

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Романчук Иван Сергеевич

Должность: Ректор

Дата подписания: 22.11.2022 09:02:37

Уникальный программный ключ:

6319edc2b582ffdacea443f01d5779768d8957ac74f5cd074d81181530452479

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

ФГАОУ ВО ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ХИМИИ

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.И. БАКАНОВ, Н.В. НЕСТЕРОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс.

Методические указания к лабораторному практикуму  
«Химическая термодинамика, фазовые равновесия, растворы»  
для студентов 3 курса направления 04.03.01 «Химия»

Часть 1

Тюмень

Издательство

Тюменского государственного университета

2016

# РАЗДЕЛ I

## ТЕРМОХИМИЯ

### План коллоквиума

1. Первый закон термодинамики, применение I закона термодинамики к химическим процессам.
2. Внутренняя энергия и энтальпия. Теплоемкость веществ. Истинная и средняя теплоемкость. Теплоемкости  $C_p$  и  $C_v$ . Взаимосвязь внутренней энергии  $U$  и энтальпии  $H$ .
3. Тепловой эффект. Взаимосвязь  $\Delta H$  и  $\Delta U$ .
4. Теплота растворения - интегральная теплота растворения и дифференциальная теплота растворения. Теплота разведения. Теплота нейтрализации. Теплота образования кристаллогидратов. Зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации раствора.
5. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта физико-химического процесса от температуры. Уравнение Кирхгофа.
6. Принципы калориметрических измерений. Калориметры и их применение. Измерение теплоемкости калориметрической системы. Подготовка и проведение опытов по калориметрическим измерениям.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М: Высшая школа, 2001. – Т.1. - гл. 7.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1978.

3. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - Санкт-Петербург, 2002. – гл. 3. - с. 26-31.
4. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. - М.: Высшая школа, 1986. – гл. 6.
5. Конспект лекций.

## *КАЛОРИМЕТРИЯ*

Цель калориметрии: Измерение тепловых эффектов физико-химических процессов.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см<sup>3</sup>), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.
2. Хлорид калия.
3. Исследуемые соли.

*Общие принципы калориметрических измерений.*

*Калориметрическая установка*

Экспериментальное определение тепловых эффектов проводят в специальных приборах - калориметрах, конструкции которых разнообразны и зависят от особенностей изучаемого процесса. Любой калориметр имеет следующие основные части: калориметрический сосуд (латунный, стеклянный или другой стакан), в котором помещается

исследуемое вещество и защитная теплоизоляционная оболочка, уменьшающая тепловое взаимодействие калориметра с окружающей средой. В данном практикуме применяется калориметр с изотермической оболочкой. В крышке калориметра имеются отверстия, куда вставляется пробирка с исследуемым веществом и датчик температуры.

В зависимости от цели работы калориметрический сосуд заполняется различной калориметрической жидкостью (в данном случае водой) и помещается в термостат. Для ускорения процесса растворения соли калориметрическую жидкость перемешивают мешалкой.

#### *Методика проведения опытов*

В калориметрический сосуд наливают определенный объем калориметрической жидкости, температура которой близка к температуре термостата (в настоящих исследованиях опыт можно проводить при комнатной температуре). Навеску исследуемого вещества насыпают в пробирку и помещают в калориметр. Включают мешалку.

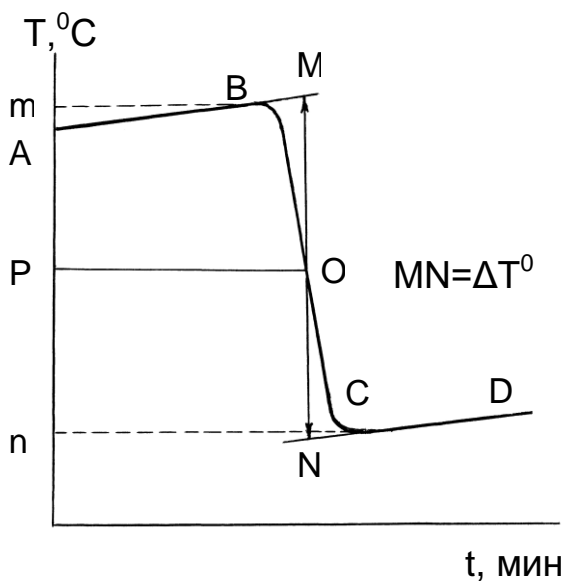
Через 5 минут начинают следить за изменением температуры. Вследствие теплообмена может наблюдаться как повышение, так и понижение температуры калориметрической жидкости. После того, как установится изменение температуры, не превышающее  $0,02^{\circ}$  в минуту, проводят 10 отсчетов температуры так называемого «предварительного периода». Затем вводят в калориметр исследуемое вещество (насыпают соль). В результате протекания процесса температура в калориметре резко изменится. Длительность этого периода, носящего название «главный период», обычно составляет 2-5 минут. Отсчеты ведут через 20-30 с. После этого снова фиксируют изменение температуры через 1 мин в течение 10 минут - «заключительный период».

Результаты измерений заносят в таблицу 1.1 и иллюстрируют графически в координатах  $T^{\circ} - t$ . Типичный вид температурной кривой при измерении эндотермического эффекта показан на рис. 1.

Таблица 1.1

Изменение температуры в ходе calorиметрического опыта

Начальный период		Главный период		Конечный период	
t, мин	$T, ^{\circ}C$	t, мин	$T, ^{\circ}C$	t, мин	$T, ^{\circ}C$



Время, относящееся к участку  $AB$ , называется «начальным периодом»,  $BC$  - «главным периодом»,  $CD$  - «конечным».

Для определения изменения температуры  $\Delta T^{\circ}$  точки  $B$  и  $C$  проецируют на ось ординат ( $m$ ,  $n$ ) находят середину отрезка  $mn$  и проводят линию  $PO$ .

Рис. 1. Определение изменения температуры в ходе calorиметрического опыта.

Через точку О проводят вертикаль, экстраполируют линейные участки АВ и CD (тонкие линии) до пересечения с вертикалью MN в точках М и N. Отрезок MN соответствует изменению температуры в калориметрическом опыте  $\Delta T^0$  с учетом поправки на теплообмен. Для экзотермического процесса положение кривой на графике меняется, т.к. температура в процессе увеличивается

Калориметрические работы проводят в следующей последовательности:

1. Определяют постоянную калориметра.
2. Измеряют тепловой эффект изучаемого процесса.

### *Определение постоянной калориметра*

Тепловая постоянная калориметра К выражает количество тепла, которое необходимо подвести ко всем участвующим в теплообмене частям калориметра, чтобы повысить их температуру на один градус. Для определения К измеряют изменение температуры воды при растворении в ней определенной навески хлорида калия и рассчитывают постоянную калориметра по уравнению теплового баланса:

$$\Delta H_{KCl} = [(G + g)C + K] \frac{\Delta T^0 M_{KCl}}{g}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta H_{KCl}$  - молярная интегральная теплота растворения KCl (находится по таблице); G - навеска растворителя (г); g - навеска растворенного вещества (г); C - теплоемкость раствора (для водных растворов с небольшой концентрацией растворенного вещества можно принять, что

$C=4,18$  Дж/г·К);  $M_{\text{KCl}}$  - молекулярная масса KCl;  $\Delta T^0$  - изменение температуры при растворении KCl, определяемое графически.

При определении постоянной калориметра, стакан, в который налито  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г KCl. Калориметрические исследования процесса растворения KCl проводят так, как описано ранее. На основании найденного значения  $\Delta T^0$  вычисляют К по формуле (1.1).

## Работа № 1

### *ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ*

В стакан вместимостью  $150 \text{ см}^3$  наливают  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, устанавливают его в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г сухой тщательно измельченной соли. После полной сборки прибора включают мешалку. Через 5-10 мин соль принимает температуру воды в калориметре. Затем начинают отсчеты температуры через 1 мин. Записывают десять показаний термометра, на одиннадцатом отсчете пробирку вынимают из калориметра и соль высыплют в воду, продолжая непрерывно записывать температуру через каждые 20-30 с. По окончании растворения соли делают еще 10 измерений. Так же как и в предыдущем опыте по определению постоянной калориметра необходимо выделить 3 периода: начальный

период - первые 10 отсчетов, главный период - с момента высыпания соли до окончания ее растворения, конечный период - после растворения соли. Изменение температуры определяют графически (рис. 1), исходя из температурной кривой калориметрического опыта. Удельную интегральную теплоту растворения соли рассчитывают по формуле (1.2)

$$\Delta H_m = [(G + g)C + K] \frac{\Delta T_{\text{Э}}^0}{g}, \quad (1.2)$$

где  $\Delta H_m$  - теплота растворения соли;  $\Delta T_{\text{Э}}^0$  - изменение температуры в ходе эксперимента при растворении исследуемой соли.

## Работа № 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ

В работе предлагается определить количество кристаллизационной воды в частично выветренном кристаллогидрате сульфата меди. Известно, что сернокислая медь может существовать в виде трех кристаллогидратов:  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Количество молей воды в твердом  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , или соотношение кристаллогидратов различных форм можно установить калориметрическим способом. Для этого необходимо определить экспериментально теплоту растворения 1 г соли, рассчитанную по формуле (1.2), и сопоставить с табличными данными (табл. 1.2).



Таблица 1.2

Теплоты растворения  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в воде

Кристаллогидрат	Теплота растворения 1 г соли в 50 см <sup>3</sup> воды	
	кал/г	Дж/г
$\text{CuSO}_4$	-99,7	-417
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-52,5	-219
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-16,9	-70,9
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11,2	46,9

На основании этих данных и экспериментально определенной теплоты растворения 1 г исследуемой соли  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  можно установить, в каком соотношении смешаны кристаллогидраты сульфата меди в исследуемом образце.

Пример расчета.

Вычислить процентное содержание воды в смеси кристаллогидратов сульфата меди, если теплота растворения 1 г соли составляет -80 Дж. По данным таблицы 1.2 можно считать, что система состоит из  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Количество той и другой форм кристаллогидратов, содержащихся в 1 г смеси определим, решая систему уравнений

$$x + y = 1$$

$$70,9x + 219y = 80,$$

где  $x$  - содержание  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $y$  - содержание  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Решение системы уравнений дает  $x = 0,938$  г,  $y = 0,062$  г. Вычислим число молей воды в исследуемой соли:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{x \cdot 3}{M_1} + \frac{y \cdot 1}{M_2} = \frac{0,938}{213,5} \cdot 3 + \frac{0,062}{177,7} = 0,0134,$$

где  $M_1$  - молекулярная масса  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_2$  - молекулярная масса  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Отсюда количество воды в 1 г соли  $g_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0134 \cdot 18 = 0,2418$  г.

Процентное содержание воды:  $\frac{0,2418 \cdot 100}{1} = 24,18\%$ .

Аналогично можно проводить расчет на  $g$  г соли.

### **Работа № 3**

#### *ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА*

В данной работе определяют теплоту образования какого-либо кристаллогидрата (сернокислой меди, сернокислого магния, сульфата цинка и т.д.). Для этого измеряют интегральные теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата.

Вычисляют теплоту образования кристаллогидрата по закону Гесса.

Теплоты растворения определяют так же, как и в работе 1.

Пробирку с безводной солью следует закрывать пробкой, чтобы соль не поглощала влагу из воздуха.

### **Работа № 4**

#### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРА ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ*

Интегральная теплота растворения зависит от концентрации полученного раствора. Виды зависимостей  $\Delta H_m = f(m)$  - многообразны.

При увеличении содержания соли в воде происходит увеличение (NaCl, NaBr, NaJ) или уменьшение (KF) экзотермичности растворения, а иногда и изменение знака теплового эффекта (например, у NaBr при 291K и  $m = 3,1$  M теплота растворения равна нулю).

При добавлении соли к собственному раствору выделяется или поглощается промежуточная теплота растворения  $\Delta H_{m_1}^{m_2}$  (рассчитывается по формуле (1.2)). Интегральная теплота растворения при  $m_2$  равна

$$\Delta H_{m_2} = \frac{g_1 \cdot \Delta H_{m_1} + g_2 \cdot \Delta H_{m_1}^{m_2}}{g_1 + g_2}, \quad (1.3)$$

где  $m_1$  - начальная концентрация раствора;  $m_2$  - конечная концентрация раствора;  $g_1$  и  $g_2$  - навески вещества, растворенного в чистом растворителе и в растворе концентрации  $m_1$ , соответственно.

Если конечная концентрация раствора близка к насыщению (это прежде всего относится к малорастворимым солям), то скорость растворения настолько замедляется в конце процесса, что прямое определение теплоты растворения становится невозможным. Из уравнения

$$\frac{dC}{dt} = k(C_{нас.} - C_t) \quad (1.4)$$

следует, что скорость растворения  $dC/dt$  приближается к нулю. Здесь  $C_{нас.}$  - концентрация насыщенного раствора;  $C_t$  - концентрация соли в растворе в момент времени  $t$ ;  $k$  - константа скорости растворения. Теплоту растворения в этом случае определяют косвенным путем.

Теплоту образования концентрированного раствора или раствора близкого к насыщению определяют в две стадии. Каждая стадия

протекает с достаточно большой скоростью. Сначала определяют теплоту растворения  $\Delta H_{m_1}$  соли, меньшей, чем  $m_2$ , а затем - теплоту разбавления концентрированного раствора  $\Delta H_{m_1}^{m_2}$  концентрации  $m_2$  до концентрации  $m_1$ . Тогда по закону Гесса

$$\Delta H = \Delta H_{m_1} - \Delta H_{m_1}^{m_2}. \quad (1.5)$$

Значение  $\Delta H_{m_1}^{m_2}$  рассчитывается по формуле (1.2).

#### Последовательность выполнения работы

Предварительно определяют постоянную калориметра. Определение  $\Delta H_{m_1}$  проводят так же, как и в работе 1.

Теплоту разбавления  $\Delta H_{m_1}^{m_2}$  определяют при разбавлении раствора концентрации  $m_2$  до концентрации  $m_1$ . Для этого отмеряют в калориметрический сосуд 80 см<sup>3</sup> воды, наливают в пробирку 10 см<sup>3</sup> раствора концентрации  $m_2$ , помещают в калориметр на 10 минут, записывая показания термометра, затем выливают раствор из пробирки в калориметрический стакан, продолжая записывать показания термометра. Значение  $\Delta T^0$  определяют графически (см. работу 1).

#### Задания по калориметрии

1. Определить теплоемкость раствора.
2. Определить интегральную теплоту растворения соли.
3. Определить теплоту образования кристаллогидрата.
4. Определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате.
5. Построить изотерму теплот растворения соли в воде.

6. Определить теплоту гидратации электролита.
7. Определить теплоту нейтрализации сильной кислоты.
8. Найти парциальные молярные теплоты растворения при различных  $m$ .
9. Определить интегральную теплоту растворения через промежуточные.
10. Определить последнюю теплоту растворения (малорастворимой соли).

Примечание. Преподаватель определяет задания по своему усмотрению.

#### Задания по УИР

1. Определение теплоты нейтрализации.
2. Изучение зависимости интегральной теплоты растворения соли от концентрации раствора.
3. Исследование теплоты растворения соли в воде от температуры.

## **РАЗДЕЛ II**

### ***ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ***

#### *II.1 ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ*

##### План коллоквиума

1. Насыщенный пар. Давление насыщенного пара. Равновесие жидкость - пар.
2. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса, его дифференциальная и интегральная формы для процесса испарения.

3. Диаграмма состояния однокомпонентной системы. Диаграмма состояния воды.
4. Применение уравнения Клапейрона - Клаузиуса к различным фазовым переходам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М: Высшая школа, 2001. - Т.1. – гл. 14.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1978.
3. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова - М.: Высшая школа, 1986. – гл. 7. - С.153.
4. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева - М.: Высшая школа. - 1974. - С.164-169.
5. Конспект лекций.

## Работа № 5

### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПО УРАВНЕНИЮ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА*

Цель работы: Измерить температуру кипения жидкости при различных давлениях. Определить теплоту испарения по уравнению Клапейрона - Клаузиуса.

Так как кипение происходит при той температуре, при которой давление насыщенного пара равняется внешнему давлению, то измерение температуры кипения при различных давлениях дает

зависимость давления насыщенного пара от температуры. Исследования проводят на установке, схема которой приведена на рис. 2.

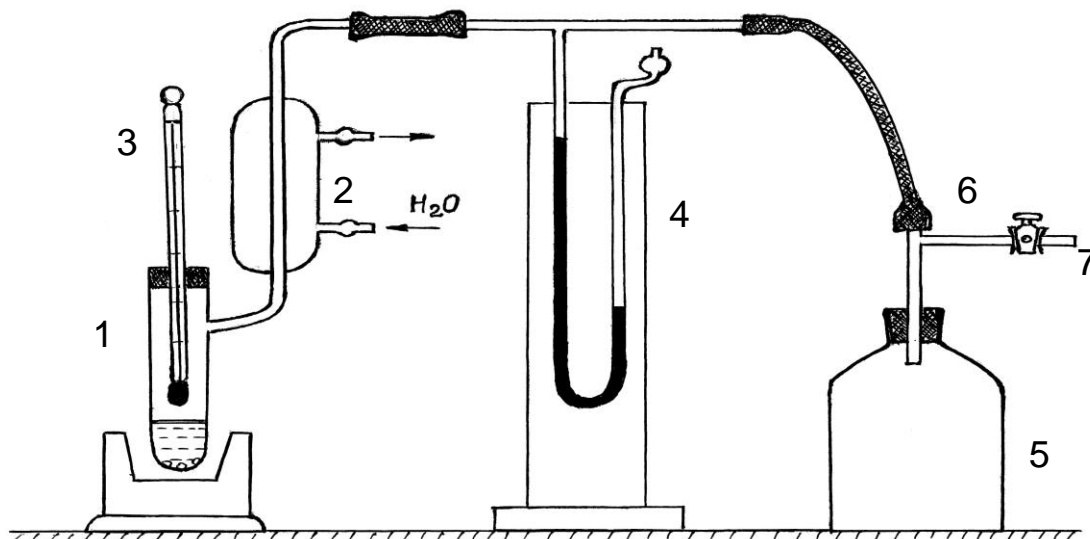


Рис. 2. Схема установки для определения температуры кипения жидкости

Примерно 20 см<sup>3</sup> исследуемой жидкости наливают в сосуд (1), снабженный обратным холодильником (2) и термометром (3). Термометр помещают таким образом, чтобы его ртутный резервуар находился над поверхностью жидкости. В сосуд вносят несколько кусочков неглазурованного фарфора или керамики для устранения местных перегревов и облегчения образования новой фазы. Сосуд с исследуемой жидкостью помещают в водную или песчаную баню. Верхний конец обратного холодильника соединяется с U - образным ртутным манометром (4) и форбаллоном (5), который через трехходовой кран (6) связан с атмосферой и вакуумным насосом (7). Вакуумным насосом (обычно это насос Комовского) создается необходимое разрежение в системе (100 мм рт. столба). Давление в системе находится как разность между атмосферным давлением, измеряемым по барометру, и величиной разрежения, определяемой по U – образному манометру. Измерения целесообразно проводить, переходя от максимального к минимальному разрежению в системе.

Перед началом опыта установку проверяют на герметичность. Для этого трехходовой кран устанавливают в таком положении, чтобы система сообщалась только с насосом Комовского. Создают необходимое разрежение. Затем кран переводят в положение, при котором система отключается и от вакуумнасоса и от внешней среды. Наблюдают за давлением в системе. Если показания манометра в течение 5-7 минут не меняются, то установка герметична и можно приступать к исследованиям. В противном случае необходимо добиться герметичности и только после этого начинать опыт. Включают нагрев водяной бани, к обратному холодильнику подводят воду. Когда жидкость в сосуде закипит, отмечают температуру кипения и показания манометра. Фиксируют момент равновесия (когда обе величины примут постоянное значение).

После первого определения температуры кипения давление в системе увеличивают на 15-20 мм рт. столба путем перевода крана (6) на короткий промежуток времени в положение, соединяющее систему с атмосферой. Определяют температуру кипения при новом давлении. Необходимо провести 6-8 таких измерений. Последнее измерение проводят при атмосферном давлении.

Таблица 2.1

Результаты изучения зависимости  
давления насыщенного пара от температуры

№ п/п	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$h_1$ , мм	$h_2$ , мм	$P \cdot 10^5$ , Н/м	lg P
1						
2						



Уравнение Клапейрона - Клаузиуса, характеризующее зависимость давления насыщенного пара от температуры, для процессов испарения может быть записано в следующем виде

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{исп.}}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} + const. \quad (2.1)$$

Это позволяет найти мольную теплоту парообразования  $\Delta H_{исп.}$  графическим путем из зависимости  $\lg P = f(1/T)$ , представляющей собой в достаточно узком интервале температур прямую линию. Коэффициент наклона прямой равен

$$b = -\frac{\Delta H_{исп.}}{2,3R}, \quad (2.2)$$

где  $b$  – тангенс угла наклона прямой.

Отсюда

$$\Delta H_{исп.} = -2,3R \cdot tgb. \quad (2.3)$$

Для расчета теплоты испарения можно воспользоваться так же методом наименьших квадратов, представив зависимость  $\lg P$  от  $1/T$  в виде линейного уравнения

$$y = a + bx. \quad (2.4)$$

Результаты экспериментального исследования рассматривают как  $n$  пар значений  $y_i = \lg P_i$  и  $x_i = 1/T_i$ . Тогда для определения коэффициентов « $a$ » и « $b$ » могут быть использованы следующие формулы:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.5)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}, \quad (2.6)$$

где  $n$  - число определений экспериментальных данных.

Для расчетов и построения графиков удобно составить таблицу 2.2.

Таблица 2.2

Данные по обработке результатов методом наименьших квадратов

n	T, К	P <sub>i</sub>	1/T <sub>i</sub> =x <sub>i</sub>	y <sub>i</sub> =lgP <sub>i</sub>	(x <sub>i</sub> - $\bar{x}$ )	(y <sub>i</sub> - $\bar{y}$ )	(y <sub>i</sub> - $\bar{y}$ )(x <sub>i</sub> - $\bar{x}$ )	(x <sub>i</sub> - $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>
1								
2								
Σ								

### Задания к лабораторной работе

1. Построить график зависимости P от T.
2. Построить график зависимости в координатах lg P от 1/T.
3. Графически определить теплоту парообразования, изучаемой жидкости.
4. Полученные экспериментальные данные обработать с помощью метода наименьших квадратов в виде линейной зависимости

$$\lg P = a + b \cdot \frac{1}{T}.$$

Определив коэффициенты линейного уравнения, рассчитать теплоту испарения жидкости.

5. Сделать вывод о применимости интегральной формы уравнения Клапейрона - Клаузиуса.
6. Определить температуру кипения жидкости при атмосферном давлении по уравнению Клапейрона - Клаузиуса.
7. Рассчитать  $\Delta G^0$  и  $\Delta S^0$  при испарении 1 моля исследуемой жидкости при атмосферном давлении.

## II.2 ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

### План коллоквиума

1. Понятие фазы, компонента, числа степеней свободы. Правило фаз Гиббса.
2. Равновесие твердая фаза - раствор. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы.
3. Термический анализ. Кривые охлаждения расплавов индивидуального вещества и двух кристаллических веществ, кривые охлаждения при отсутствии фазовых превращений.
4. Основные типы диаграмм кристаллизации двухкомпонентных систем. Неизоморфные смеси с простой эвтектикой. Неизоморфные смеси, образующие: а) устойчивое химическое соединение; б) неустойчивое химическое соединение. Изоморфные смеси, образующие твердые растворы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М: Высшая школа, 2001. - Т 1. - гл.15.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 2001. - С.162-175 .
3. Еремин Е.И. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1978.
4. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. - М.: Высшая школа, 1986. – гл. 11. – С. 223.
5. Практические работы по физической химии /Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - Санкт-Петербург, 2002. – гл. 8.
6. Конспект лекций.

## Работа № 6

### *ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ*

Цель работы: Изучить кристаллизацию бинарной системы и построить диаграмму плавкости на основании анализа кривых охлаждения.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:
  - центральный контроллер;
  - модуль «Термический анализ» в комплекте с 11-тью ампулами, содержащими смеси фенола и нафталина различных составов (от 10 до 90 %) и ампулы с чистым фенолом и нафталином.

Для изучения процесса кристаллизации удобны системы: фенол-нафталин, нафталин-азобензол, камфора-салициловая кислота, камфора-дифениламин, мочевино-двууглекислый аммоний, камфора-бензойная кислота, нафтол-нафталин и ряд других, которые относятся к легкоплавким системам. В данной работе изучают процесс кристаллизации системы фенол-нафталин.

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенола и нафталина методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (фенола и нафталина), так и их смесей в различных соотношениях. Для построения этой диаграммы вполне достаточно использование нескольких смесей составленных через 10 % во всем возможном диапазоне изменения

концентраций. Все смеси для выполнения работы приготовлены заранее и находятся в герметичных ампулах из нержавеющей стали.

Каждую смесь необходимо нагреть до температуры на несколько градусов превышающей температуру полного плавления смеси, чтобы исследуемая система находилась в виде расплава. Для нагревания ампул со смесями модуль «Термический анализ» имеет нагревательный элемент, предназначенный для одновременного нагревания нескольких ампул.

Далее необходимо провести постепенное охлаждение каждой ампулы с фиксированием значения температуры через определенные интервалы времени. Охлаждение ампул происходит в специальном измерительном блоке модуля. Для создания условий равномерного охлаждения ампулы обдуваются потоком воздуха. Скорость охлаждения ампул зависит от температуры воздуха в лаборатории, поэтому охлаждение до некоторой определенной температуры может занимать различное время. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 25-26<sup>0</sup>С.

Наиболее ответственным этапом выполнения работы является анализ полученных кривых охлаждения. В данном случае кривые охлаждения имеют довольно сложный характер. Это связано с тем, что при столь невысоких температурах трудно добиться условий равномерного охлаждения системы и по мере снижения температуры системы скорость охлаждения существенно снижается, так как она зависит от разности между температурами системы и охлаждающего потока воздуха. Поэтому на кривых охлаждения перегибы и температурные остановки могут иметь маловыраженный характер. Кроме того, обработку кривых затрудняет проявление в той или иной мере переохлаждения в системе.

Если до охлаждения система находилась в полностью расплавленном состоянии, то первый перегиб указывает на температуру начала кристаллизации системы (этот перегиб виден наиболее отчетливо). Наличие последующих перегибов или температурных остановок будет указывать на появление в системе новых фаз. Любой перегиб или температурная остановка на кривой охлаждения соответствует пересечению линии на фазовой диаграмме. Поэтому для построения диаграммы состояния изучаемой системы на нее переносятся все выявленные на кривых охлаждения точки. Для этого строят диаграмму в координатах температура-состав и далее для каждой изученной смеси (состав смеси соответствует определенной координате на оси составов) откладывают температуры фазовых переходов, которые были определены в результате анализа кривых охлаждения. Таким образом, ордината каждой точки соответствует температуре начала выявленного фазового перехода для определенной смеси, а абсцисса - составу этой смеси (например, массовому проценту одного из компонентов).

Далее на основании полученных точек следует провести линии диаграммы. При этом следует учесть вариантность системы в тех или иных областях и убедиться, что правило фаз соблюдается для всех областей полученной диаграммы. Следует отметить, что возможен некоторый экспериментальный разброс точек и, кроме того, метод термического анализа является кинетическим, и, следовательно, полученные данные лишь приближенно соответствуют равновесному состоянию системы. Поэтому возможно некоторое отклонение полученных результатов от теоретически ожидаемых.

### Последовательность выполнения работы

Ампулы со смесями нагревают выше температуры плавления смесей: ампулы 0, 1, 2 нагревают до  $80^{\circ}\text{C}$ , ампулы 3, 4, 5 до  $65-70^{\circ}\text{C}$ , остальные ампулы до  $50-60^{\circ}\text{C}$ . Затем начинают охлаждение ампул с фиксированием через равные промежутки времени (20 с) значений температуры в каждой ампуле. Затем строят кривые охлаждения - графики зависимостей температуры в ампуле от времени охлаждения. Проводят анализ кривых охлаждения и по перегибам и температурным остановкам на графиках определяют температуры фазовых переходов для исследуемых смесей.

На основании полученных данных строят фазовую диаграмму системы фенол-нафталин.

### Задания к лабораторной работе

1. Построить диаграмму плавкости в координатах температура – состав для системы фенол-нафталин.
2. С помощью треугольника Таммана определить состав эвтектической смеси.
3. Указать на диаграмме названия линий, точек и площадей. Пояснить термин «коннода», показать на диаграмме.
4. Рассмотреть кристаллизацию доэвтектических, эвтектических, и заэвтектических смесей, проведя сечения на диаграмме.
5. Указать характерные фазовые превращения. Применить правило фаз Гиббса.
6. Рассчитать по правилу рычага количество жидкой и твердой фаз, исходя из 1 кг смеси (состав смеси указывает преподаватель).

## Работа № 7

### ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СОЛЬ-ВОДА

Цель работы: Построить часть диаграммы плавкости соль-вода и найти криогидратную точку.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Пробирки с пробками - 8 шт.
2. Термометр со шкалой от  $-10$  до  $+50^{\circ}\text{C}$  - 2 шт.
3. Стеклянная (стальная) мешалка - 1 шт.
4. Ванна с охлаждающей смесью - 1 шт.
5. Секундомер - 1 шт.
6. Соли:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Работа выполняется в такой же последовательности, как и работа 6. Готовят 7-8 смесей соль-вода различного состава. Снимают кривые охлаждения.

Проводить опыты в данной работе можно и в одной пробирке. Для этого используют прибор, состоящий из широкой пробирки, стеклянной (стальной) мешалки и термометра с делениями на  $0,1^{\circ}$  или  $0,2^{\circ}\text{C}$ . Навески соли берут с точностью до  $0,01$  г. Рекомендуемые навески различных солей на  $10$  г  $\text{H}_2\text{O}$  приведены в таблице 2.3.



Навески солей (г) на 10 г H<sub>2</sub>O

Соль	Навеска соли, г	Количество навесок
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,1	8
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2	7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0,25	7
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] · 3H <sub>2</sub> O	0,35	7

#### Последовательность выполнения работы

Взвешивают на аналитических весах 7-8 разных навесок соли (по указанию преподавателя). Опыт начинают с определения точки замерзания воды (проверка нуля термометра). Для этого в пробирку наливают 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, опускают в нее термометр и мешалку, погружают в охлаждающую смесь (лед с поваренной солью). При непрерывном помешивании охлаждение воды ведут до тех пор, пока вода не замерзнет. При температуре замерзания воды наблюдается температурная остановка. Затем пробирку со льдом нагревают до комнатной температуры и высыпая первую навеску соли. После полного растворения соли определяют точку замерзания раствора. При непрерывном помешивании раствора делают отсчеты по термометру через каждую минуту до температурной остановки. В случае переохлаждения раствора за температуру кристаллизации надо принимать наивысшую и постоянную температуру после ее подъема. Затем высыпая следующую навеску. Высыпая последовательно одну навеску за другой, определяют точки кристаллизации всех растворов. На основании полученных отсчетов температур строят кривые охлаждения. Нужно иметь в виду, что при кристаллизации соли не

наблюдается длительной температурной остановки, а только лишь медленное изменение температуры в момент начала кристаллизации. По кривым охлаждения находят температуры кристаллизации льда (длительные остановки) и температуры кристаллизации соли (перегибы на кривых) для более концентрированных растворов.

По полученным температурам кристаллизации и соответствующим составам растворов (в %) строят часть диаграммы плавкости вода-соль. Точка пересечения левой и правой ветвей диаграммы дает криогидратную точку, и состав смеси, соответствующий этой точке. Опытные данные заносят в таблицу 2.4.

Таблица 2.4

Результаты изучения кристаллизации смеси соль \_\_\_\_\_ - вода

Номер смеси	Количество соли, г	Состав смеси, %	Начало кристал., °С	Температурная остановка, °С
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

При наличии справочных данных сравнить найденные состав и температуру криогидрата со справочными значениями.

#### Задания к лабораторной работе

1. Объяснить кривые охлаждения смесей.
2. Кривые охлаждения и диаграмму плавкости построить на одном и том же листе (кривые - слева, диаграммы плавкости - справа).

3. Дать описание полученной диаграммы (указать названия линий, площадей, точек).
4. Объяснить, какая линия на диаграмме характеризует растворимость соли в воде.
5. Объяснить, как изменяется температура кристаллизации льда от состава смеси.

### Задания по УИР

1. Построение диаграммы плавкости карбамид-вода:
  - а) по экспериментальным данным;
  - б) по расчету с использованием  $\Delta H_m$  [3].

## **РАЗДЕЛ III**

### *ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ*

#### План коллоквиума

1. Гомогенные и гетерогенные химические реакции.
2. Понятие и условия химического равновесия. Признаки химического равновесия.
3. Закон действующих масс. Константа равновесия и способы ее выражения.
4. Уравнение изотермы химической реакции. Химическое сродство.
5. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение Вант-Гоффа. Анализ уравнения Вант-Гоффа.
6. Интегрирование уравнения изобары химической реакции. Вид зависимости  $\lg K_p$  от  $1/T$ .
7. Принцип экспериментального изучения химического равновесия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высшая школа, 2001 г. – Т.1. - гл. 8.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 2001. - гл. III.
3. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1987.
4. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. - М.: Высшая школа, 1986.
5. Конспект лекций.

### Работа № 8

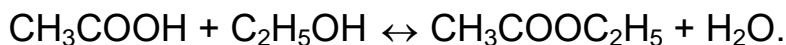
#### *ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ*

Цель работы: Ознакомиться с основными свойствами обратимых реакций и с одним из методов исследования химического равновесия.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Колба коническая на 100 см<sup>3</sup> - 6 шт.
2. Обратные холодильники - 4 шт.
3. Баня водяная.
4. Бюретки на 50 см<sup>3</sup> - 2 шт.
5. Набор пипеток (5, 10, 25 см<sup>3</sup>).
6. Уксусная кислота концентрации 4 моль/дм<sup>3</sup>, 2 моль/дм<sup>3</sup>.
7. Раствор HCl концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.
8. Растворы NaOH концентрации 0,5 моль/дм<sup>3</sup>, 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.
9. Раствор фенолфталеина.

В данной работе изучение химического равновесия проводят на примере реакции:



Эта реакция при обычных температурах протекает медленно, поэтому ее проводят при 70-80<sup>0</sup>С в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. В этих условиях реакция достигает равновесного состояния в течение 2-3 часов.

#### Последовательность выполнения работы

Четыре сухие колбы на 100 см<sup>3</sup> нумеруют от № 1 по № 4.

В колбу № 1 из бюретки приливают 15 см<sup>3</sup> 4 моль/дм<sup>3</sup> уксусной кислоты, 5 см<sup>3</sup> 0,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl и 5 см<sup>3</sup> этилового спирта.

В колбу № 2 наливают из бюретки 15 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH, 5 см<sup>3</sup> 0,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl и 5 см<sup>3</sup> этилового спирта.

В колбу № 3 наливают 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> этилацетата и 5 см<sup>3</sup> 0,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl.

В колбу № 4 приливают 12 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 3 см<sup>3</sup> этилацетата и 5 см<sup>3</sup> 0,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl.

Все колбы соединяют с обратными холодильниками и погружают в водяную баню с температурой 70 – 80<sup>0</sup>С. Время погружения каждой колбы в термостат отмечают отдельно. Через 2-3 часа выдержки последовательно из каждой колбы отбирают на анализ по 1 см<sup>3</sup> смеси. Смесь помещают в колбу на 100 см<sup>3</sup>, в которую предварительно налито около 50 см<sup>3</sup> ледяной дистиллированной воды. В колбу с отобранной смесью приливают 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором NaOH до появления малиновой окраски. Через 30 мин определение содержания кислоты в колбе повторяют. Аналогичную операцию повторяют с каждой колбой. Считают, что равновесие в колбе

достигнуто, если на титрование двух последних колб идет одинаковое количество  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  NaOH. Расчет количества исходных веществ и равновесных концентраций производят с учетом добавленной HCl. См. [3].

Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицы 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1

Экспериментальные данные изучения равновесия в растворе

№ пробы	Колба № 1		Колба № 2		Колба № 3		Колба № 4	
	Время отбора пробы t, мин	Кол-во 0,05M NaOH V, см <sup>3</sup>	t, мин	V, см <sup>3</sup> NaOH	t, мин	V, см <sup>3</sup> NaOH	t, мин	V, см <sup>3</sup> NaOH
1								
2								
3								
4								
5								

Таблица 3.2

Результаты расчета концентраций реагирующих веществ

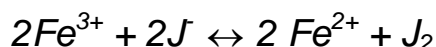
Реагирующее вещество	Начальная концентрация				Равновесные концентрации				K <sub>c</sub>
	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4	Колба 1	Колба 2	Колба 3	Колба 4	
Уксусная кислота									
Этиловый спирт									
Этилацетат									
Вода									

### Задания к лабораторной работе

1. Рассчитать на основании данных таблицы 3.2 константы равновесия  $K_c$ . Чем можно объяснить разницу в значениях  $K_c$ ?
2. Почему изменение температуры оказывает незначительное влияние на  $K_c$  исследуемой реакции.
3. По каким признакам можно судить о достижении равновесия исследуемой реакции.
4. Какую роль в рассматриваемой системе играет соляная кислота?
5. Как можно сместить равновесие изучаемой реакции при постоянной температуре?
6. По заданию преподавателя изучить равновесие реакции восстановления  $Fe^{3+}$  йодистым калием при различных температурах? Рассчитать тепловой эффект этой реакции.

### **Работа № 9**

#### *ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ*



#### Необходимые приборы и реактивы:

1. Колбы с притертыми пробками на 100 см<sup>3</sup> - 2 шт.
2. Конические колбы с притертыми пробками на 100 см<sup>3</sup> - 4 шт.
3. Бюретка на 50 см<sup>3</sup> - 1 шт.
4. Растворы  $FeCl_3$  0,03 моль/ дм<sup>3</sup>,  $KI$  0,03 моль/ дм<sup>3</sup>.
5. Раствор  $Na_2S_2O_3$  0,015 моль/ дм<sup>3</sup>.
6. Раствор крахмала.

### Последовательность выполнения работы

В две сухие колбы с притертыми пробками на  $100 \text{ см}^3$  наливают по  $50 \text{ см}^3$   $0,03$  моль/  $\text{дм}^3$  раствора  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KJ}$ . Затем колбы помещают на 30 мин в термостат при температуре опыта. Сливают содержимое колб. Момент сливания растворов отмечают по часам. Колбу закрывают пробкой и ставят в термостат. Через 20 мин от момента смешения из колбы отбирают  $10 \text{ см}^3$  раствора в охлажденную колбу для титрования. Предварительно в колбы для титрования наливают  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и ставят их для охлаждения в холодную воду со снегом (льдом). Время отбора пробы отмечают с точностью до 1 мин. Сразу после сливания выделившийся йод титруют  $0,015$  моль/ $\text{дм}^3$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с известным титром. Раствор тиосульфата прибавляют до образования бледно-желтой окраски. Затем добавляют несколько капель раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата до исчезновения синего окрашивания раствора. Пипетку перед отбором пробы ополаскивают водой и исследуемым раствором. Через 30 мин после отбора пробы из колбы снова отбирают  $10 \text{ см}^3$  раствора и титруют тиосульфатом. Затем через 40 мин отбирают третью пробу и т.д. Одинаковое количество миллилитров тиосульфата, израсходованное на титрование йода в двух последних пробах, указывает на достижение равновесия.

### Расчет равновесных концентраций

1. Концентрация йода в состоянии равновесия равна

$$C_{J_2} = \frac{1}{2} \frac{V_1}{V_2} C_{Na_2S_2O_3},$$

где  $V_1$  – количество тиосульфата, израсходованное на титрование йода,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  – объем взятой пробы,  $\text{см}^3$ .



2 . Концентрация ионов  $Fe^{2+}$  равна  $2C_{J_2}$  .

3 . Концентрация ионов  $Fe^{3+}$  равна разности начальной и равновесной концентрации ионов  $Fe^{2+}$ :

$$C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}}^0 - C_{Fe^{2+}},$$

где  $C_{Fe^{3+}}^0 = 0,015$  моль/дм<sup>3</sup>.

4 . Концентрация ионов  $J^-$  равна

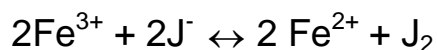
$$C_{J^-} = C_{KJ}^0 - C_{Fe^{2+}},$$

где  $C_{KJ}^0 = 0,015$  моль/дм<sup>3</sup>.

В такой же последовательности проводят опыт при двух температурах (например, при 25° и 40°С). Рассчитывают константы равновесия при двух температурах. Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу 3.3.

Таблица 3.3

Результаты изучения химического равновесия реакции



Номер пробы	Время отбора пробы, мин	Количество израсходованного $Na_2S_2O_3$		Реагирующее вещество	Равновесная концентрация		Константа равновесия $K_c$	
		$T_1, K$	$T_2, K$		$T_1, K$	$T_2, K$	$T_1, K$	$T_2, K$

На основании экспериментальных данных рассчитывают средний тепловой эффект  $\Delta H$ .

### Задания по УИР

1. Изучение химического равновесия в растворах при образовании комплекса методом распределения [3].
2. Исследование химического равновесия в кристаллогидратах [3].

## **РАЗДЕЛ IV**

### ***РАСТВОРЫ***

#### *IV.1. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ*

##### План коллоквиума

1. Растворы. Понятие идеальных растворов. Разбавленные растворы. Закон Рауля. Применение закона Рауля. Закон Генри.
2. Разбавленные растворы электролитов. Изотонический коэффициент.
3. Химический потенциал компонента в растворе.
4. Причина повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов нелетучих веществ по сравнению с чистыми растворителями.
5. Криоскопическая постоянная растворителя, ее физический смысл. Уравнение для теоретического расчета криоскопической константы.
6. Эбулиоскопическая постоянная, ее физический смысл.
7. Определение молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим методом.
8. Термометр Бекмана, его значение, особенности устройства и измерения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высшая школа, 2001. - Т.1. – гл. 12.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1974. - С. 269-272, 283-286.
3. Практикум по физической химии / Под ред. Кудряшова. - М.: Высшая школа, 1986. – гл. 8. – С. 171.
4. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - Санкт-Петербург, 2002.- гл. 5.-С. 80.
5. Конспект лекций.

### *ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ*

Цель работы: Определение понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения растворов. Расчет величин, характеризующих свойства растворов.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Прибор Бекмана для криоскопических исследований.
2. Термометр со шкалой до  $-20^{\circ}\text{C}$ .
3. 2 стакана для настройки термометра Бекмана.
4. Исследуемые вещества.
5. Хлорид натрия.
6. Лед.

## Работа № 10

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА

Метод, основанный на определении понижения температуры замерзания растворов, называется криоскопией.

Понижение температуры замерзания разбавленных растворов пропорционально концентрации раствора и зависит от природы растворителя, но не растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = K_3 \cdot m, \quad (4.1)$$

где  $\Delta T_3$  - понижение температуры замерзания;  $K_3$  - криоскопическая константа растворителя;  $m$  - молярная концентрация раствора.

Используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса, можно вывести формулу для теоретического расчета криоскопической константы:

$$K_3 = \frac{RT_3^2}{1000\Delta H}, \quad (4.2)$$

где  $T_3$  - температура замерзания растворителя;  $\Delta H$  - удельная теплота плавления растворителя.

Чаще всего криоскопическая константа устанавливается для различных растворителей опытным путем и является справочной величиной.

Молярную концентрацию можно выразить через навеску растворенного вещества  $g$ , его молекулярную массу  $M$  и навеску растворителя  $G$ :

$$m = \frac{1000g}{MG}, \quad (4.3)$$

Это позволяет использовать данные по понижению температуры замерзания для определения молекулярной массы растворенного вещества. Из уравнения (4.1) и (4.3) получаем:

$$M = \frac{1000K_3 g}{\Delta T_3 G} \quad (4.4)$$

Для разбавленных растворов электролитов уравнение (4.1) примет вид

$$\Delta T_3 = i \cdot K_3 \cdot m, \quad (4.5)$$

где  $i$  - изотонический коэффициент.

По понижению температуры замерзания можно определить коэффициент активности растворенного вещества:

$$\lg \gamma = -2b, \quad (4.6)$$

где  $b = 1 - \frac{\Delta T_3}{2K_3 m}$  - коэффициент активности.

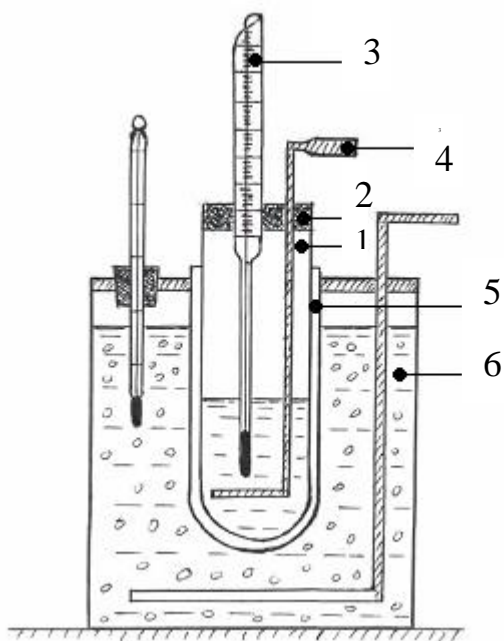


Рис.3. Прибор для криоскопических определений

Для криоскопических исследований используют прибор, предложенный Бекманом (рис. 3). В криоскоп (стеклянная пробирка) (1) через пробку (2) вставляется термометр Бекмана (3) так, чтобы стенки его не касались стенок криоскопа. В другое отверстие вставляется мешалка (4) из проволоки, нижняя часть которой в виде кольца охватывает термометр так, чтобы при перемешивании раствора она не касалась стенок термометра. Криоскоп вставляется в широкую пробирку (5),

которая служит «воздушной рубашкой» (необходима для равномерного охлаждения раствора) и помещается в стакан (криостат) (6) с охлажденной смесью, состоящей из воды, льда и хлорида натрия.

Вначале 2-3 раза определяют температуру замерзания растворителя, затем после внесения навески исследуемого вещества, температуру замерзания раствора. Процесс кристаллизации чистого растворителя, начиная с появления первого кристаллика и до полного затвердевания всей жидкости, протекает при постоянной и определенной температуре.

При замерзании раствора сначала выпадает кристалл чистого растворителя, и раствор становится более концентрированным, а температура кристаллизации более низкой. Поэтому следует определить температуру начала кристаллизации. Иногда жидкость может сильно переохладиться и фактически кристаллизация начинается при более низкой температуре, что приводит к ошибкам при определении  $\Delta T_3$ . Для более точного измерения температуры кристаллизации нельзя допускать большого переохлаждения и следует строго соблюдать последовательность и правила проведения эксперимента в целом.

#### Последовательность выполнения работы

В измерительную пробирку наливают точно отвешенное или отмеренное количество растворителя (обычно 20 см<sup>3</sup>). Пробирку с растворителем вместе с рубашкой помещают в охлаждающую смесь, приготовленную в криостате. Для водных растворов температура охлаждающей смеси должна быть около -7<sup>0</sup>С. Во время охлаждения раствора настраивают на нужную температуру термометр Бекмана. Подготовленный термометр Бекмана вставляют в измерительную пробирку вместе с мешалкой, которой перемешивают жидкость для равномерного охлаждения. Перемешивание прекращают, когда температура опустится на 0,5<sup>0</sup> выше охлаждаемой температуры

кристаллизации. После этого внимательно наблюдают за понижением температуры. Без перемешивания жидкость легко переохлаждается. После этого возобновляют перемешивание, что вызывает кристаллизацию. При кристаллизации выделяется теплота, и температура начинает повышаться. Не прекращая перемешивания, наблюдают за понижением температуры, отмечая ее максимальное значение (оно и будет истинной температурой замерзания жидкости), после чего температура снова начинает понижаться.

Отметив и записав температуру замерзания жидкости, вынимают измерительную пробирку и, подогревая ее теплом руки, добиваются полного растворения кристаллов. После этого пробирку вновь вставляют в рубашку и повторяют определение температуры замерзания. Опыт повторяют до тех пор, пока последние два определения температур кристаллизации совпадают с точностью до  $0,01^{\circ}$ . Далее в растворитель вносят навеску исследуемого вещества (0,2-0,3 г), отвешенную на аналитических весах с точностью до  $0,0001$  г, после полного растворения навески по вышеописанной методике повторяют определения температуры замерзания раствора. Надо помнить, что раствор переохлаждать более чем на  $0,2^{\circ}$  нельзя. Рассчитав средние из наиболее хорошо сходящихся результатов значения температур замерзания чистого растворителя  $T_3^0$  и раствора  $T_3$ , находят понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$ . Величину  $\Delta T_3$  удобно определить из графика зависимости температура - время (мин), т.е. по кривым охлаждения. Молекулярную массу растворенного вещества рассчитывают по формуле (4.4).

#### Настройка термометра Бекмана для криоскопии

Основным прибором в криоскопических исследованиях является термометр Бекмана. Характерные устройства этого термометра, принцип его действия и настройки изложены в [3]. Термометр должен быть

настроен таким образом, чтобы при температуре замерзания чистого растворителя столбик ртути в капилляре шкалы располагался между 2-3<sup>0</sup>. Если это условие соблюдается, термометр Бекмана считается настроенным и можно приступать к определению температур замерзания. С настроенным термометром следует обращаться осторожно, избегая встряхиваний. Держать его следует в вертикальном положении, опущенным в охлаждающую смесь во избежание протекания ртути в верхний резервуар и расстройки термометра.

#### Задания к лабораторной работе

Рассчитать следующие величины:

1. Молекулярную массу растворенного неэлектролита.
2. Коэффициент Вант-Гоффа  $i$  и степень диссоциации  $\alpha$  слабого электролита, у которых  $\alpha$  не слишком мала.
3. Осмотический коэффициент  $i/\gamma$  в растворе сильного электролита.
4. Молярную концентрацию растворенного неэлектролита.
5. Коэффициент активности растворенного вещества (неэлектролита или электролита).

#### *IV.2. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ*

##### План коллоквиума

1. Ограниченная растворимость жидкостей. Диаграммы растворимости двухкомпонентной системы. Правило Алексева.
2. Принцип построения диаграмм состояния трехкомпонентных систем по методам Гиббса и Розебома.



3. Диаграммы состояния жидких трехкомпонентных систем с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге. Кривая расслоения.
4. Зависимость взаимной растворимости трех жидкостей от температуры.
5. Принцип определения состава равновесных растворов. Правило Тарасенкова. Нахождение точки Тарасенкова.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М: Высшая школа, 2001. - Т.1. – гл. 15. – С. 442.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1978.
3. Практикум по физической химии. / Под ред. И.В Кудряшова. - М: Высшая школа, 1986. – гл. 10. – С. 202, 207.
4. Практические работы по физической химии. / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - Санкт-Петербург 2002. – гл. 7. – С. 108.

### Работа № 11

#### *ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ*

Цель работы: Исследовать взаимную растворимость жидкостей в трехкомпонентной системе. Построить диаграмму растворимости данной системы при комнатной температуре.

### Необходимые приборы и реактивы:

1. Конические колбы на 25-50 см<sup>3</sup> с пробками или пробирки -10 шт.
2. Бюретки на 25 см<sup>3</sup> с краном - 3 шт.
3. Исследуемые вещества: уксусная кислота, толуол, ацетон.

При ограниченной взаимной растворимости компонентов, образующих тройную систему, последняя распадается на две или даже три однородные фазы различного состава. В этих случаях на треугольной диаграмме составов Гиббса - Розебома появляются области расслаивания (рис.1). Фигуративной точке «m» в области расслаивания отвечают две фигуративные точки «a<sub>1</sub>» и «b<sub>1</sub>», характеризующие составы равновесно сосуществующих однородных фаз, на которые распадается система. Совокупность точек, выражающих составы сосуществующих фаз, представляет собой кривую расслоения (бинодальную кривую).

Взаимная растворимость компонентов может быть определена по правилу Тарасенкова: линии, соединяющие составы двух равновесных фаз (конноды) a<sub>1</sub>b<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>b<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>b<sub>3</sub> и т.д. (рис. 4), при их продолжении пересекаются в одной точке, что выражается соотношением

$$\frac{\alpha_2^1 C_1 - \alpha_1^1 C_2}{\alpha_2^1 - \alpha_1^1} = 0, \quad (4.7)$$

где  $\alpha_1^1$  и  $\alpha_2^1$  – концентрации вещества А в растворе В в С и в растворе С в В, соответственно; C<sub>1</sub> – концентрация вещества В в С; C<sub>2</sub> – концентрация вещества С в В; О – точка пересечения коннод.

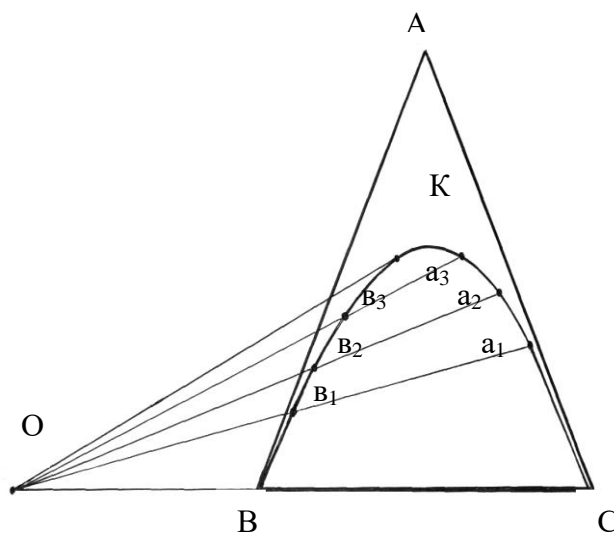


Рис.4. Зависимость растворимости от состава в тройных жидких системах

Диаграмма, на которой нанесен этот контур, называется диаграммой изотермы взаимной растворимости трех жидкостей.

В настоящей работе строится диаграмма для случая, когда тройная система распадается на две равновесные жидкие фазы. Это возможно, если система состоит из двух взаимно нерастворимых компонентов и третьего компонента, неограниченно растворимого в каждом из первых двух.

Наиболее удобны для исследования при комнатной температуре системы: вода-толуол-ацетон и вода – толуол - уксусная кислота. Ацетон и вода, толуол и ацетон неограниченно растворимы друг в друге, а толуол и вода взаимно ограниченно растворимы. Растворимость толуола в воде равна 0,47 г/100 г H<sub>2</sub>O.

Для построения диаграммы растворимости при комнатной температуре проводят титрование смеси ацетон-толуол водой и титрование водноацетоновых смесей толуолом. Обычно общий объем приготовленной смеси составляет 5 см<sup>3</sup>. Состав смеси выражают в объемных процентах.

#### Последовательность выполнения работы

В колбах с притертыми пробками готовят по 5 см<sup>3</sup> бинарных растворов ацетон-толуол в соотношениях, указанных в таблице 4.1. Растворы титруют водой при интенсивном перемешивании до появления мути. Рассчитывают состав системы отвечающей началу расслоения. Данные расчета записывают в таблицу 4.1. Затем рассчитанный состав системы наносят на треугольную диаграмму. Соединив точки, получают плавную кривую расслоения, по одну сторону которой находится гетерогенная область, по другую - гомогенная.

Аналогичную таблицу составляют для второй серии растворов вода-ацетон. Титрованием первой серии смесей находят около

половины границы всей области расслоения. Затем переходят ко второй серии растворов (ацетон - вода), которые титруют толуолом. По полученным данным строят вторую ветвь кривой.

Таблица 4.1

Состав исходных смесей и смесей после титрования

№ п/п	Содержание компонентов в бинарной смеси				Кол-во титранта	Содержание компонентов в смеси после титрования			
	ацетон		толуол			вода	ацетон	толуол	вода
	см <sup>3</sup>	об %	см <sup>3</sup>	об %		см <sup>3</sup>	об %	об %	об %
1		10		90					
2		20		80					
3		30		70					
4		40		60					
5		50		50					
6		60		40					
7		70		30					
8		80		20					
9		90		10					
10		95		5					

Задания к лабораторной работе

1. Построить диаграмму состояния трехкомпонентной системы вода – толуол - ацетон (уксусная кислота)
2. Выделить на диаграмме кривую расслоения. Указать гетерогенную и гомогенную области.
3. Рассчитать число степеней свободы системы, если точка заданного состава находится вне кривой, на кривой и в критической точке.

4. Указать, как находится точка Тарасенкова.
5. Рассмотреть изменение растворимости компонентов вода - толуол при добавлении ацетона (уксусной кислоты).

#### Задание по УИР

1. Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе методом анализа сопряженных растворов. Рекомендуемые системы: уксусная кислота – толуол - вода; уксусная кислота - хлороформ - вода.

### **Работа № 12**

#### *ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ*

Цель работы: Построить диаграмму растворимости двухкомпонентной системы (вода - фенол).

Для изучения системы с ограниченной взаимной растворимостью используют метод Алексеева, который основан на том, что готовят ряд смесей двух веществ, нагревают их и определяют температуру, при которой наблюдается переход двухфазной системы в однофазную. Найденные значения температур проверяют по охлаждению, медленно охлаждая систему до появления второй жидкой фазы (помутнение раствора в пробирке). Разница между показаниями термометра не должна превышать  $1^{\circ}$ . Среднее из полученных значений соответствует температуре растворения исследуемых веществ. Измерения повторяют

не менее трех раз. Изучение проводят в пробирках с притертыми пробками.

#### Последовательность выполнения работы

Готовят ряд смесей фенол-вода следующих составов: 5, 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80 % фенола. Общий вес каждой смеси 5 г. Каждую пробирку снабжают индивидуальным термометром. Если приходится работать с одним термометром, то термометр переносят из одной пробирки в другую, при этом рекомендуется, вынимая термометр из горячей смеси, охладить его.

Нагревают водяную баню примерно до 70<sup>0</sup>С и поочередно погружают в нее пробирки с двумя жидкими слоями. При непрерывном встряхивании пробирки отмечают температуру, при которой мутная смесь внезапно становится прозрачной. Охлаждая жидкость, отмечают температуру, при которой вновь появляется помутнение. Повторяют опыт с той же смесью несколько раз и находят среднее значение температуры. То же самое делают и с другими смесями. Определенные таким путем температуры будут температурами взаимной растворимости компонентов друг в друге.

В тех пробирках, в которых находится раствор в виде одной фазы, опыт начинают с охлаждения и признаком гетерогенности следует считать помутнение раствора. При малых концентрациях фенола (3-5 %) определение следует вести в охлаждающей смеси (смесь соли со снегом). Результаты изучения записывают в таблицу 4.2.

Таблица 4.2

Результаты изучения взаимной растворимости вода - фенол  
при различных температурах

Номер пробирки	Состав смеси %	Температура перехода, °С		Средняя температура, °С
1				
2				
.				
.				
.				
8				

Экспериментальные данные обрабатывают графически в координатах температура (ось ординат) - состав, % фенола (ось абсцисс).

Задания к лабораторной работе

1. Построить диаграмму растворимости фенол - вода.
2. Указать кривые, характеризующие составы водного слоя и фенольного слоя.
3. Найти критическую точку неограниченной растворимости.
4. На диаграмме указать гетерогенную и гомогенную области.
5. Пояснить правило Алексева.

### IV.3. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

#### План коллоквиума

1. Распределение вещества между двумя растворителями. Закон распределения. Коэффициент распределения.
2. Причина димеризации молекул уксусной кислоты в неполярном растворителе.
3. Каким образом по найденному значению коэффициента распределения можно судить о степени и о диссоциации растворенного вещества.
4. Экстракция из растворов. Расчет количества экстрагированного вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высшая школа, 2001. – Т.1. - гл. 16. – С. 491.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 2001. – С. 202-206.
3. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. - М.: Высшая школа, 1986. – гл. 10. – С. 205.
4. Практикум по физической химии / Под ред. С.В. Горбачева. - М.: Высшая школа, 1974. - С. 211-214, 219-224.



## Работа № 13

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Цель работы: Определить коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и толуолом. Изучить процесс экстрагирования.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Мерные колбы на  $100 \text{ см}^3$  с пробками - 5 шт.
2. Колбы с притертыми пробками на  $200\text{-}250 \text{ см}^3$  - 12 шт.
3. Аппарат для встряхивания жидкостей.
4. Пипетка на  $50 \text{ см}^3$  с грушей - 1 шт.
5. Делительная воронка на  $200\text{-}250 \text{ см}^3$ .
6. Пипетка на  $25 \text{ см}^3$  с грушей.
7. Раствор NaOH  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ .
8. Раствор NaOH  $0,03 \text{ моль/дм}^3$ .
9. Титрованный раствор HCl  $0,02 \text{ моль/дм}^3$ .
10. Индикатор - спиртовой раствор фенолфталеина.
11. Толуол, уксусная кислота, дистиллированная вода.
12. Бюретка на  $100 \text{ см}^3$ .
13. Конические колбы на  $100 \text{ см}^3$  - 6 шт.

#### Последовательность выполнения работы

В мерных колбах из исходной уксусной кислоты готовят растворы примерно следующих концентраций:  $1,50$ ;  $1,20$ ;  $0,90$ ;  $0,60$ ;  $0,30 \text{ моль/дм}^3$ . После тщательного перемешивания из каждой колбы пипеткой отбирают по  $50 \text{ см}^3$  и переносят в колбы с притертыми пробками. Затем в каждую колбу прибавляют по  $50 \text{ см}^3$  толуола пипеткой с грушей. Колбы закрывают притертыми пробками и помещают на аппарат для

встряхивания жидкостей. Встряхивание приготовленных смесей производят в течение 40 мин. После чего колбы оставляют в спокойном состоянии на 30 мин до полного расслоения жидкостей, затем водный слой отделяется от неводного. Водный и органический растворы от каждой смеси собирают в две отдельные колбы с пробками для последующего анализа на содержание уксусной кислоты. При отборе водного и неводного растворов НЕ ДОПУСКАТЬ ИХ СМЕШИВАНИЯ!

Для определения содержания  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в водном слое отбирают в три сухие конические колбы на  $100 \text{ см}^3$  по  $10 \text{ см}^3$  раствора и титруют их параллельно  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  раствором щелочи в присутствии 2-3 капель раствора фенолфталеина до появления малинового окрашивания.

Определение содержания уксусной кислоты в толуоле проводят следующим образом. В три сухие колбы отбирают пипеткой с грушей по  $10 \text{ см}^3$  раствора, прибавляют  $25 \text{ см}^3$   $0,03 \text{ моль/дм}^3$   $\text{NaOH}$  и 2-3 капли фенолфталеина (убедиться по устойчивой малиновой окраске, что щелочь взята в избытке). Избыток щелочи оттитровывают  $0,02 \text{ моль/дм}^3$   $\text{HCl}$  до исчезновения окраски от одной капли прибавленной кислоты. Концентрацию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в толуоле рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{у}}^{\text{II}} = \frac{V'_{\text{HCl}} - V_{\text{HCl}}}{10} C_{\text{HCl}}, \quad (4.8)$$

где  $V'_{\text{HCl}}$  - объем  $0,02 \text{ моль/дм}^3$   $\text{HCl}$ , идущей на титрование  $25 \text{ см}^3$   $\text{NaOH}$  (определяется отдельно),  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{HCl}}$  - объем  $0,02 \text{ моль/дм}^3$   $\text{HCl}$ , пошедшей на титрование  $10 \text{ см}^3$  раствора,  $\text{см}^3$ ;  $C_{\text{HCl}}$  – концентрация кислоты (т.е.  $0,02$  при правильном ее приготовлении из  $0,1 \text{ моль/дм}^3$   $\text{HCl}$ ).

Концентрацию  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в водном растворе находят по формуле:

$$C_y^I = \frac{V_{NaOH}}{10} C_{NaOH} \quad (4.9)$$

где  $V_{NaOH}$  - объем 0,5 моль/дм<sup>3</sup> щелочи NaOH, пошедшей на титрование 10 см<sup>3</sup> водного раствора,  $C_{NaOH}$  - концентрация 0,5 моль/дм<sup>3</sup> NaOH, устанавливают при отдельном титровании 2 см<sup>3</sup> щелочи 0,1 HCl.

Полученные данные записать в таблицу 4.3.

На основании полученных результатов рассчитать коэффициенты распределения по одной из формул, выбирая ту из них, которая дает более постоянное значение  $k$  при различных концентрациях.

Таблица 4.3

*Результаты изучения распределения уксусной кислоты  
между водными и органическими слоями*

№ с м е с и	Количество щелочи (кислоты) пошедшей на титрование								$\frac{C_y^{II}}{C_y^I}$
	водного раствора				органического слоя				
	1 Тит- рова- ние	2 Тит- рова- ние	3 Тит- рова- ние	$C_{CH_3COOH}$ в водном слое $C_y^I$	1 Тит- рова- ние	2 Тит- рова- ние	3 Тит- рова- ние	$C_{CH_3COOH}$ в водном слое $C_y^{II}$	
1									
2									
3									
4									
5									

Если пренебречь диссоциацией уксусной кислоты в водной фазе ( $\alpha \leq 1$ ) и учесть ассоциацию - димеризацию молекул уксусной кислоты в органической фазе, то

$$\frac{C_y^{II}}{C_y^I} = \frac{1}{k} + \frac{2K_{acc.}}{K^2} C_y^I, \quad (4.10)$$

где  $K_{acc}$  – константа ассоциации.

Построив зависимость  $\frac{C_y^{II}}{C_y^I}$  от  $C_y^I$  можно найти  $k$  из отрезка,

отсекаемого на оси ординат, и  $K_{acc}$  из коэффициента наклона прямой.

### Задания к лабораторной работе

1. Рассчитать коэффициент распределения и константу ассоциации-димеризации уксусной кислоты в органическом растворителе.
2. Изучить процесс экстрагирования уксусной кислоты водой.
3. Рассчитать количество экстрагируемого вещества (уксусной кислоты).
4. По заданию преподавателя выполнить работу по изучению распределения йода между водой и толуолом.

### **Работа № 14**

#### *ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДА МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ И ВОДОЙ*

##### Необходимые приборы и реактивы:

1. Конические колбы с пробками на 200-250 см<sup>3</sup> - 4 шт.
2. Конические колбы на 100 см<sup>3</sup> - 2 шт.
3. Аппарат для встряхивания.
4. Реактивы: толуол (ксилол, хлороформ).
5. Раствор I<sub>2</sub> в органическом растворителе.

6. Пипетка на 25 см<sup>3</sup> с грушей - 2 шт.
7. Растворы Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05 н, 0,001 н.
8. Бюретка на 50 см<sup>3</sup> - 1 шт.
9. Раствор крахмала.

В качестве органического растворителя можно использовать толуол, бензол, ксилол, хлороформ и др.

### *Вариант 1*

#### Последовательность выполнения работы

Готовят 4 смеси в конических колбах на 200-250 см<sup>3</sup> из раствора J<sub>2</sub> в органическом растворителе, чистого растворителя и воды:

Смесь	1	2	3	4	Количество см <sup>3</sup>			
0,05 н р-ра J <sub>2</sub> в органич. растворителе	5	10	12	15				
Органического растворителя	15	10	8	5				
Воды	100	100	100	100				

Можно проводить опыт с двумя смесями.

Колбы закрывают притертыми пробками и встряхивают на аппарате для встряхивания 30-40 мин. По окончании встряхивания колбы оставляют на 15-20 мин для расслоения смесей. Затем определяют содержание в обоих слоях, отбирая пробы пипеткой из водного слоя и органического слоя. Для определения концентрации йода в органическом слое берут пипеткой 1-5 см<sup>3</sup> пробы и переносят в колбу для титрования с 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, титруют 0,05 н Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии крахмала (в процессе титрования колбу постоянно встряхивают, чтобы йод постепенно переходил в водный слой). Для определения концентрации йода в водном слое пипеткой отбирают 20 см<sup>3</sup>

пробы и титруют 0,001 н  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии крахмала. Каждый слой титруют 3 раза и берут средний результат. Полученные результаты заносят в таблицу 4.4.

Таблица 4.4

Результаты изучения распределения йода между водой  
и органическим растворителем

Температура опыта \_\_\_\_\_ °С, органический растворитель \_\_\_\_\_

№ с м е с и	Водный слой			Органический слой			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	K
	Объем пробы, см <sup>3</sup>	Кол-во 0,001 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ израсход. на титр-е см <sup>3</sup>	К-ция $\text{I}_2$ в водном слое, C <sub>2</sub>	Объем пробы, см <sup>3</sup> .	Кол-во 0,05 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ израсход. на титр-е см <sup>3</sup>	К-ция $\text{I}_2$ в органич. слое, C <sub>1</sub>			
1									
2									
3									
4									

Поскольку трудно предсказать молекулярную массу растворенного вещества в обоих растворителях, для расчета коэффициента распределения следует пользоваться формулой

$$k = \frac{C_1^n}{C_2}, \quad (4.11)$$

где  $n$  - показатель, не зависящий от концентрации и характеризующийся свойствами компонентов. Если проведено 4-5 опытов с различными концентрациями йода, то показатель  $n$  определяют графически, для

чего экспериментальные данные необходимо нанести на график в координатах  $\lg C_1 - \lg C_2$ . Тангенс угла наклона полученной прямой равен  $1/n$ . Зная  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $n$  по формуле (4.11) рассчитывают  $k$  для всех смесей и берут среднее значение.

Определение коэффициента распределения какого-либо вещества между двумя несмешивающимися растворителями позволяет рассчитать активность этого вещества в соответствующем растворителе.

Из формулы:

$$k = \frac{a_1}{a_2}, \quad (4.12)$$

можно рассчитать  $a_1$ , если принять, что концентрация  $C_2$  мала. Тогда активность  $a_2$  можно заменить концентрацией йода в водном слое.

### *Вариант 2*

Коэффициент распределения можно определить методом экстракции (см. [3]).

### Задания по УИР

1. Определение коэффициента распределения фенола между водой и органическим растворителем.
2. Определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и хлороформом.
3. Исследование процесса экстрагирования: а) йода органическим растворителем; б) уксусной кислоты водой.

## IV.4 ЖИДКИЕ ЛЕТУЧИЕ СМЕСИ

### План коллоквиума

1. Идеальные растворы. Закон Рауля. Жидкие летучие смеси. Зависимость парциального и общего давления пара от состава раствора.
2. Неидеальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения.
3. Законы Коновалова и перегонка жидких бинарных смесей. Ректификация.
4. Диаграммы температура - состав. Пояснить принцип перегонки с помощью диаграммы температура - состав. Правило рычага.
5. Азеотропные смеси. Вид диаграмм давление - состав, температура - состав в случае образования азеотропа.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. - М.: Высшая школа, 2001. – гл. 15. – С. 444.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. - М.: Высшая школа, 1978.
3. Практикум по физической химии / Под ред. И.В. Кудряшова. - М.: Высшая школа, 1986. – гл. 9. – С. 191.
4. Практические работы по физической химии / Под ред К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - Санкт-Петербург, 2002. - гл. 6. - С. 95.



## Работа № 15

### *ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГОНКИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ*

Цель работы: Измерить температуры кипения жидких смесей различного состава и построить диаграмму температуры кипения – состав.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Прибор для определения температуры кипения жидких смесей.
2. Рефрактометр типа ИРФ-22 или РПЛ.
3. Колбы с притертыми пробками на 50 см<sup>3</sup> - 10 шт.
4. Пробирки с притертыми пробками - 6 шт.
5. Тoluол, ацетон, этиловый спирт, четыреххлористый углерод.
6. Термометр.
7. стакан со снегом для хранения пробирок.
8. Водяная баня.
9. Резиновая груша.

#### Последовательность выполнения работы

Для определения температур кипения собирают прибор по рис.1.

В заранее приготовленных сухих колбах на 50 см<sup>3</sup> готовят 9 смесей двух жидкостей, например (толуол-ацетон), различного состава. Объем каждой смеси 10 см<sup>3</sup>. Содержание каждого из компонентов смеси в парах устанавливают рефрактометрически. Для начала определяют показатели преломления приготовленных смесей и строят калибровочный график в координатах показатель преломления - состав. По построенной калибровочной прямой определяют состав пара над кипящей смесью.

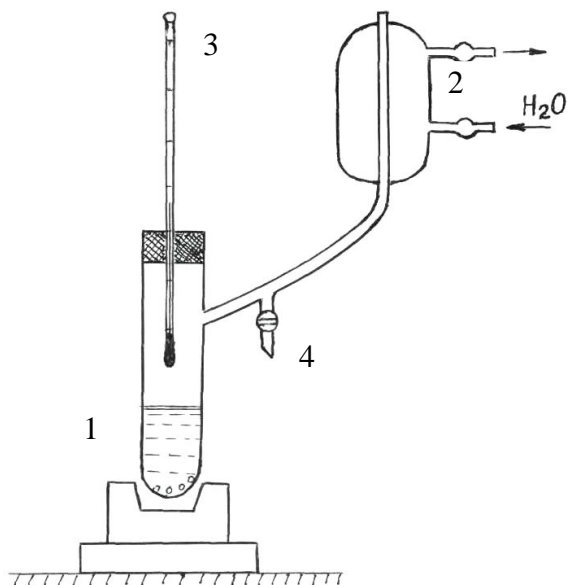


Рис.5. Прибор для определения температур кипения  
 1-сосуд для кипячения,  
 2-холодильник, 3-термометр,  
 4 - кран для отбора конденсата

Затем приступают к определению температур кипения приготовленных смесей и чистых компонентов. Для этого исследуемую смесь наливают в сосуд для кипячения 1 (рис. 5). Во избежание перегрева жидкости в сосуд для кипячения помещают кусочки фарфора. После закипания жидкости и прекращения изменения показаний термометра отбирают конденсат в приготовленную пробирку. Пробирку медленно закрывают пробкой и помещают в стакан со снегом. Следят

вновь за показаниями термометра в течение 2-3 мин. Записывают температуры кипения до и после отбора пробы, на диаграмму наносят среднее значение температуры. Аналогичные измерения проводят со всеми приготовленными смесями. При переходе от одной смеси к другой сосуд и холодильник необходимо продуть теплым воздухом. Экспериментальные данные записывают в таблицу 4.5.

Для построения диаграммы температура кипения - состав на оси абсцисс откладывают состав в объемных %, а на оси ординат температуры кипения чистых жидкостей и исследованных смесей. Каждой температуре (кроме температур чистых жидкостей) соответствуют две точки, определяющие составы смеси и равновесного с ней пара. Соединяя соответствующие точки, получают две кривые: кривую жидкости и кривую пара.

Результаты измерения температур кипения смесей

№ смеси	Температура кипения			Показатель преломления		Состав	
	до отбора пробы	после отбора	средняя	исх. смеси	дистиллята	смеси %	пара %
1							
2							
3							
4							
.							
.							
9							

#### Задания к лабораторной работе

1. Построить: а) калибровочный график; б) диаграмму температура кипения - состав; в) диаграмму состав пара - состав раствора:
2. С помощью диаграммы температура кипения - состав пояснить принцип перегонки.
3. Применить правило рычага для смеси заданного состава (по своему выбору).
4. Указать какие изменения будут происходить в системе при нагревании смеси заданного состава, при охлаждении смеси.
5. На диаграмме температура - состав указать название отдельных площадей, линий, точек, указать число степеней свободы.
6. Объяснить характер зависимости состав пара - состав смеси.

Меры предосторожности. Настоящая работа проводится, как правило, с летучими и легковоспламеняющимися органическими жидкостями. Во избежание воспламенения жидкостей или их паров следует нагревать смеси на закрытой электрической плитке. Работу рекомендуется проводить под тягой.

## Работа № 16

### *ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГОНКИ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ С АЗЕОТРОПОМ*

Цель работы: Построить диаграммы температура - состав и определить состав и температуру кипения азеотропной смеси.

Необходимые приборы и реактивы:

1. Перегонный аппарат с колбой Вюрца.
2. Коническая колба на 100 см<sup>3</sup> - 3 шт.
3. Бюретка для титрования на 50 см<sup>3</sup> -1 шт.
4. Пробирки - 8 шт.
5. Раствор NaOH 0,25 моль/дм<sup>3</sup>.
6. Термометр с пределом измерений до 150<sup>0</sup>.
7. Электроплитка.
8. Растворы кислот (15÷20%) HCl, HNO<sub>3</sub>.
9. Индикатор - раствор фенолфталеина.

В первой части работы определяют состав и температуру кипения азеотропа. Для этого проводят перегонку смеси в обычном перегонном аппарате, состоящем из колбы Вюрца и холодильника. В колбу Вюрца

вставляется пробка с термометром. Во избежание перегрева и для равномерного кипения в колбу помещают кусочки битого фарфора.

#### Последовательность выполнения работы

В колбу Вюрца наливают 15% раствор технической соляной или азотной кислоты около 2/3 объема. Колбу закрывают пробкой с термометром (ртутный шарик термометра погружен в раствор). К холодильнику подводится вода. Колбу с раствором кислоты нагревают на электрической плитке до кипения. Конденсат собирают в коническую колбу. Начиная с температуры закипания смеси, собирают конденсат в отдельные пробирки при повышении температуры на 1° до установления постоянной температуры, при которой происходит кипение азеотропной смеси. Собранные пробы конденсата и остаток не перегнанной кислоты в колбе анализируют. Для чего отбирают 2 см<sup>3</sup> конденсата, переносят в колбу для титрования, разбавляют водой до 10-15 см<sup>3</sup> и титруют 0,25 моль/дм<sup>3</sup> раствором NaOH в присутствии 2-3 капель фенолфталеина. Таким же образом анализируют остаток кислоты в колбе, предварительно ее, охладив до комнатной температуры. Концентрацию кислоты (%) в каждой пробе рассчитывают по формуле:

$$C(\%) = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot M \cdot d}{2 \cdot 10}, \quad (4.13)$$

где  $V_{\text{NaOH}}$  - объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование 2 см<sup>3</sup> пробы; см<sup>3</sup>,  $C_{\text{NaOH}}$  - концентрация щелочи, моль/дм<sup>3</sup>;  $M$  - молекулярная масса кислоты;  $d$  - плотность раствора, г/см<sup>3</sup>.

Экспериментальные данные заносят в таблицу 4.6.

Результаты определения состава и температуры кипения  
азеотропной смеси \_\_\_\_\_ кислота - вода

№ проб	Интервалы температур	$V_{\text{NaOH}}$ , $\text{см}^3$	% кислоты в пробе
1			
2			
3			
.			
.			

По полученным данным определяют состав азеотропа (в %) и его температуру кипения. Полученные результаты представляют графически.

Вторую часть работы выполняют так же, как работу 15. Готовят ряд смесей с учетом того, что состав азеотропной смеси известен. Каждую смесь перегоняют в аппарате, изображенном на рис. 5 (см. работу 15). По полученным данным строят диаграмму температура - состав. Состав конденсата находят из калибровочного графика, построенного на основании данных титрования проб растворов кислоты щелочью.

Задания к лабораторной работе

1. Определить состав (%) и температуру кипения азеотропной смеси кислота - вода.
2. По опытным данным построить график температура - состав. Какая линия на диаграмме при этом получается?
3. Построить часть диаграммы температура - состав бинарной системы кислота - вода.