (масс.) кремния (кривая 2), при 1593 К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. При этой температуре из расплава начинает кристаллизоваться чистый кремний: растворимость компонентов в твердом состоянии равна нулю (скорее, она не равна нулю, но пренебрежимо мала), такие системы также называют **неизоморфными**. При выделении в твердую фазу кремния жидкая фаза обогащается алюминием, что приводит к снижению температуры плавления системы. На кривой охлаждения 2 наблюдается температурная остановка при 845 К (горизонтальная площадка *аб*). При данной температуре вся система переходит в твердое состояние. Температурная остановка связана с тем, что из расплава кристаллизуется алюминий и кремний одновременно. Составы жидкой и твердой фаз при этом не изменяются. По этой причине остаются неизменными температуры плавления и кристаллизации. Аналогичен ход кривых охлаждения 3 и 4.

При охлаждении системы, содержащей 40 % (масс.) кремния (кривая 4), изменение скорости охлаждения наблюдается уже при 1219 К, а горизонтальная площадка наблюдается при той же температуре, что и при охлаждении расплавов, содержащих 80 и 60 % (масс.) кремния, при 845 К. При 1219 К начинается кристаллизация кремния из расплава, расплав обогащается алюминием, температура кристаллизации снижается. Остановка температуры при 845 К связана с кристаллизацией **эвтектики** (смеси компонентов, имеющей наименьшую температуру плавления). Длина горизонтального участка на кривой охлаждения пропорциональна теплоте, выделяющейся при кристаллизации эвтектики. Так как состав эвтектики постоянный, то длина горизонтальной площадки пропорциональна массе кристалли-

зующейся эвтектики. Если проводить охлаждение одной и той же массы расплава различных составов, то масса эвтектики будет различна, что и проявляется в разной длине горизонтального участка на кривых охлаждения.

Если охлаждать систему, содержащую 10 % (масс.) кремния (кривая 5), то изменения скорости охлаждения на кривой не происходит, а наблюдается лишь температурная остановка при 845 К. Следовательно, состав, содержащий 10 % кремния и 90 % алюминия, эвтектический. Длина горизонтальной площадки на кривой охлаждения 5 максимальная. При охлаждении чистого алюминия наблюдается температурная остановка при 932 К, соответствующая температуре плавления алюминия (кривая 7).

Продолжая построение диаграммы плавкости по всем кривым охлаждения, соединив все точки начала кристаллизации, получим две кривые $nЭ$ и $oЭ$ – **линии ликвидуса**, кристаллизация бинарных систем различных составов заканчивается при одной и той же температуре, соответствующей горизонтальной прямой $лм$, – **линии солидуса**. Три линии пересекаются в эвтектической точке Э. В этой точке расплав насыщен как кремнием, так и алюминием и отличается от состава каждой из равновесных с ним твердых фаз. В точке Э система условно инвариантна: $K = 2$, $\Phi = 3$ (расплав, кристаллы алюминия и кремния), $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Выше кривых $nЭ$ и $oЭ$ в области I все системы гомогенные – одна жидкая фаза: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$. В области II системы гетерогенные, в равновесии находятся кристаллы алюминия и расплав, состав которого определяется по кривой $nЭ$. В области III все системы также гетерогенные: в равновесии находятся кристаллы кремния и расплав, состав которого определяется по кривой $oЭ$. Для систем в областях II и III: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. В области IV все системы находятся в твердом состоянии, системы гетерогенные, две твердые фазы – кристаллы алюминия и кремния: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$.

Так как на кривых охлаждения длина горизонтальной площадки, соответствующей кристаллизации эвтектики, пропорциональна количеству эвтектики, то это можно использовать для определения концентрации компонентов в эвтектической точке. Для этого строится **треугольник Таммана**. Длины горизонтальных площадок ab , $вг$, $де$, $жз$ и $ик$ (рис. 5, а) откладывают вертикально вниз от изотермы эвтектики в точках, отвечающих составам систем (рис. 5, б), и пересечение линий, проведенных через точки $м$, $б$, $г$, $е$, $з$ и $к$, $л$, дает состав эвтектики.

1, 2. Процесс охлаждения системы, состав которой 60 % (масс.) кремния, показан на диаграмме плавкости стрелками (кривая охлаждения 3). Кристаллизация системы начинается при 1408 К. В твердую фазу переходит кремний, расплав при этом обогащается алюминием.

3. При охлаждении системы до 1000 К некоторое количество кремния выделилось в виде кристаллов. Для определения содержания жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, применяем правило рычага. Состав расплава определяется точкой n (24 % Si), состав твердой фазы – точкой c (100 % Si), валовый состав системы соответствует точке p (60 % Si). Если общая масса системы 2 кг, то массу твердого кремния обозначим x кг, тогда масса жидкого расплава равна $(2 - x)$ кг. Согласно правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{Si}}}{m_{\text{расплава}}} = \frac{\overline{np}}{pc} = \frac{x}{2 - x} = \frac{60 - 24}{100 - 60} = 0,9.$$

Откуда масса кристаллов кремния $x = 0,95$ кг, масса жидкого расплава 1,05 кг, состав которого 24 % (масс.) кремния.

4, 5. Кристаллизация системы, содержащей 60 % (масс.) кремния, закончится при температуре эвтектики 845 К. Состав последней капли расплава соответствует эвтектическому, 10% (масс.) кремния.

6. Для расчета теплоты плавления кремния воспользуемся формулой

$$\Delta_{\text{пл}} H_1 = \frac{x_2^{\text{ж}} R T_{\text{пл}, 1}^2 (1 - K_2)}{\Delta T}.$$

Индекс 1 относится к кремнию, а индекс 2 – к растворенному веществу алюминию. Рассматриваем систему, содержащую 20 % (масс.) Al (кривая охлаждения 2). Данная система начинает кристаллизоваться при 1593 К, тогда понижение температуры кристаллизации по сравнению с чистым кремнием (1693 К) равно

$$\Delta T = T_{\text{пл}, 1} - T = 1693 - 1593 = 100 \text{ К}.$$

Поскольку рассматриваемая система неизоморфная, состав твердой фазы представлен только кристаллами кремния, то $x_2^{\text{TB}} = 0$ и $K_2 = x_2^{\text{TB}} / x_2^{\text{ж}} = 0$.

Определяем мольную долю алюминия в системе (расплаве):

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{20 / 27}{(20 / 27) + (80 / 28)} = 0,206;$$

$$\Delta_{\text{пл}} H_{\text{Si}} = \frac{0,206 \cdot 8,31 \cdot 1693^2}{100} = 49,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Полученная теплота плавления приближенная, так как концентрация алюминия достаточно высокая.

8.3. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием ограниченных твердых растворов

Задача 81. Проанализируйте диаграмму плавкости системы с ограниченной растворимостью компонентов $A - B$ в твердом состоянии (рис. 6). Проследите за изменением фазового состояния при охлаждении системы, содержащей 90 % (масс.) компонента B .

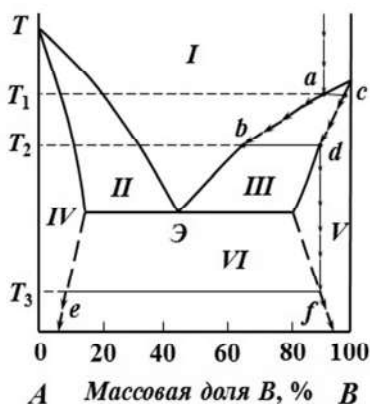


Рис. 6. Диаграмма плавкости бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Решение. Рассмотрим фазовое состояние систем, характеризующихся точками в разных областях диаграммы. В области I все системы гомогенные, одна жидкая фаза: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Можно менять как состав, так и температуру. В областях II и III системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы – твердый раствор и расплав. Состав жидкого раствора определяется по верхней кривой ликвидуса, состав твердого раствора – по нижней кривой солидуса. В этих областях: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Можно менять только состав системы (в известных пределах).

В областях IV и V – системы гомогенные представляют собой

твердые растворы. В области IV – раствор B в A , в области V – раствор A в B . $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2$.

В области VI система гетерогенная, две твердые фазы (твердые растворы) находятся в равновесии: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. Однако следует учитывать, что равновесие в твердых фазах устанавливается медленно, поэтому обычно кривые составов твердых растворов на диаграммах плавкости вычерчивают пунктиром.

В точке эвтектики \mathcal{E} в равновесии находятся две твердые фазы (два твердых раствора) и жидкий расплав: $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Проследим процесс охлаждения системы, содержащей 90 % (масс.) компонента B , и изменение фазового состояния системы в процессе охлаждения. При охлаждении системы до температуры T_1 фаза одна – жидкий расплав. При температуре T_1 появляется первый кристалл твердого раствора, состав которого определяется точкой c . Из расплава в твердую фазу преимущественно уходит компонент B , состав твердого раствора богаче компонентом B , чем расплав. Отсюда состав расплава меняется по кривой ab . Вместе с изменением состава жидкого расплава меняется и температура кристаллизации, и состав твердого раствора. Состав твердого раствора меняется по кривой cd . Кристаллизация закончится, когда состав твердого раствора будет соответствовать составу жидкого расплава исходного состава системы при температуре T_2 . Состав последней капли жидкого расплава определяется составом точки b . Далее происходит охлаждение твердого раствора. При температуре T_3 появляется вторая твердая фаза, состав которой определяется точкой e . При дальнейшем охлаждении системы происходит изменение составов твердых растворов, как это показано стрелками на диаграмме. Изменение составов твердых растворов происходит чрезвычайно медленно. Кривые на диаграмме плавкости соответствуют равновесным концентрациям.

8.4. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения

Задача 82

1. Проанализируйте фазовое состояние неизоморфной системы, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение (плавящееся конгруэнтно). Диаграмма плавкости изображена на рис. 7. Проведите анализ процесса нагревания двух бинарных систем: $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$.

2. Какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется, если 5 кг расплава, содержащего 80 % (мол.) CaCl_2 , охладить от 1000 до 900 K?

Решение

1. Фигуративная точка C на диаграмме плавкости отвечает температуре плавления (кристаллизации) химического соединения. Положение этого максимума строго соответствует составу образующегося химического соединения. Состав системы дан в мольных процентах, поэтому для определения состава химического соединения A_xB_y воспользуемся формулой (8.6) [1]:

$$\frac{x}{y} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{60}{40} = \frac{3}{2}.$$

Таким образом, состав химического соединения можно представить как A_3B_2 .

Диаграмму плавкости (рис. 7) можно рассматривать как две независимые диаграммы плавкости двух бинарных систем: $A - A_3B_2$ и $A_3B_2 - B$. Закроем сначала полоской бумаги часть диаграммы плавкости от A_3B_2 до B и мысленно сопоставим ее с диаграммой плавкости неизоморфной системы с простой эвтектикой (см. рис. 5). Повторим операцию, закрыв полоской бумаги часть диаграммы от A до A_3B_2 .

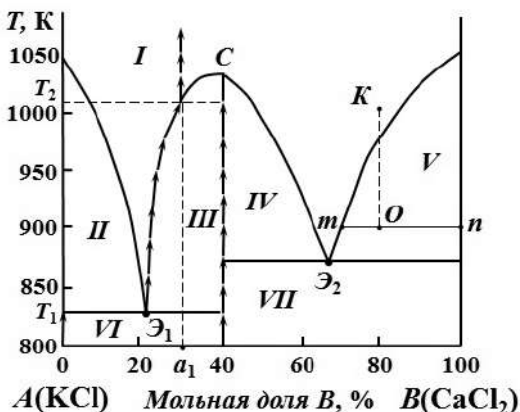


Рис. 7. Диаграмма плавкости $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ при $p = 1013$ гПа

В области *I* (рис. 7) все системы гомогенные: фаза одна – жидкий расплав; $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2$. В области *II* – системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – расплав и кристаллы компонента *A*; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *III* и *IV* системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы химического соединения A_3B_2 ; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *V* системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы *B*; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *VI* системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – кристаллы *A* и химического соединения A_3B_2 ; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *VII* системы гетерогенные: в равновесии находятся две твердые фазы – кристаллы химического соединения A_3B_2 и кристаллы *B*; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В точках эвтектик \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 системы гетерогенные: в равновесии находятся три фазы. В точке \mathcal{E}_1 : жидкий расплав, кристаллы *A* и кристаллы химического соединения A_3B_2 . В точке \mathcal{E}_2 : жидкий расплав, кристаллы *B* и кристаллы химического соединения A_3B_2 ; $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 0$.

Проанализируем процесс нагревания системы состава a_1 . При нагревании системы до температуры T_1 изменение фазового состояния не наблюдается. Нагревание кристаллов *A* и A_3B_2 отражено на диаграмме плавкости стрелками на ординатах *A* и A_3B_2 . При температуре T_1 начинается плавление системы. На кривой нагревания должна наблюдаться температурная остановка, так как плавится эвтектика. Состав твердой и жидкой фаз не меняется, температура остается постоянной, пока не расплавится вся эвтектика. Далее происходит плавление кристаллов химического соединения A_3B_2 . При этом происходит изменение состава жидкой фазы. Состав твердой фазы остается неизменным: A_3B_2 . В связи с изменением состава жидкой фазы меняется температура плавления. При температуре T_2 состав жидкой фазы становится равным a_1 , т. е. равным составу исходной системы. При этой температуре расплавится последний кристалл A_3B_2 . Далее будет происходить нагревание жидкого расплава без изменения фазового состояния системы.

По характеру максимума C , отвечающего температуре плавления химического соединения, можно судить о его устойчивости при температуре плавления. Смещение равновесия реакции $A_3B_2 \rightleftharpoons 3A + 2B$ вправо ведет к снижению температуры плавления, и максимум на диаграмме плавкости становится менее острым, что и наблюдается в нашем случае. Наоборот при условии, когда равновесие смещено в сторону образования химического соединения, максимум на диаграмме плавкости получится острым.

2. Исходное состояние системы изображено на диаграмме плавкости (рис. 7) фигуративной точкой K , конечное – точкой O . При 900 К система состоит из расплава (фигуративная точка m) и кристаллов CaCl_2 (фигуративная точка n).

Так как состав системы $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ выражен в молярных процентах, то имеет смысл массу исходного раствора выразить в киломолях, используя следующую формулу:

$$n = \frac{m}{M_{\text{ср}}} = \frac{m}{x_A M_A + x_B M_B},$$

где x_A и x_B – мольные доли KCl и CaCl_2 соответственно (для расплава, содержащего 80 % (мол.) CaCl_2 , $x_A = 0,2$, $x_B = 0,8$); M_A и M_B – молярные массы KCl и CaCl_2 ($M_A = 74,555$ кг/кмоль, $M_B = 110,986$ кг/кмоль). Следовательно,

$$n = \frac{5}{74,555 \cdot 0,2 + 110,986 \cdot 0,8} = 0,0482 \text{ кмоль.}$$

а) *Расчет по правилу рычага.* Обозначим количество выпавших кристаллов CaCl_2 при охлаждении исходной системы от 1000 до 900 К через x кмоль, а количество расплава – $(0,0482 - x)$ кмоль. По правилу рычага:

$$\frac{n_{\text{CaCl}_2}}{n_{\text{расплава}}} = \frac{\overline{Om}}{\overline{On}} = \frac{x}{0,0482 - x} = \frac{80 - 71}{100 - 80} = \frac{9}{20}.$$

Отсюда $x = 0,015$ кмоль или $m(\text{CaCl}_2) = 0,015 \cdot 110,986 = 1,665$ кг.

б) *Расчет по методу неизменного компонента.* При переходе системы из начального состояния в конечное весь KCl будет в расплаве. Количество KCl остается неизменным и равно $0,0482 \cdot 0,2 = 0,00964$ кмоль, которые составляют в расплаве 29 % (мол.). Общее количество расплава в конечном состоянии равно

$$n_{\text{расплава}} = \frac{0,00964 \cdot 100}{29} = 0,0332 \text{ кмоль.}$$

Количество выпавших кристаллов CaCl_2 равно

$$0,0482 - 0,0332 = 0,015 \text{ кмоль или } 1,665 \text{ кг.}$$

8.5. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неустойчивого химического соединения

Задача 83. CaF_2 и CaCl_2 полностью смешиваются в жидком состоянии. Следующие данные получены при охлаждении различных жидких растворов CaF_2 и CaCl_2 .

CaCl_2 , мол. %	Температура начала затвердевания, °C	Температура при завершении затвердевания, °C
0	1300	1300
30	1050	737
40	950	737
50	820	737
58	737	644
60	735	644
70	700	644
80	644	644
90	710	644
100	774	774

1. Постройте для этой системы фазовую диаграмму «температура – мол. %». Обозначьте каждую область, указав фазу (фазы) в системе, представленной точкой в этой области.

2. Проследите процесс нагревания системы, содержащей 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 , от 500 до 1000 °C.

3. Опишите с помощью кривой охлаждения изменение температуры со временем, когда смесь, состоящая из 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 , охлаждается от 1000 до 600 °C. Свяжите каждую характерную особенность кривой с фазовой диаграммой.

Решение

1. Строим диаграмму плавкости в координатах «температура – мол. %». После того как нанесли все значения, соединяем точки начала затвердевания и температуры завершения затвердевания. В итоге получилась диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы, в которой вещества образуют неустойчивое химическое соеди-

нение (плавящееся с разложением или инконгруэнтно) (рис. 8). По диаграмме можно определить состав химического соединения A_xB_y :

$$\frac{x}{y} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{50}{50} = \frac{1}{1}.$$

Таким образом, состав химического соединения можно представить как AB или $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$.

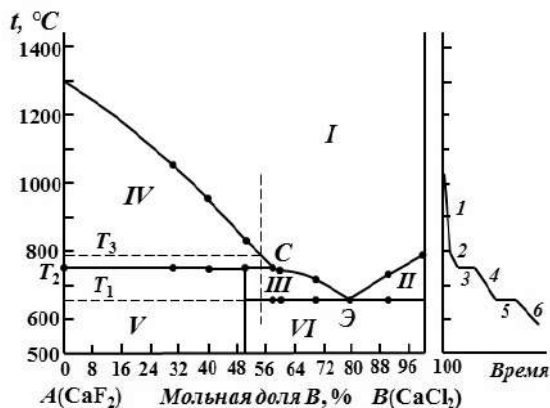


Рис. 8. Диаграмма плавкости системы $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$

Определим фазовые состояния систем в различных областях диаграммы. В области I (рис. 8) все системы гомогенные: фаза одна – жидкий расплав; $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2$. В области II – системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – расплав и кристаллы компонента B; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области III системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы неустойчивого химического соединения AB ; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области IV системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы компонента A; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области V все системы гетерогенные: в равновесии находятся две твердые фазы – кристаллы компонента A и кристаллы химического соединения AB , при температурах ниже T_2 химическое соединение становится устойчивым; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области VI все системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – кристаллы B

и кристаллы химического соединения AB ; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В точке эвтектики \mathcal{E} сосуществуют три фазы: жидкий расплав, кристаллы B и кристаллы химического соединения AB ; $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 0$.

2. Проследим процесс нагревания от 600 до 1000 °C системы, содержащей 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 . До температуры T_1 система находится в кристаллическом состоянии: в равновесии находятся кристаллы B и химического соединения AB . При температуре T_1 происходит плавление эвтектики состава \mathcal{E} . Составы жидкой и твердой фаз остаются неизменными, пока не расплавится вся эвтектика. Отсюда температура на кривой охлаждения не меняется. Далее начинается плавление кристаллов AB . При этом состав жидкого расплава меняется (от точки \mathcal{E} до точки C по линии ликвидуса). Состав твердой фазы остается неизменным. При температуре T_2 химическое соединение становится неустойчивым: оно разлагается на кристаллы A и расплав (фигуративная точка C на линии ликвидуса). Точка C называется **переходной** или **перитектической** точкой. Так как система при температуре T_2 становится безвариантной, поскольку в процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами (химическое соединение и компонент A); $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 0$, то на кривой нагревания наблюдается температурная остановка. После исчезновения последнего кристалла химического соединения AB начинается плавление кристаллов компонента A . Состав расплава вновь начинает меняться, меняется и температура плавления системы. При температуре T_3 состав расплава становится таким же, как и состав исходной системы: 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 . При этой температуре исчезает последний кристалл компонента A , система становится гомогенной и при дальнейшем нагревании ее фазовое состояние не меняется.

3. Отрезки кривой охлаждения соответствуют следующим процессам: 1 – охлаждение жидкого расплава; 2 – выпадение кристаллов CaF_2 из расплава; 3 – точка перитектики: CaF_2 , $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ и расплав находятся в равновесии; 4 – кристаллизация $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ из расплава; 5 – точка эвтектики: $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$, CaCl_2 и расплав находятся в равновесии; 6 – охлаждение твердой смеси $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ и CaCl_2 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая химия. Химическая термодинамика: учебное пособие / Е.В. Тимакова, Е.М. Турло, Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – 166 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 10-е, исправ. и доп. / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
3. Основы физической химии: учебное пособие. В 2 ч. Ч. 1 : Теория / В.В. Еремин [и др.] – М.: Бином, 2013. – 320 с. – Рекомендовано УМО.
4. Основы физической химии: учебное пособие. В 2 ч. Ч. 2 : Задачи / В.В. Еремин [и др.] – М.: Бином, 2013. – 263 с. – Рекомендовано УМО.
5. Физическая химия: сборник вопросов и задач / Н.И. Савиткин [и др.] – Ростов-н/Д.: «Феникс», 2014. – 319 с. – Рекомендовано УМО.
6. Физическая и коллоидная химия. Задачник: учеб. пособие для вузов / А.П. Беляев [и др.]; под ред. А.П. Беляева. – М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2014. – 288 с.

Тимакова Евгения Владимировна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 26.05.2016. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 6,97. Печ. л. 7,5. Изд. № 54. Заказ № 822. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20