

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению лабораторных работ по
дисциплине «Теоретические основы химической технологии»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Теоретические основы химической технологии» для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

Составители

Л.В. Москаленко, канд.техн.наук

Е.В. Вернигорова, ассистент.

Отв. редактор

А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.

СОДЕРЖАНИЕ

Цели и задачи дисциплины	4
Лабораторная работа 1. Определение температурной области протекания обратимой химической реакции	6
Лабораторная работа 2. Определение константы равновесия кс реакции этерификации между уксусной кислотой и этанолом	28
Лабораторная работа 3. Изучение влияния температуры, давления и состава исходной смеси на равновесный состав продуктов реакции	37
Лабораторная работа 4. Кинетика химических реакций. Определение константы омыления сложного эфира	52
Лабораторная работа 5. Изучение кинетики реакции каталитического разложения пероксида водорода	68
Лабораторная работа 6. Гетерогенные равновесия «жидкость \leftrightarrow твердое» в двухкомпонентных системах	75
Лабораторная работа 7. Рефрактометрический анализ ограниченно растворимых тройных систем	87
Лабораторная работа 8. Выращивание кристалла сульфата меди	106
Лабораторная работа 9. Изучение процесса кристаллизации раствора тиосульфата натрия	114
Список литературы	122

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Дисциплина «Теоретические основы химической технологии» ставит своей целью усвоение студентами общих закономерностей протекания основных процессов химической технологии неорганических веществ, формирование навыков вычисления свойств отдельных веществ и химических систем, определения возможности протекания процесса, вычисления скорости химических взаимодействий, расчета материального и теплового балансов процессов, возможность оценивать выход продукта и его чистоту.

Задачами курса являются:

- формирование у будущих специалистов навыков анализа и расчета химико-технологических систем;
- расширение массива методов определения свойств и особенностей физико-химических систем (ФХС) положенных в основу ХТП важнейших производств неорганических веществ;
- получение навыков создания и применения модели ФХС, для расчета и выбора оптимального значения термодинамических и кинетических параметров, а так же материального баланса.

Дисциплина закладывает теоретические основы, на которых будет базироваться изучение последующих специальных дисциплин и работа инженера-технолога на производстве.

ТРЕБОВАНИЯ К УРОВНЮ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Студент после изучения дисциплины должен уметь:

- рассчитать основные показатели физико-химических систем;
- рассчитывать значения термодинамических параметров реакций при любых значениях температуры;
- определить и обосновать оптимальные технологические параметры и показатели процесса, влияние различных факторов на состояние равновесия в системе;
- проанализировать гетерогенные фазовые равновесия систем.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Приобретаемые компетенции ООП при освоении материала предлагаемого раздела – ПК-1 способностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции. Изучив этот материал, бакалавр будет: обладать культурой мышления, способностью к обобщению, готов к анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения. Способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования; использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире; к составлению математических моделей типовых профессиональных задач, нахождению способов их решения и интерпретированию профессионального (физического) смысла полученного математического результата. Сможет применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить обработку информации с использованием прикладных программ деловой сферы деятельности; использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей предметной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования; анализировать технологический процесс как объект управления; планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, математически моделировать физические и химические процессы и явления, выдвигать гипотезы и устанавливать границы их применения. Способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности.

Лабораторная работа 1. Определение температурной области протекания обратимой химической реакции

- Цель:**
- 1 Изучить температурную зависимость термодинамических функций химической реакции (изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия).
 - 2 На основе анализа этих зависимостей определить температурный интервал протекания прямой и обратной реакций.
 - 3 Построить энтальпийную диаграмму реакции.

1.1 Теоретические основы

Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и способность химических систем выполнять полезную работу. Она является важной частью химии и используется для:

- предсказания, возможно ли в принципе протекание реакции в результате смешивания двух различных веществ;
- вычисления количества энергии необходимого теоретически для проведения реакции или выделяющегося при ее проведении;
- предсказания того, до какой степени продвинется реакция, прежде чем она достигнет равновесия.

Термохимия

Область химии, которая занимается исследованиями изменений энтальпии при протекании химических реакций и фазовых превращениях, называется термохимией.

Энтальпия (H) – энергия, которой система обладает при постоянном давлении, она численно равна сумме внутренней U и потенциальной pV энергий:

$$H = U + p \cdot V. \quad (1.1)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; U, P и V в правой части уравнения являются свойствами системы. Изменение энтальпии не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояний, т.е. ΔH является полным дифференциалом.

В термодинамике оперируют величиной ΔH:

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}},$$

при $P = \text{const}$

$$\Delta H = dV + p \cdot dV. \quad (1.2)$$

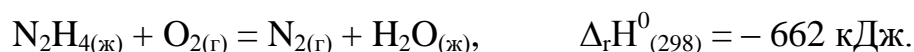
Символ Δ во всех случаях изменения термодинамических функций означает разность последних между конечным и исходным состояниями системы.

Изменение энтальпии при образовании вещества, в химической реакции при плавлении, сублимации, испарении и сгорании обозначается подстрочными индексами между символами Δ и H соответственно: $\Delta_f H$, $\Delta_r H$, $\Delta_m H$, $\Delta_s H$, $\Delta_v H$, $\Delta_c H$ (f – formation, r – reaction, m – melting, s – sublimate, v – vaporization, c – combustion).

Символы $\Delta H^0(T)$ и $\Delta H^0_{(298)}$ означают изменение энтальпии при стандартном состоянии веществ, участвующих в реакции или при фазовом превращении, если температура системы T или $298,15 \text{ K}$.

При написании термохимических уравнений реакций указывают все параметры, влияющие на теплоту химической реакции. Здесь играет роль агрегатное состояние, кристаллическая форма вещества или концентрация раствора. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК изменение энтальпии в экзотермических реакциях имеет отрицательный знак $[-\Delta_r H^0(T)]$, если система выделяет часть своей внутренней энергии в окружающую среду в виде определенного количества теплоты.

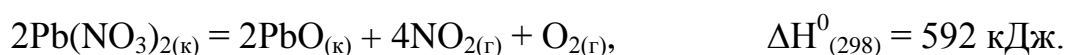
Например:



Если символ $\Delta_r H^0(T)$ следует сразу за конкретной реакцией, к которой он относится, то подстрочный индекс r опускается.

Изменение энтальпии в эндотермической реакции имеет положительный знак, если система увеличивает запас своей внутренней энергии за счет приобретения энергии в виде определенного количества извне, из окружающей среды (см. рисунок 1.1).

Например:



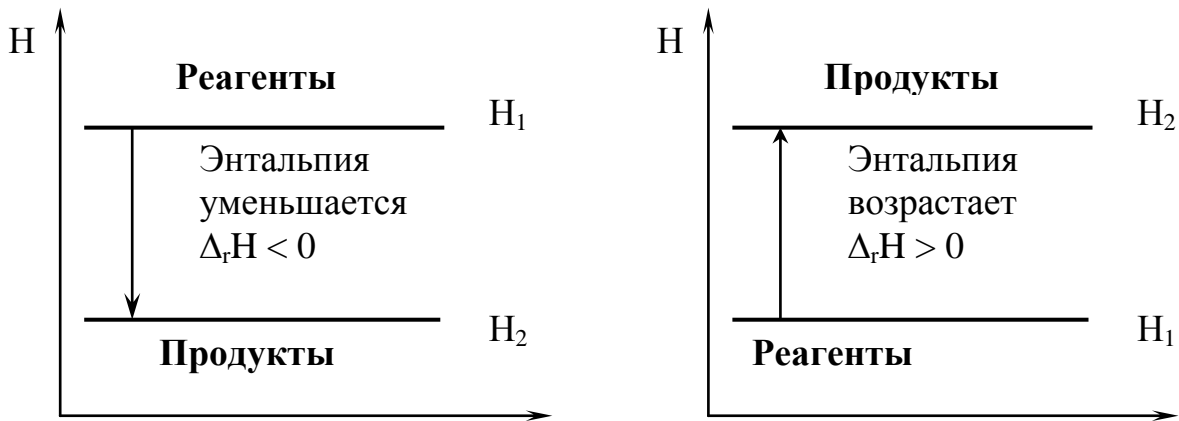


Рисунок 1.1 – Экзотермическая и эндотермическая реакции

В 1936 г. русский ученый Г.И. Гесс экспериментально установил закон, который назвали в его честь:

тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Пусть химический процесс можно осуществить 2 способами (путь А и путь В) в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Иллюстрация к закону Гесса

В соответствии с законом Гесса:

$$\Delta_r H_{\text{путь А}} = \Delta_r H_{\text{путь В}} = \Delta_r H_{\text{стадия В1}} + \Delta_r H_{\text{стадия В2}},$$

т.е. интересующий нас переход (например, путь А) можно рассчитать по теплотам стадий В₁ и В₂. В практических расчетах это осуществляется следующими методами:

а) по теплотам сгорания реагирующих веществ, т.е. по теплотам их окисления до CO₂, H₂O_(ж), N₂, SO₂, галогеноводородов. Пусть на схеме (рисунок 1.2) промежуточные продукты – это продукты сгорания реагентов и продуктов. Тогда, как легко убедиться,

$$\text{теплота реакции} = (\text{сумма теплот сгорания реагентов}) -$$

(сумма теплот сгорания продуктов).

Обозначая $\Delta_c H^0$ – стандартную мольную энтальпию произвольной реакции сгорания – в общем виде можно записать:

$$\Delta_r H^0 = \sum (v_i \cdot \Delta_c H_i^0 (\text{реагенты})) - \sum (v_i \cdot \Delta_c H_i^0 (\text{продукты})).$$

Стандартной теплотой сгорания ($\Delta_c H^0$) называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода 1 моль вещества при стандартном давлении (101325 Па) до простейших оксидов.

б) *по теплотам образования реагирующих веществ из простых веществ* (графита, H_2 , O_2 , N_2 и др.). Пусть на схеме (рисунок 1.2) промежуточные продукты – это простые вещества. Тогда справедливо:

$$\text{теплота реакции} = (\text{сумме теплот образования продуктов}) - (\text{суммы теплот образования реагентов}).$$

В общем виде можно записать:

$$\Delta_r H^0 = \sum (v_i \cdot \Delta_f H_i^0 (\text{продукты})) - \sum (v_i \cdot \Delta_f H_i^0 (\text{реагенты})).$$

Стандартной теплотой образования ($\Delta_f H^0$) называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ (или элементов) при стандартных условиях (101325 Па).

Величины стандартных теплот образования и сгорания приводятся в термодинамических таблицах при базисной температуре 298,15 К, принимаемой в качестве стандартной [8].

Обозначение: $\Delta_c H^0_{(298)}$, $\Delta_f H^0_{(298)}$.

с) *по средним энергиям связей*, т.е. по энергиям разрыва всех одинаковых связей в молекуле, так что сумма всех энергий связи для молекулы равна теплоте ее атомизации. Если на схеме (рисунок 1.2) промежуточные вещества – атомы, то

$$\text{теплота реакции} = (\text{сумма средних энергий связи реагентов}) - (\text{сумма средних энергий связи продуктов}).$$

Изменение энтальпии в результате реакции можно представить с помощью энтальпийной диаграммы (рисунок 1.3). Верхний уровень на этой диаграмме

называется исходным уровнем. Он соответствует значению энтальпии $\Delta H^0 = 0$ и условно изображает свободные элементы в их стандартных состояниях. Для эндотермических реакций исходный уровень оказывается расположенным в нижней части диаграммы.

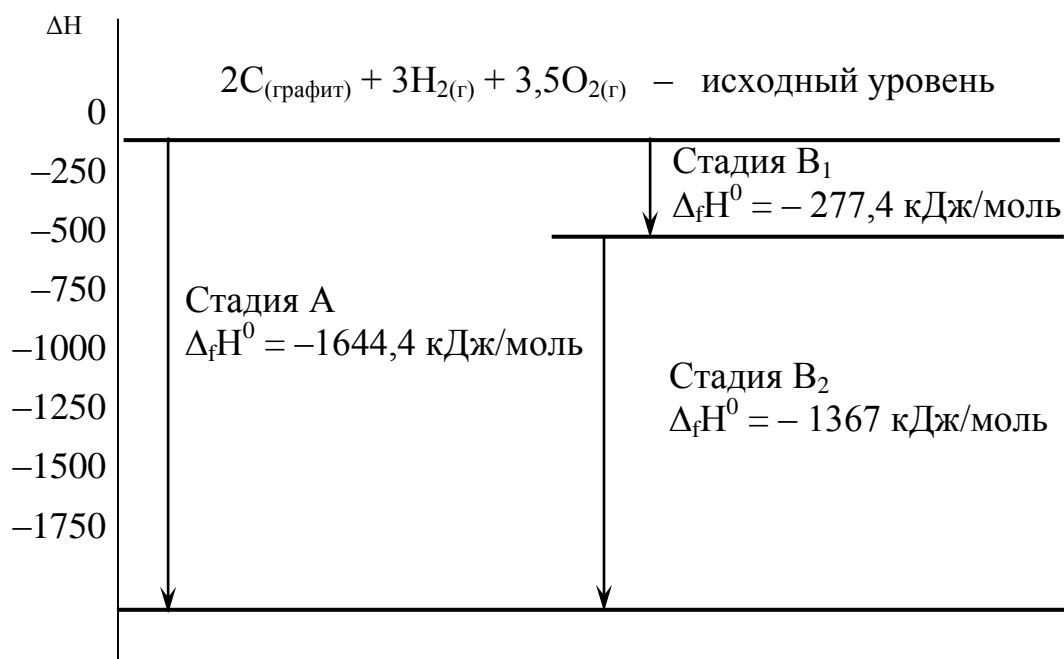
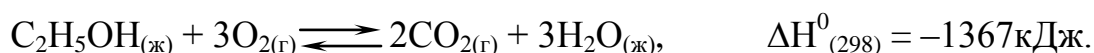


Рисунок 1.3 – Энтальпийная диаграмма сгорания этанола

Рассмотрим построение энтальпийной диаграммы горения этанола:

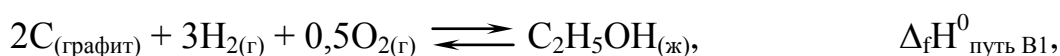


Энтальпийная диаграмма должна включать два пути образования продуктов сгорания этанола:

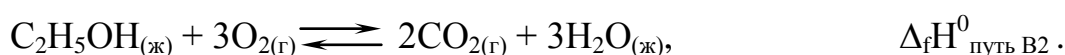
– путь А соответствует образованию продуктов из элементов в их свободных стандартных состояниях:



– путь В состоит из двух последовательных стадий, из которых V_1 – стадия образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ из свободных элементов в их свободных состояниях:



V_2 – стадия сгорания $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$, т.е. рассматривается реакция:



Теплоемкость

Истинной теплоемкостью тела называется отношение бесконечно малого количества теплоты δQ , полученного телом, к соответствующему приращению его температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.3)$$

Удельной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К.

Размерность c [Дж/(г·К)].

Молярной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1 К.

Размерность C [Дж/(моль·К)].

В зависимости от условий нагревания или охлаждения различают теплоемкость при постоянном объеме C_v и теплоемкость при постоянном давлении C_p .

Средней молярной теплоемкостью C_{cp} в интервале температур от T_1 до T_2 называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к 1 молю вещества, к приращению температуры:

$$C_{cp} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)}. \quad (1.4)$$

Истинная теплоемкость зависит от природы вещества, температуры и условий, при которых происходит переход теплоты к системе. Количество теплоты, переданное телу при $V = \text{const}$, равно приращению внутренней энергии тела $\delta Q_v = \Delta U$. Количество теплоты, переданное телу при $P = \text{const}$, равно приращению энтальпии тела $\delta Q_p = \Delta H$.

Если одна или несколько переменных поддерживаются постоянными, в то время как другие изменяются, то производные называются частными производными по отношению к изменяющейся переменной. Знак d изменяют на Δ , а постоянные величины указывают промежуточными индексами. Отсюда для истинной молярной теплоемкости при постоянных объемах давлении получаем выражения:

$$C_v = \left(\frac{U}{T} \right)_v,$$

$$C_p = \left(\frac{H}{T} \right)_p, \quad (1.5)$$

$$C_p = C_v + R,$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)).

Зависимость теплоемкости от температуры представляют в виде эмпирических полиномиальных уравнений. Например,

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ (для органических веществ),}$$

$$C_p = a + bT + c'/T^2 \text{ (для неорганических веществ),}$$

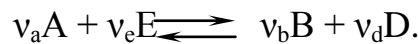
где a, b, c, c' – коэффициенты.

Коэффициенты a, b, c, c' находят экспериментально спектроскопическими методами. Для многих веществ они приведены в справочных таблицах [8].

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.

Уравнение Кирхгофа

Рассмотрим реакцию:



Обозначим через $H^0(T)$ стандартное значение энтальпии участника реакции при температуре T . Общее изменение энтальпии $H^0(T)$ реакции в соответствии с законом Гесса выразится равенством:

$$\Delta H^0(T) = v_b \cdot H_B^0(T) + v_d \cdot H_D^0(T) - v_a \cdot H_A^0(T) - v_e \cdot H_E^0(T). \quad (1.6)$$

Если реакция протекает при $P = \text{const}$, то $H^0(T)$ является тепловым эффектом реакции. Продифференцируем это уравнение по температуре:

$$\left(\frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = v_b \left(\frac{H_B^0(T)}{T} \right)_p + v_d \left(\frac{H_D^0(T)}{T} \right)_p - v_a \left(\frac{H_A^0(T)}{T} \right)_p - v_e \left(\frac{H_E^0(T)}{T} \right)_p.$$

Так как $(H/T)_p = C_p$, то

$$\left(\frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = v_b \cdot C_p B + v_d \cdot C_p D - v_a \cdot C_p A - v_e \cdot C_p E$$

или

$$\left(\frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = (i \cdot C_{pi})_{\text{прод}} - (i \cdot C_{pi})_{\text{реар}} = \Delta C_p.$$

Таким образом, мы получим для изобарного процесса:

$$\left(\frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (1.7)$$

аналогично для изохорного процесса:

$$\left(\frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_v = \Delta C_v. \quad (1.8)$$

Эти уравнения называют уравнениями Кирхгофа в дифференциальной форме. Они позволяют оценить влияние температуры на тепловой эффект реакции. Влияние температуры на тепловой эффект реакции обуславливается знаком величины ΔC_p (или ΔC_v). Возможны 3 случая:

- 1 при $\Delta C_p > 0$ величина $(\Delta_r H^0(T)/T)_p > 0$, т.е. при повышении температуры тепловой эффект возрастает;
- 2 при $\Delta C_p < 0$ величина $(\Delta_r H^0(T)/T)_p < 0$, т.е. при повышении температуры тепловой эффект реакции уменьшается ;
- 3 при $\Delta C_p = 0$ величина $(\Delta_r H^0(T)/T)_p = 0$, т.е. тепловой эффект не зависит от температуры.

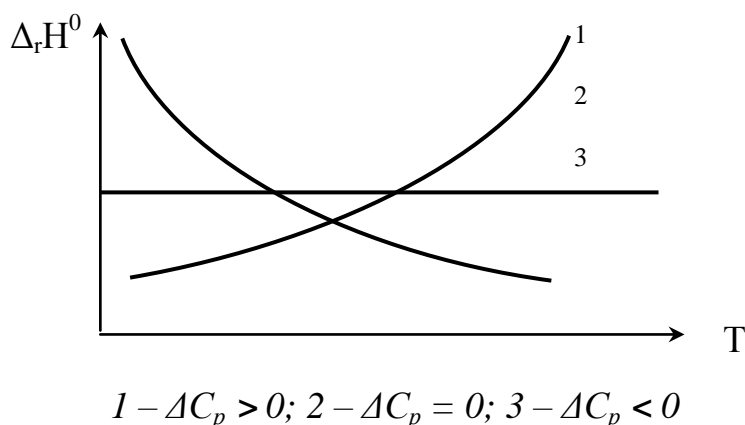


Рисунок 1.4 – Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры

Кривые на рисунке 1.4 выражают зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Для получения расчетной формулы уравнение Кирхгофа надо проинтегрировать в пределах интервала температур от 298 К до T:

$$\int_{298}^T \Delta_r H^0(T) = \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (1.9)$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) называют уравнением Кирхгофа в интегральной форме. Для аналитического вычисления интеграла необходимо знать зависимость ΔC_p от температуры. Решают уравнение несколькими способами:

1. Принимают $\Delta C_p = 0$, т.е. допускают, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

2. Используют сумму средних теплоемкостей $\Delta C_{p(\text{cp})}^0 = \text{const}$ для интервала от 298 до T. Тогда:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta C_{p(\text{cp})}^0 (T - 298). \quad (1.11)$$

3. Используют интерполяционные уравнения зависимости теплоемкости от температуры. Например, $C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$.

В этом случае:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2. \quad (1.12)$$

Подставляя в уравнение и интегрируя, получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta a(T - 298,15) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298,15^2) + \\ + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298,15^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Этим способом получают наиболее точные результаты.

Второй закон термодинамики. Энтродия

Второй закон термодинамики утверждает, что все самопроизвольные процессы сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения.

Существует много формулировок этого закона. Но главная мысль всех этих формулировок заключается в том, что в любой изолированной системе при протекании процесса происходит возрастание степени беспорядка, т.е. энтропии.

Следовательно, изменение энтропии может служить для изолированных систем критерием протекания самопроизвольного процесса. При равновесии значе-

ние энтропии максимально.

Для неизолированных систем (в том числе химических), согласно второму закону термодинамики, теплообмен с окружающей средой приводит к изменению энтропии системы:

$$dS = \frac{Q}{T}. \quad (1.14)$$

Однако имеется одно условие: тепловая энергия должна передаваться обратимым путем.

Известно, что при обратимом процессе совершаемая системой работа: $W_{\text{обр}} > W_{\text{необр}}$, следовательно,

$$Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}, \quad \frac{Q_{\text{обр}}}{T} > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}, \quad dS > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}.$$

Тогда математическое выражение для энтропии в общем виде будет:

$$dS \geq \frac{Q}{T}, \quad (1.15)$$

где знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства к обратимым.

Энтропия является функцией состояния и ее изменение dS не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы:

$$dS = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \frac{Q}{T}. \quad (1.16)$$

Энтропия вещества зависит от его природы и массы, а также от температуры. В расчетах используют стандартное значение энтропии, которую обозначают символом $S^0(T)$ или $S^0_{(298)}$. Изменение энтропии в фазовых превращениях вещества, находящегося в стандартном состоянии, обозначают символами $d_i S^0(T)$ или $d_i S^0(298)$, где i – подстрочный индекс, указывающий характер реакции или фазового превращения ($i = f, r, m, s, v, c$).

К фазовым превращениям относят процессы плавления, кристаллизации, испарения, конденсации и т.п. Такие процессы протекают при постоянном давлении и постоянной температуре. Изменение энтропии (dS^0) в этих процессах можно вычислить по уравнению:

$$d_i S^0 = S_{\text{кон}}^0 - S_{\text{нач}}^0 = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{Q_i}{T} = \frac{1}{T} \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} Q_i = \frac{1}{T} \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} d(\Delta_i H^0) = \frac{\Delta_i H^0}{T}, \quad (1.17)$$

где $\Delta_i H^0$ и T – изменение стандартного значения энтальпии и температура фазового перехода.

Изменение энтропии в химических реакциях

При протекании химической реакции изменение энтропии рассчитывают с использованием стандартных значений энтропий её участников:

$$\Delta_r S^0 = (v_i \cdot S_i^0(\text{продукты})) - (v_i \cdot S_i^0(\text{реагенты})). \quad (1.18)$$

Изменение энтропии химической реакции равно разности между суммой стандартных энтропий продуктов и суммой стандартных энтропий реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

Изменение энтропии реакции $\Delta_r S^0(T)$ при заданной температуре находят из соотношения:

$$d(\Delta_r S) = \Delta C_p \cdot dT/T.$$

После интегрирования в интервале температур от 298 К до T получают:

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (1.19)$$

Для аналитического вычисления интеграла необходимо знать зависимость ΔC_p от температуры, например:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2. \quad (1.20)$$

После подстановки уравнения (1.20) в (1.19) и интегрирования, получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0(T) = & \Delta_r S^0(298) + \Delta a \cdot \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + \Delta b \cdot (T - 298,15) + \\ & + \frac{\Delta c}{2} \cdot (T^2 - 298,15^2) + \frac{\Delta c'}{2} \cdot \left(\frac{1}{298,15^2} - \frac{1}{T^2}\right). \end{aligned} \quad (1.21)$$

Для того чтобы судить о направлении самопроизвольного процесса в открытых и закрытых системах, необходимо знать не только изменение энтропии системы, но и изменение энтропии окружающей среды. Второй закон требует, чтобы в результате самопроизвольного процесса выростала суммарная энтропия си-

стемы и её окружения.

Для любого самопроизвольного процесса:

$$dS_{\text{полн}} > Q,$$

где полное (суммарное) изменение энтропии $dS_{\text{полн}}$ в результате химического или физического превращения определяется выражением:

$$dS_{\text{полн}} = dS_{\text{система}} + dS_{\text{окружение}}. \quad (1.22)$$

Изменение энтропии в окружающей среде. Суммарное изменение энтропии

Термодинамические соображения позволяют показать, что изменение энтропии равно отношению энергии, переданной в форме теплоты Q к абсолютной температуре T , при которой происходит передача энергии, т.е.:

$$dS = \frac{Q}{T}. \quad (1.23)$$

Это изменение энтропии может быть отнесено либо к системе, либо к её окружению.

Если Q передается обратимым путем, то в экзотермическом процессе энергия, теряемая системой, равна энергии, которую приобретает ее окружение. И, наоборот, в эндотермическом процессе энергия, поглощаемая системой, равна энергии, которую теряет окружение системы.

Поэтому можно записать:

$$Q_p(\text{система}) = Q_p(\text{окружение}). \quad (1.24)$$

При $P = \text{const}$ энергия, передаваемая в форме теплоты в ходе химической реакции, равна изменению энтальпии dH . Следовательно:

$$dH = Q_p(\text{система}). \quad (1.25)$$

Тогда из уравнений (1.23) и (1.22) получим:

$$dS_{\text{окруж}} = -\frac{dH}{T}. \quad (1.26)$$

В соответствии с уравнением (1.22) суммарное изменение энтропии при протекании самопроизвольного процесса равно сумме изменения энтропии системы и изменения энтропии в окружающей среде. Изменение энтропии в системе, где

протекает химическая реакция, определяется уравнением (1.17), а изменение в окружающей среде – уравнением (1.25).

Суммарное изменение энтропии, которым сопровождается химическое превращение, будет равно:

$$\Delta S_{\text{полн}}^0 = \Delta_r S^0 - \frac{\Delta_r H^0}{T}. \quad (1.27)$$

Энергия Гиббса

Для того, чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, как видно из уравнения (1.27), следует учитывать два фактора – энергию и энтропию.

а) Энергия. Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению минимума своей потенциальной энергии. Например, если поместить мяч на вершине холма, он будет скатываться вниз. Мяч теряет потенциальную энергию до тех пор, пока она не достигнет минимума у подножия холма. В химических системах при протекании реакции в условиях постоянного давления изменение энергии определяется изменением энтальпии. В экзотермических реакциях система теряет энергию до тех пор, пока энтальпия системы не достигнет минимума.

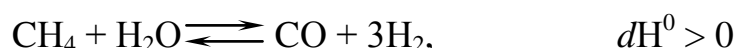
б) Энтропия. Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению максимального беспорядка, т.е. к увеличению энтропии.

Вместе с тем, реакция синтеза аммиака:



протекает самопроизвольно при $t < 0$ несмотря на то, что энтропия в результате протекания реакции уменьшается. Движущей силой рассматриваемой реакции является изменение энтальпии.

Реакция паровой конверсии метана:



является эндотермической, однако при $t > 900^\circ\text{C}$ протекает самопроизвольно, несмотря на то, что система поглощает энергию.

Движущей силой рассматриваемой реакции является изменение энтропии, которая в этой реакции значительно увеличивается.

Каким же образом сбалансировать между собой указанные выше два фактора, т.е. учесть одновременно действие каждого из них? Это позволяет сделать особая термодинамическая функция состояния, которая называется свободной энергией или энергией Гиббса и обозначается буквой G . Функция Гиббса определяется с помощью уравнения (1.27), которое в общем виде записывается так:

$$dS_{\text{полн}} = dS_{\text{система}} - \frac{dH}{T}. \quad (1.28)$$

Если умножить последнее уравнение на $(-T)$, получим:

$$-T \cdot dS_{\text{полн}} = dH - T \cdot dS_{\text{система}}.$$

Член $-T \cdot dS_{\text{полн}}$ определяет изменение свободной энергии реакционной системы:

$$dG = -T \cdot dS_{\text{полн}}. \quad (1.29)$$

Это уравнение позволяет записать уравнение (1.27) в виде

$$dG = dH - T \cdot dS_{\text{система}}, \quad (1.30)$$

где dG , dH и dS относятся к реакционной системе.

Уравнение (30) можно записать как изменение энтальпии:

$$dH = dG + T \cdot dS, \quad (1.31)$$

которое включает изменение свободной энергии и изменение энтропии реакционной системы, dG представляет собой часть изменения энтальпии, которая может использоваться для выполнения полезной работы (рисунок 1.5).

Остальная часть изменения энтальпии не может использоваться для выполнения работы. Она соответствует энтропийному члену $T \cdot dS$ и называется связанной энергией. Отметим, что энтропийный член включает в качестве множителя абсолютную температуру. Этот множитель позволяет учесть, что при высоких температурах материальные системы более разупорядочены, чем при низких температурах.

dH	
dG	$T \cdot dS$

dH – полное изменение энергии при $P = const$, $T = const$;

dG – свободная энергия Гиббса ;

$T \odot dS$ – связанная энергия.

Рисунок 1.5 – Две составляющие, в виде суммы которых можно представить изменение энтальпии

Для процессов, протекающих при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, используют энергию Гельмгольца (A):

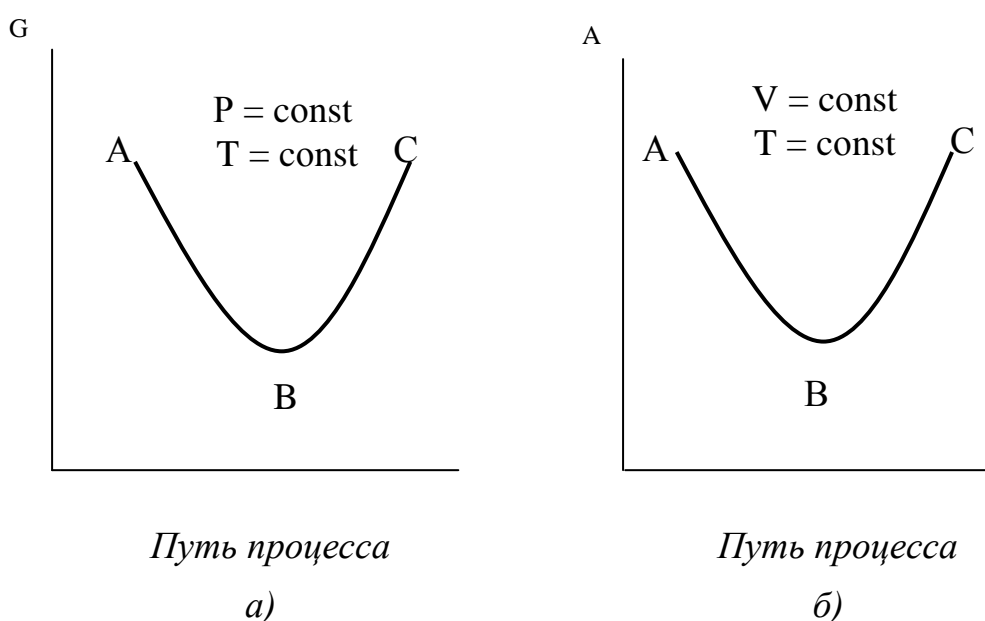
$$A = U - T \cdot S, \quad (1.32)$$

где U – внутренняя энергия системы.

Энергия Гельмгольца характеризует ту часть энергии, которая в изохорно – изотермическом процессе превращается в работу

$$dA = dU - T \cdot dS. \quad (1.33)$$

На рисунке 1.6 представлено изменение энергии Гиббса и Гельмгольца. По оси абсцисс отложен "путь процесса", под которым обычно понимают какую-либо величину, которая меняется при протекании процесса и доступна опытному определению (например, изменение концентрации одного из компонентов).



AB – необратимый самопроизвольный процесс;

BC – необратимый не самопроизвольный процесс;

B – состояние равновесия.

Рисунок 1.6 – Изменение энергии Гиббса (а) и энергии Гельмгольца (б) при протекании процесса

На рисунке 1.6 видно, что в состоянии равновесия системы (точки В) обе функции достигают минимума. Линия АВ соответствует необратимому самопроизвольно идущему процессу, а линии ВС – несамопроизвольному процессу, для осуществления которого системе необходимо сообщить энергию извне.

Итак, общие условия равновесия следующие:

a) в изолированной системе энтропия постоянна и максимальна ($dS = 0$, $d^2S < 0$);

b) в системе при T , $V = \text{const}$ энергия Гельмгольца постоянна и минимальна ($dA = 0$, $d^2A > 0$);

c) в системе при T , $P = \text{const}$ энергия Гиббса постоянна и минимальна ($dG = 0$, $d^2G > 0$).

Самопроизвольное протекание процесса возможно, если:

a) $\Delta S > 0$ (для изолированной системы);

b) $\Delta A < 0$ (для системы при T , $V = \text{const}$);

c) $\Delta G < 0$ (для системы при T , $P = \text{const}$).

Направления протекания обратимой реакции

Рассмотрим реакцию:



При $\Delta G = 0$ – наблюдается равновесие химической реакции;

$\Delta G < 0$ – возможно самопроизвольное протекание прямой реакции;

$\Delta G > 0$ – возможно самопроизвольное протекание обратной реакции.

Это справедливо при содержании реагирующих веществ в системе, равным $P_A = P_E = P_B = P_D = 1$.

Если в исходной смеси отсутствуют продукты реакции (В и D), то возможно самопроизвольное протекание реакции и при $dG > 0$, но при этом равновесная степень превращения будет мала (для реакции $A \rightleftharpoons B$ меньше 0,5).

При увеличении значения ΔG равновесная степень уменьшается и при $\Delta G > 40$ кДж/моль близка к нулю. Таким образом, при использовании чистых реагентов при:

a) $\Delta G > 40$ кДж/моль прямая реакция практически не протекает;

б) $\Delta G > -40$ кДж/моль прямая реакция практически необратима.

Методы расчета изменения энергии Гиббса химических реакций

Энергию Гиббса $\Delta_r G^0(T)$ химических реакций можно рассчитывать разными методами.

1. По стандартным данным для базовой температуры 298,15 К:

$$\Delta_r G^0_{(298)} = \Delta_r H^0_{(298)} - 298,15 \cdot \Delta_r S^0_{(298)}.$$

По этому уравнению оценивают возможность самопроизвольного протекания химической реакции или фазового превращения при допущении, что для реакции сумма изменений теплоемкостей ΔC_p^0 близка к нулю и не зависит от температуры.

2. В широком температурном интервале от 298 до T учитывают температурную зависимость $\Delta C_p^0 = f(T)$ в виде равенства:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T), \quad (1.35)$$

где

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT,$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT.$$

Уравнение (1.35) может быть решено несколькими методами:

2.1. По суммам средних теплоемкостей $\Delta C_{(cp)p}^0$ для интервала от 298 до T .

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0_{(298)} + \Delta C_{(cp)p}^0 (T - 298,15) - T \cdot \Delta_r S^0_{(298)} - T \cdot \Delta C_{(cp)p}^0 \ln\left(\frac{T}{298,15}\right).$$

2.2. Методом раскрытия входящих в уравнение интегралов [см. уравнения (1.13) и (1.21)].

2.3. Методом Тёмкина-Шварцмана, согласно которому уравнение (35) для неорганических веществ представляют в перегруппированном виде:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0_{(298)} - T \cdot \Delta_r S^0_{(298)} - T \cdot (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}).$$

Здесь M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} – множители, определяемые только температурой, приведены в соответствующих таблицах Тёмкина-Шварцмана.

2.4. Методом высокотемпературных ($T > 298$) и низкотемпературных ($T < 298$) составляющих энтальпии и энтропии:

$$\int_{298}^T \Delta C_p^0 \cdot dT = \nu_i [H^0(T) - H^0(298)]_i,$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} \cdot dT = v_i [S^0(T) - S^0(298)]_i.$$

3. Значения $\Delta_r G^0(T)$ реакций находят как алгебраическую сумму $\Delta_f G_i^0(T)$ для компонентов с учетом стехиометрических коэффициентов при них:

$$\Delta_r G^0(T) = [v_i \Delta_f G_i^0(\text{продукты})] - [v_i \Delta_f G_i^0(\text{реагенты})].$$

4. Расчет $\Delta_r G^0(T)$ можно выполнить методом Φ^* -потенциала (абсолютных энтропии приведенных термодинамических потенциалов).

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T_1) + T \cdot \sum v_i \cdot \left[\frac{(G^0(T) - H^0(T_1))}{T} \right]_i. \quad (1.36)$$

В отличие от уравнения (1.35) тепловой эффект в формуле (1.36) рассчитывают не для температуры T , а для базисной температуры T_1 (чаще всего $T_1 = 0$ К), от которой вычислено для температуры T значение Φ^* -потенциала:

$$\Phi_i^* = - \left[\frac{(G^0(T) - H^0(T_1))}{T} \right]_i.$$

В справочнике [8] Φ_i^* даны со знаком (-).

1.2 Порядок выполнения работы

Выполнение лабораторной работы проводится каждым студентом самостоятельно. Вариант задания студент выбирает по таблице 1.1 в соответствии с его номером в списке группы.

Таблица 1.1 – Варианты заданий к лабораторной работе

Номер варианта	Реакция	Температурный интервал, К
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	500 – 1200
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	300 – 1200
3	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	300 – 1200
4	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	300 – 1200
5	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	300 – 1200
6	$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	300 – 1200
7	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons 0,5\text{H}_2 + 1,5\text{N}_2$	300 – 1000
8	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	300 – 1000
9	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	300 – 1200
10	$\text{S(ТВ)} + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	300 – 1200

11	$S_2(\text{ТВ}) + 4H_2O \rightleftharpoons 2SO_2 + 4H_2$	300 – 1500
12	$SO_2 + C_{12} \rightleftharpoons SO_2C_{12}$	300 – 1200
13	$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$	300 – 1000
14	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$	700 – 2000
15	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	700 – 2000
16	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + 2H_2$	700 – 2000
17	$C(\text{ТВ}) + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	300 – 2000
18	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	300 – 1200
19	$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2O + H_2O$	300 – 1200
20	$3CO + 6H_2 \rightleftharpoons C_3H_7OH + 2H_2O$	300 – 1200
21	$MgCO_3(\text{ТВ}) \rightleftharpoons MgO(\text{ТВ}) + CO_2$	800 – 1200
22	$CaCO_3(\text{ТВ}) \rightleftharpoons CaO(\text{ТВ}) + CO_2$	800 – 1200

Выполнение лабораторной работы включает:

1. Допуск к лабораторной работе.

2. Подготовку исходных данных. Для выбранной реакции из справочника [8] необходимо выписать стандартные теплоты образования компонентов реакции ($\Delta_f H_i^0$), энтропии (S_i^0), коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры (a, b, c, c'). Исходные данные заносятся в таблицу 1.2.

Таблица 1.2 – Исходные данные

Вещество	a	b	c	c'	$\Delta_f H_i^0$	S_i^0
A						
E						
B						
D						

3. Получение расчетных данных. Для получения расчетных данных используется программа, составленная с использованием электронной таблицы и находящаяся в интегрированной системе EXCEL. Результаты расчета заносятся в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Результаты расчета

Температура, °C	$\Delta_r H^0(T)$, кДж/моль	$\Delta_r S^0(T)$, Дж/(моль·К)	$\Delta_r S^0(T) \circ T$, кДж/моль	$\Delta_r G^0(T)$, кДж/моль
300				
400				

...				
Конечная температура				

4. Обработку полученных данных, которая включает:

4.1. Построение энтальпийной диаграммы при $T = 298 \text{ K}$ и её описание.

4.2. Построение графиков зависимостей ΔH^0 , ΔS^0 , $T \cdot \Delta S^0$ и ΔG^0 от температуры и определение температуры, при которой $\Delta G^0 = 0$.

4.3. Описание зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры на основании построенных графиков и данных таблицы.

4.4. Определение температурных интервалов, в которых:

- возможно самопроизвольное протекание прямой реакции;
- возможно самопроизвольное протекание обратной реакции;
- прямая реакция практически необратима;
- невозможно осуществление прямой реакции.

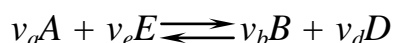
5. Подготовку отчета и его защиту. Отчет должен включать:

- распечатку программы, где приведена тема лабораторной работы, исходные данные и расчет термодинамических параметров в температурном интервале;
- энтальпийную диаграмму реакции и её описание;
- заполненную таблицу расчетных данных, необходимые графики и пояснения;
- результаты анализа полученных данных.

Защита отчета заключается в обосновании правильности принятых решений при анализе полученных данных.

1.3 Описание программы Excel «ТОТНВ лабораторная работа_1.exe»

Программа предназначена для расчета термодинамических характеристик реакций типа:



при любой температуре.

Программа составлена с использованием электронной таблицы Excel.

Особенностью электронной таблицы является то, что каждая ячейка таблицы

имеет свое обозначение (по горизонтали нумеруется буквами, а по вертикали – цифрами), например, А1, В6, Н35 и т.д. Каждое перемещение курсора заставляет маркер перепрыгивать в соответствующие клетки таблицы. Обозначение клетки стоит в левом верхнем углу в отдельной ячейке.

Ячейки таблицы могут иметь различные размеры и в них можно записывать текстовую и числовую информацию. Кроме того, таблица обладает вычислительными возможностями: в любую ячейку можно записать математическое выражение, сложную формулу и даже программу расчета. Результаты расчета будут вычислены в ячейке.

В данной программе в ячейки А10 и А11 вводят химические формулы исходных реагентов, а в ячейки А14 и А15 – продуктов реакции.

В ячейки (В10 – Н10) и (В11 – Н11) вносят справочные данные исходных реагентов в соответствии с шапкой таблицы, в ячейки (В14 – Н14) и (В15 – Н15) – продуктов реакции.

Формулы, записанные в ячейках:

В18 – Изменение числа молей в результате протекания реакции.

С18 – Расчет теплового эффекта реакции (изменения энтальпии) при стандартных условиях(уравнение 1.6).

Д18 – Расчет изменения энтропии при стандартных условиях.

(Е18 – Н18) – Расчет коэффициентов изобарной теплоемкости для химической реакции(Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$).

С19 – Расчет изменения энергии Гиббса реакции при стандартных условиях.

Е21 – Заданное значение Т в К.

Д23 – Вычисляется температура в градусах С.

Е25 – Расчет теплового эффекта химической реакции (изменения энтальпии) при температуре Т, К (уравнение 1.13).

Е26 – Расчет изменения энтропии при протекании реакции при температуре Т, К (уравнение 1.21).

Е27 – Расчет изменения энергии Гиббса реакции при Т, К (уравнение 1.35).

Е28 – Расчет термодинамической константы равновесия.

Е29 – Константа равновесия $\ln K_p^0$.

Е30 – Константа равновесия K_p^0 .

1.4 Контрольные вопросы

1. Понятия, термины и величины в химической термодинамике: система, окружающая среда, состояние системы, параметры состояния системы (интенсивные и экстенсивные), термодинамический процесс, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые процессы, химическая реакция.
2. Первое начало термодинамики – сохранение энергии. Тепловой эффект.
3. Термохимические уравнения. Закон Гесса.
4. Расчёт теплового эффекта по теплотам образования и теплотам сгорания исходных веществ.
5. Теплоёмкость. Связь теплоёмкости с термодинамическими функциями.
6. Зависимость теплоёмкости от температуры, истинная и средняя теплоёмкость.
7. Зависимость теплового эффекта от температуры.
8. Второе начало термодинамики для обратимых и необратимых процессов.
9. Второй и третий законы термодинамики.
10. Энтропия. Абсолютная и стандартная энтропия.
11. Изменение энтропии при фазовых превращениях и в химических реакциях.
12. Зависимость энтропии от температуры. Условия равновесия изолированных систем.
13. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии направления процесса и равновесия в закрытых системах.
14. Расчёт изменения энергии Гиббса химических реакций.
15. Химический потенциал. Определение. Физический смысл химического потенциала.
16. Условия самопроизвольного протекания реакций (открытых систем). Химический потенциал идеального и реального газа.

Лабораторная работа 2. Определение константы равновесия K_c реакции этерификации между уксусной кислотой и этанолом

Приобретаемые компетенции ООП при изучении материала предлагаемого раздела – ОК-1, ОК-7, ПК-8. В результате освоения материала бакалавр будет: обладать культурой мышления, способностью к обобщению, готов к анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения; стремиться к саморазвитию, повышению своей квалификации и мастерства, способности приобретать новые знания в области техники и технологии, естественных наук; составлению математических моделей типовых профессиональных задач, нахождению способов их решения и интерпретированию профессионального (физического) смысла полученного математического результата.

- Цель:**
1. Экспериментальное определение равновесной степени превращения x^* и константы равновесия K_c реакции этерификации между уксусной кислотой и этанолом.
 2. Расчет x^* и K_c на основе термодинамических данных и сравнение их с экспериментальными значениями.

Оборудование и реактивы:

- Колба мерная с пробкой – 100 см³.
- Пипетки – 5, 10, 25 см³.
- Бюретка для титрования.
- Этанол.
- Уксусная кислота.
- Этилацетат.
- HCl.
- Вода дистиллированная.
- Стандартный раствор NaOH.
- Фенолфталеин.

2.1 Теоретические основы

Химическое равновесие реакций, протекающих в растворах

При наступлении химического равновесия число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной смеси и влияние на них изменения внешних условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет важное практическое значение.

Реакции в идеальном растворе

Идеальным считают раствор, для каждого из компонентов которого выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^{\circ} x_i, \quad (2.1)$$

где p_i , p_i° – давление насыщенного пара компонента i над раствором и чистым компонентом соответственно;

x_i – мольная доля компонента i в жидкой фазе.

Предполагается также, что для газовой фазы справедливы законы идеального газа. При рассмотрении равновесия реакции в идеальном растворе пользуются константами равновесия K_x , K_m , K_c , выраженными соответственно через молярные доли компонентов x_i , моляльность m_i и молярность c_i .

Рассмотрим реакцию, протекающую в жидкой фазе:



Для вывода соотношения между концентрациями компонентов в равновесной смеси воспользуемся общим условием равновесия через химические потенциалы. При $P = \text{const}$, $T = \text{const}$

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu_B dn_B + \mu_D dn_D - \mu_A dn_A - \mu_E dn_E, \quad (2.3)$$

где μ_i — химический потенциал i -го компонента;

dn_A и dn_E пишем с отрицательным знаком, т. к. исходные вещества расхо-

дуются.

Вещества А, Е, В, D реагируют пропорционально стехиометрическим коэффициентам.

$$-\frac{dn_A}{v_A} = -\frac{dn_E}{v_E} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_D}{v_D} = d\lambda \quad (2.4)$$

Изменение λ (ее называют химической переменной) определяет долю любого компонента от стехиометрического количества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате ее. До начала реакции $\lambda = 0$, после превращения стехиометрических количеств $\lambda = 1$. Величины dn_A , dn_B , dn_D и $d\lambda$ можно заменить на $v_A \cdot \Delta\lambda$, $v_E \cdot \Delta\lambda$, $v_B \cdot \Delta\lambda$, $v_D \cdot \Delta\lambda$. Подставив эти значения в уравнение (2.3) и разделив обе части этого выражения на $d\lambda$, получим:

$$\Delta_r G = (dG/d\lambda)_{P,T} = v_B \mu_B + v_D \mu_D - v_A \mu_A - v_E \mu_E = \sum v_i \mu_i, \quad (2.5)$$

где $\Delta_r G$ — энергия Гиббса химической реакции при $\lambda = 1$.

Зависимость химического потенциала μ_i компонента i в идеальном растворе от молярной доли этого компонента в растворе выражается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \quad (2.6)$$

где μ_i — химический потенциал чистого i -го компонента ($x = 1$).

Подставляя уравнение (2.6) в уравнение (2.5), получим:

$$\Delta_r G = v_B \mu_B^* + v_D \mu_D^* - v_A \mu_A^* - v_E \mu_E^* + RT \ln((x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D}) / (x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E})) \quad (2.7)$$

Если представить, что в системе наступило равновесие, то $\Delta_r G = 0$, а (2.7) превращается в равенство:

$$v_B \mu_B^* + v_D \mu_D^* - v_A \mu_A^* - v_E \mu_E^* = -RT \ln K_x \quad (2.8)$$

Подставляя это значение в (7), получим:

$$\Delta_r G = RT(\ln(x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) - \ln K_x) \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) является уравнением **изотермы химической реакции**

Чтобы самопроизвольно осуществлялась прямая реакция, изменение энергии Гиббса должно быть отрицательным, а это возможно при условии:

$$\ln(x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) < \ln K_x.$$

Если $\ln(x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) > \ln K_x$, то самопроизвольно пойдет обратная реакция.

При установлении равновесия $\ln(x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) = \ln K_x$

Таким образом, константы равновесия реакции в идеальном растворе выражаются уравнениями :

$$\begin{aligned} K_x &= (x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) ; \\ K_m &= (m_B^{v_B} \cdot m_D^{v_D} / m_A^{v_A} \cdot m_E^{v_E}) ; \\ K_C &= (C_B^{v_B} \cdot C_D^{v_D} / C_A^{v_A} \cdot C_E^{v_E}) . \end{aligned} \quad (2.10)$$

При этом $x_i = m_i / \sum m_i = C_i / \sum C_i$

$$\sum m_i = m_A + m_E + m_B + m_D + 1000/M_o \quad (2.11)$$

$$\sum C_i = C_A + C_E + C_B + C_D + 1000/M_o (1000\rho - \sum C_i M_i),$$

где ρ — плотность раствора, кг/м³;

M_i — молекулярные массы реагентов;

M_o — молекулярная масса растворителя.

Учитывая (2.11), можно представить соотношение констант равновесия:

$$K_x = K_m / (\sum m_i)^{\Delta v} = K_C / (\sum C_i)^{\Delta v} . \quad (2.12)$$

Расчеты термодинамических параметров реакции

Расчет теплот, констант равновесия, равновесных составов для реакций в растворах можно выполнять, используя приводимые в стандартных термодинамических таблицах термодинамические величины для реагирующих веществ как в жидком, так и в газообразном состоянии.

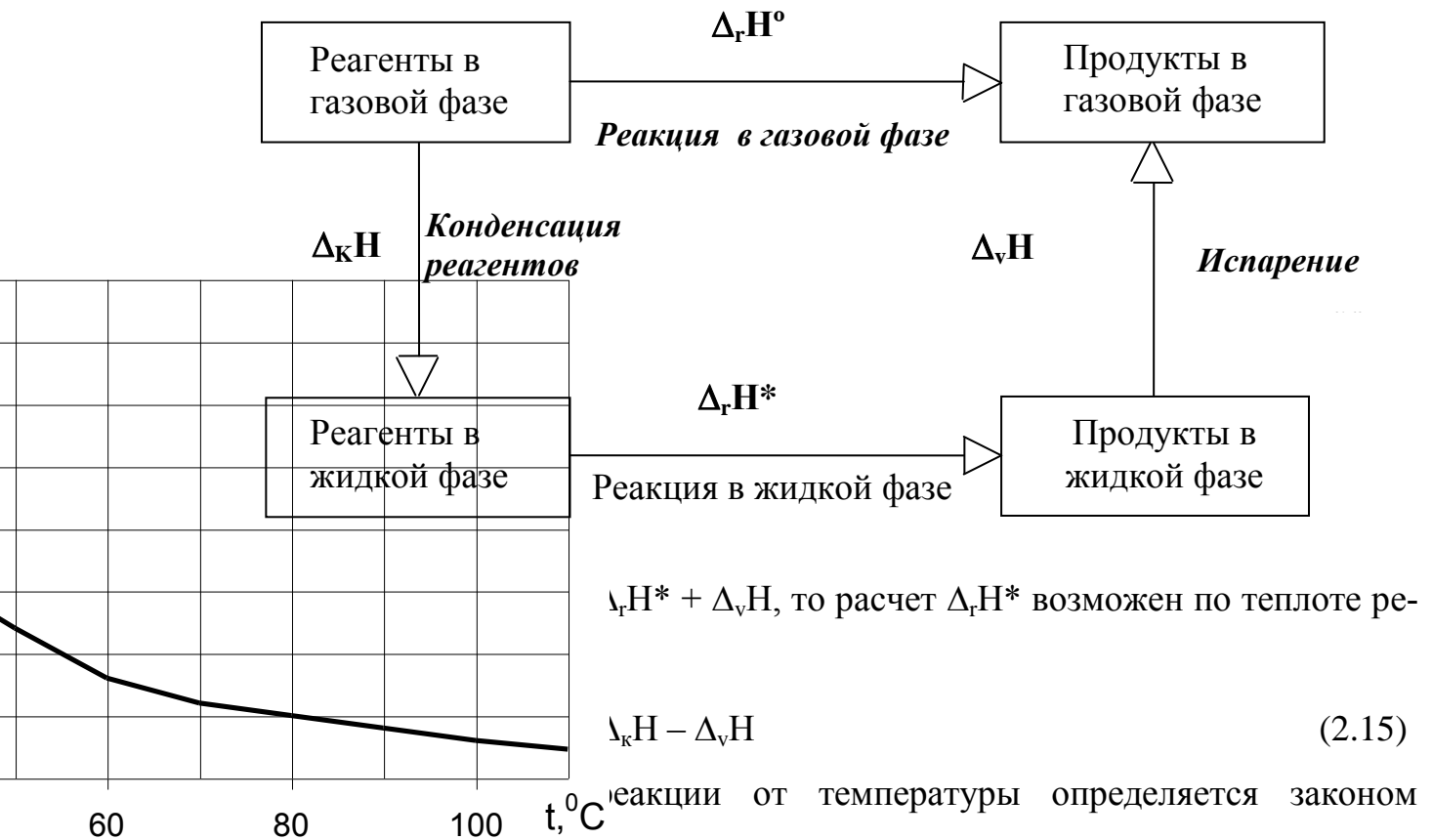
А. Расчет теплоты реакции выполняется на основе закона Гесса по теплотам образования ($\Delta_f H^0$) или теплотам сгорания ($\Delta_c H^0$) компонентов в жидкой фазе.

$$\Delta_r H^0 = \sum [v_i \Delta_f H^0 (\text{продуктов})] - \sum [v_i \Delta_f H^0 (\text{реагентов})]$$

или

$$\Delta_r H^0 = \sum [v_i \Delta_c H^0 (\text{реагентов})] - \sum [v_i \Delta_c H^0 (\text{продуктов})] . \quad (2.14)$$

Теплоту реакции в жидкой фазе $\Delta_r H^0$ можно рассчитать и по теплоте той же газовой реакции на основе схемы для изобарно-изотермического процесса:



$$\Delta_r H^0_{(T)} = \Delta_r H^0_{(298 \text{ К})} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.16)$$

Давление практически не влияет на теплоту реакции в жидкой фазе.

В. Расчет изменения энергии Гиббса можно выполнять для превращения стехиометрических количеств компонентов по уравнению, справедливому для любых фаз:

$$\Delta_r G^{\text{ж}} = \sum [\nu_i \mu_i^{\text{ж}} (\text{продуктов})] - \sum [\nu_i \mu_i^{\text{ж}} (\text{реагентов})]. \quad (2.17)$$

Стандартной энергией Гиббса химической реакции в идеальном и неидеальном растворах называется энергия Гиббса при стандартном состоянии раствора, за который (второе стандартное состояние раствора) принимают гипотетический раствор со свойствами предельно разбавленного раствора и с концентрацией всех реагентов, равной 1.

Если реакция проводится в “большой” системе (концентрации компонентов при реагировании небольших количеств веществ практически не изменяются), и

система находится в равновесии (бесконечно медленная реакция), то устанавливается фазовое равновесие, при котором химический потенциал компонента в жидкой ($\mu_i^{\text{ж}}$) и паровой (μ_i) фазах одинаков:

$$\mu_i^{\text{ж}} = \mu_i.$$

Значит изменение энергии Гиббса для превращения стехиометрических количеств веществ в жидкой ($\Delta_r G^*$) и паровой (газовой) фазах ($\Delta_r G$) одинаково:

$$\Delta_r G^{\text{ж}} = \Delta_r G$$

2.2 Экспериментальная часть

2.1. Приготовить смесь в соответствии с заданным вариантом по табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Варианты заданий и исходные данные

Вариант №	C ₂ H ₅ OH			CH ₃ COOH			$\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$	HCl см ³	H ₂ O моль
	см ³	m _{с1} , г	n ₁ , моль	см ³	m _{к1} , г	N ₂ , моль			
1	3			4				0,4	
2	4			4				0,4	
3	4			3				0,4	
4	5			3				0,4	
5	3			5				0,4	
6	2			4				0,4	
7	4			2				0,4	
8	4			3				0,4	
9	5			5				0,4	
10	3			5				0,4	

2.2. Рассчитать количество молей этанола и уксусной кислоты в исходной смеси и заполнить таблицу 2.1 (Используя значения плотности и концентраций веществ – взять у преподавателя).

$$\rho_{\text{HCl}} = \text{_____ г / см}^3 \quad C_{\text{HCl}} = \text{_____ \% (масс.)}$$

$$\rho_{\text{CH}_3\text{OH}} = \text{_____ г / см}^3 \quad C_{\text{CH}_3\text{OH}} = \text{_____ \% (масс.)}$$

$$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \text{_____ г / см}^3 \quad C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \text{_____ \% (масс.)}$$

2.3. Приготовленные смеси оставить на неделю или более в термостате.

2.4. На следующем занятии реакционную смесь перенести в мерную колбу на 100 см³, довести дистиллированной водой до метки и анализировать по методической инструкции № 1 (Приложение 1).

Результаты титрования записать в таблицу 2.2.

2.3 Задания

- 3.1. По результатам исследований рассчитать константу равновесия $K_{\text{эксп}}$ и X^* .
- 3.2. По термодинамическим данным при температуре опыта рассчитать теоретическую константу равновесия $K_{\text{теор}}$ и сравнить ее с $K_{\text{эксп}}$.
- 3.3. Построить зависимость $K_{\text{эксп}}$ от соотношения $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} : n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.
- 3.4. Обосновать полученные результаты.

2.4 Техника безопасности

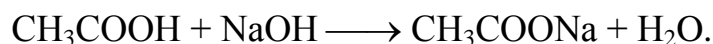
- 4.1. К работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам работы в химической лаборатории.
- 4.2. Работы с кислотами и щелочами необходимо проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции с использованием средств индивидуальной защиты.
- 4.3. Все операции по проведению анализа выполняют в полном соответствии с основными правилами безопасности работы в химической лаборатории. Средства индивидуальной защиты – халат, резиновые перчатки.
- 4.4. При окончании работы используемую посуду тщательно вымыть, рабочее место убрать.
- 4.5. Отключить вентиляцию.

2.5 Контрольные вопросы

- 5.1. Закон Рауля для идеальных растворов.
- 5.2. Химический потенциал. Основные понятия. Зависимость химического потенциала от концентрации компонента.
- 5.3. Изотерма химической реакции. Условия самопроизвольного протекания жидкофазных реакций.
- 5.4. Связь констант равновесия, выраженных через концентрации, молярные доли.
- 5.5. Расчет теплоты реакций, протекающих в газовой фазе.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. Метод измерения. Титриметрический метод измерения основан на нейтрализации CH_3COOH раствором щелочи в присутствии фенолфталеина



2. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы:

- Бюретка 3-2-25-0.1 по ГОСТ 20292 -74Е.
- Пипетки по ГОСТ 1770-74Е.
- Колба КН-2-250-34Г25336 - 62Е ×С по ГОСТ 25336 - 62Е.
- Капельница 3-7.11 ×С по 25336 - 83Е.
- Термометр 2-Б по ГОСТ 215-73Е, допускаемая погрешность 1°С.
- Фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850-72, 1%-ный спиртовой раствор.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-74.

3. Выполнение работы.

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 20 - 25 см³ дистиллированной воды. Пипеткой (предварительно ополоснув ее анализируемой реакционной смесью) вносят 5 - 10 см³ анализируемой реакционной смеси, добавляют 2 - 3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH концентрации $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ до розового окрашивания.

4. Вычисление результатов измерения.

Массу уксусной кислоты в реакционной смеси (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{к2}} = 0.006 \nu_1 R_1 \nu_2 / \nu_a,$$

где: $T_{\text{NaOH/CH}_3\text{COOH}} = 0.006 \text{ г/см}^3 =$ масса CH_3COOH , оттитровываемая 1 см³ NaOH с $C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ моль/ дм}^3$.

ν_1 - объем раствора NaOH с $C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ моль/ дм}^3$, израсходованный на титрование пробы, см³.

R_1 - поправочный коэффициент к молярной концентрации NaOH.

ν_2 - объем разбавления, см³.

ν_a - объем пробы, см³.

Таблица 2.2 - Результаты анализа равновесного раствора

NaOH	CH ₃ COOH				C ₂ H ₅ OH				C ₂ H ₅ OCOCH ₃			H ₂ O		
V ₁ , см ³	m _{к₂} ,	C _{к₂} ,	C' _{к₂} ,	m _{к₃} ,	m _{с₃} ,	m _{с₂} ,	C _{с₂} ,	C' _{с₂} ,	m _э ,	C _э ,	C' _э ,	m _в ,	C _в ,	C' _в ,
	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$	г	г	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$

V₁ – объем NaOH, пошедший на титрование пробы.

m_{к₂}, m_{с₂} – масса CH₃COOH и C₂H₅OH, не пошедшая на реакцию.

C_{к₂}, C'_{к₂} – концентрация CH₃COOH в реакционной смеси.

m_{к₃}, m_{с₃} – масса CH₃COOH и C₂H₅OH, пошедшая на реакцию этерификации.

C_{с₂}, C'_{с₂} – концентрация спирта в реакционной смеси.

m_э, m_в – масса уксусно-этилового эфира и воды реакционной смеси.

C_э, C'_э – концентрация уксусно-этилового эфира в реакционной смеси.

C_в, C'_в – концентрация воды в реакционной смеси.

Лабораторная работа 3. Изучение влияния температуры, давления и состава исходной смеси на равновесный состав продуктов реакции

Цель работы:

1. Научиться устанавливать функциональную связь $K_p^\circ = F(T)$ и $K_N = F(x_p)$.
2. Исследовать влияние различных параметров на равновесную степень превращения и равновесный состав.
3. Выбирать области изменения параметров для проведения химических исследований.

3.1 Теоретические основы

Условия химического равновесия

Для обратимых процессов наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами - прямой реакцией - происходит химическое взаимодействие и между продуктами реакции, т.е. обратная реакция. По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а обратной увеличивается. При равенстве этих скоростей наступает химическое равновесие, неизменное при постоянстве концентрации реагентов, температуры и давления.

При изменении этих параметров равновесие нарушается, и процесс может протекать в том или ином направлении до наступления нового равновесия.

Таким образом, химическое равновесие характеризуется следующими общими условиями:

- неизменностью равновесного состава при постоянных внешних условиях;
- подвижностью равновесия;
- динамическим характером равновесия;
- возможностью подхода к равновесию с двух разных сторон.

Условием равновесия является:

$$\Delta_r G_{t,P}^0 = 0 \text{ или } \sum (v_i \cdot \mu_i)_{\text{прод}} - \sum (v_i \cdot \mu_i)_{\text{реаг}} = 0.$$

Рассмотрим реакцию:



Согласно закону действующих масс:

$$\begin{aligned} \text{скорость прямой реакции} & \quad v_1 = k_1 \cdot [A]^{v_A} \cdot [E]^{v_E}, \\ \text{скорость обратной реакции} & \quad v_2 = k_2 \cdot [B]^{v_B} \cdot [D]^{v_D}. \end{aligned}$$

Здесь k_1 и k_2 - константы скорости прямой и обратной реакций.

В состоянии равновесия $v_1 = v_2$ или

$$k_1 \cdot [A]^{v_A} \cdot [E]^{v_E} = k_2 \cdot [B]^{v_B} \cdot [D]^{v_D},$$

откуда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^{*v_B} \cdot C_D^{*v_D}}{C_A^{*v_A} \cdot C_E^{*v_E}}, \quad (3.2)$$

где C_i^* - равновесная концентрация компонента.

Уравнение (3.2) является математическим выражением закона действующих масс:

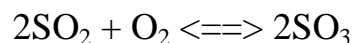
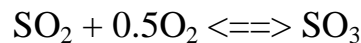
при постоянной температуре и наличии равновесия отношение произведения действующих масс продуктов реакции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная.

Эта постоянная величина называется константой равновесия K . При вычислении K можно применять парциальные давления компонентов p_i , концентрации C_i или мольные доли N_i . Соответственно получают K_p , K_c и K_N .

Для реакции (1), если все компоненты находятся в газовой фазе:

$$K_p = \frac{P_B^{*v_B} \cdot P_D^{*v_D}}{P_A^{*v_A} \cdot P_E^{*v_E}}, \quad K_c = \frac{C_B^{*v_B} \cdot C_D^{*v_D}}{C_A^{*v_A} \cdot C_E^{*v_E}}, \quad K_N = \frac{N_B^{*v_B} \cdot N_D^{*v_D}}{N_A^{*v_A} \cdot N_E^{*v_E}}.$$

Следует помнить, что для реакций, протекающих с изменением числа молей, численные значения констант равновесия зависят от формы записи стехиометрического уравнения реакции. Например, реакцию окисления диоксида серы можно записать в виде:



в первом случае $K_{C_1} = \frac{C_{\text{SO}_3}^*}{C_{\text{SO}_2}^* \cdot C_{\text{O}_2}^{*0,5}},$

во втором случае

$$K_{C_2} = \frac{C_{SO_3}^*}{C_{SO_2}^{*2} \cdot C_{O_2}^*},$$

K_{C_1} и K_{C_2} имеют разные размерности и $K_{C_1} = \sqrt{K_{C_2}}$.

Аналогично для указанных реакций $K_{P_1} \neq K_{P_2}$, $K_{N_1} \neq K_{N_2}$.

В общем случае $K_C \neq K_P \neq K_N$. Связь между ними устанавливается на основе уравнения Менделеева-Клапейрона и Дальтона.

$$\begin{aligned} K_P &= K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta\nu}; \\ K_P &= K_N \cdot P^{\Delta\nu}; \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$K_C = K_N \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T} \right)^{\Delta\nu},$$

где P – общее давление;

R – газовая постоянная;

T – температура;

$\Delta\nu = (\nu_A + \nu_E) - (\nu_B + \nu_D)$ – изменение числа молей при протекании реакции.

Значения констант равновесия для различных реакций приведены в справочных пособиях [8].

Если законы идеальных газов не выполняются, следует использовать выражение химического потенциала реального газа:

$$\mu_i = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln f_i$$

и константу равновесия, выраженную через летучести f_i

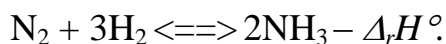
$$K_f = \frac{f_B^{*\nu_B} \cdot f_D^{*\nu_D}}{f_A^{*\nu_A} \cdot f_E^{*\nu_E}}$$

Факторы, влияющие на состояние равновесия. Принцип Ле-Шателье

На положение равновесия влияют: температура, давление, концентрация реагирующих веществ, инертный разбавитель. Качественно влияние изменения внешних условий на положение равновесия можно определить, пользуясь принципом Ле-Шателье:

если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Например, рассмотрим реакцию синтеза аммиака в смеси идеальных газов:



Если повысить температуру, то равновесие сдвинется справа налево, так как обратная реакция протекает с поглощением тепла, что вызовет снижение температуры, т.е. ослабление внешнего воздействия.

Если увеличим давление, то равновесие сдвинется слева направо, так как эта реакция протекает с уменьшением объема, что вызовет снижение давления, ослабление внешнего воздействия.

Для количественной оценки состояния равновесия используют значения констант равновесия, равновесных концентраций c_i^* (или p_i^*) и равновесных степеней превращения x^* .

Влияние температуры. Уравнение Вант-Гоффа

Численные значения K_C и K_P не зависят ни от концентрации реагентов и их соотношений, наличия или отсутствия примесей или разбавителей, ни от давления (если газы идеальные, а давление не очень велико). Константы химического равновесия зависят лишь от природы реагентов и температуры.

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot T} = -\frac{\Delta_r H^0 - T \cdot \Delta S^0}{R \cdot T} \quad (3.4)$$

Для определения влияния температуры про дифференцируем уравнение (3.4) по температуре и определим знак производной.

Это уравнение изобары Вант-Гоффа.

$$\left(\frac{d \ln K_p^0}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2} \quad (3.5)$$

где K_p^0 – стандартная константа равновесия;

$\Delta_r H^0$ – изменение энтальпии при стандартных условиях (тепловой эффект реакции).

Из уравнения (5) следует, что влияние температуры на состояние равновесия определяется знаком теплового эффекта реакции:

1. при $\Delta_r H^\circ > 0$ (эндотермическая реакция) $\frac{d \ln K_P^0}{dT} > 0$ и $K_P^0(T)$ – возрастающая функция;
2. при $\Delta_r H^\circ < 0$ (экзотермическая реакция) $\frac{d \ln K_P^0}{dT} < 0$ и $K_P^0(T)$ – убывающая функция.

Зависимости равновесной степени превращения x^* от температуры для экзо- и эндотермических реакций представлены на рисунке 3.1,а.

Если численные значения констант равновесия зависят только от природы реагентов и температуры, то на равновесные составы, степени превращения и выходы продуктов влияет не только температура, но и давление, концентрация исходных веществ, наличие примесей, разбавителей.

Влияние давления на равновесие химической реакции

Для реакции (3.1) в идеальной газовой смеси можно написать:

$$K_P = \frac{P_B^{*v_B} \cdot P_D^{*v_D}}{P_A^{*v_A} \cdot P_E^{*v_E}}$$

Учитывая, что $P_i = N_i \cdot P$, получим:

$$K_P = \frac{(N_B \cdot P)^{v_B} \cdot (N_D \cdot P)^{v_D}}{(N_A \cdot P)^{v_A} \cdot (N_E \cdot P)^{v_E}}$$

Или

$$K_P = \frac{N_B^{v_B} \cdot N_D^{v_D}}{N_A^{v_A} \cdot N_E^{v_E}} \cdot P^{\Delta v}, \quad (3.6)$$

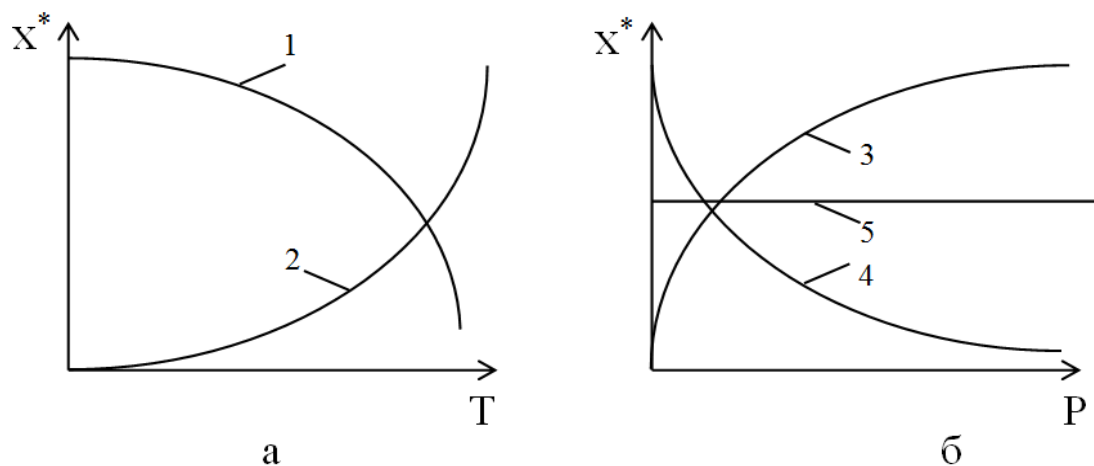
где Δv - изменение числа молей при протекании реакции.

Константа равновесия K_P не зависит от давления, в отличие от нее K_N зависит от общего давления:

$$K_N = \frac{K_P}{P^{\Delta v}} \quad (3.7)$$

Возможны три случая:

1. $\Delta\nu > 0$ (реакция идет с увеличением количества компонентов). При повышении давления K_N уменьшается, это означает сдвиг равновесия реакции справа налево.
2. $\Delta\nu < 0$ (реакция идет с уменьшением количества вещества). При повышении давления K_N увеличивается, произойдет сдвиг равновесия слева направо.
3. $\Delta\nu = 0$. Давление не влияет на равновесие.



- 1 - экзотермическая реакция, $\Delta_r H^\circ < 0$; 2 - эндотермическая реакция, $\Delta_r H^\circ > 0$;
 3 - реакция с уменьшением объема, $\Delta\nu < 0$; 4 - реакция с увеличением объема, $\Delta\nu > 0$;
 5 - $\Delta\nu = 0$.

Рисунок 3.1 – Влияние температуры и давления на равновесную степень превращения x^* при протекании обратимых реакций

Зависимости равновесной степени превращения x^* от давления для различных реакций приведены на рисунок 3.1,б.

Введение в равновесную смесь инертного газа при постоянном давлении приводит к уменьшению парциальных давлений реагентов и, таким образом, эффект разбавления подобен эффекту уменьшения общего давления в системе.

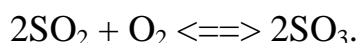
Влияние концентрации на равновесное давление химической реакции

Концентрация влияет в соответствии с законом действующих масс. Так, для реакции (3.1):

$$K_C = \frac{C_B^{*v_B} \cdot C_D^{*v_D}}{C_A^{*v_A} \cdot C_E^{*v_E}} \quad (3.8)$$

Поскольку K_C не зависит от концентрации, то введение в равновесную систему дополнительного количества какого-либо компонента сдвигает равновесие в

направлении уменьшения его концентрации. Поэтому избыток одного или нескольких исходных веществ способствует увеличению степени превращения других веществ, смещая равновесие вправо. Дополнительное введение продуктов реакции вызывает смещение равновесия влево. Удаление продуктов реакции из смеси позволяет более глубоко проводить химическое превращение. Это обстоятельство широко используют в промышленности. Так, при окислении диоксида серы в производстве серной кислоты:



Реакцию проводят с избытком кислорода, добиваясь более полного окисления SO_2 , а между двумя последовательными стадиями окисления выводят из реакционной смеси SO_3 путем абсорбции, что позволяет еще более повысить степень окисления SO_2 .

Таким образом, для смещения равновесия в сторону образования целевых продуктов необходимо увеличивать концентрацию одного из исходных компонентов или снижать концентрацию продуктов реакции.

Расчет равновесной степени превращения.

Расчет равновесной степени превращения x^* на основе термодинамических данных включает следующие этапы:

а) расчет K_P^0 по данным стандартных термодинамических величин;

б) расчет коэффициентов летучести (γ_i^0) для каждого компонента реакционной смеси при условии, что он находится при давлении и температуре реагирующей систем, расчет величины K_{γ^0} . Так, для реакции (3.1)

$$K_{\gamma^0} = \frac{\gamma_B^{v_B} \cdot \gamma_D^{v_D}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_E^{v_E}} \quad (3.9)$$

в) расчет константы равновесия K_N :

$$K_N = \frac{K_P^0}{K_{\gamma^0}} \cdot \left(\frac{P^0}{P} \right)^{\Delta v} \quad (3.10)$$

г) установление функциональной зависимости между K_N и равновесной степенью превращения $K_N = f(x^*)$.

д) определение x^* и равновесного состав продуктов.

Расчет стандартной константы равновесия

Существует несколько методов расчета стандартной константы равновесия K_p^0 .

Используя энергию Гиббса химической реакции.

По приводимым в термодинамических таблицах данных можно рассчитать стандартную энтальпию $\Delta_r H_{(298\text{К})}^0$ и стандартную энтропию $\Delta_r S_{(298\text{К})}^0$, а используя зависимость $C_p = f(T)$, определить $\Delta_r H_{(T)}^0$ и $\Delta_r S_{(T)}^0$.

$$\Delta_r H_{(T)}^0 = \Delta_r H_{(298\text{К})}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

$$\Delta_r S_{(T)}^0 = \Delta_r S_{(298\text{К})}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

Определение изменения энергии Гиббса реакции при данной температуре:

$$\Delta_r G_{(T)}^0 = \Delta_r H_{(T)}^0 - T \cdot \Delta_r S_{(T)}^0$$

Учитывая, что $\Delta_r G_{(T)}^0 = -RT \ln K_p^0$, определяют K_p^0 .

$$K_p^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G_{(T)}^0}{R \cdot T}\right).$$

Используя значения стандартных энергий Гиббса образования соединений или логарифмы констант равновесия.

Для упрощения расчетов во многих таблицах приводят величины стандартных энергий Гиббса образования соединений при различных температурах $\lg K_{p_{fi}}^0$.

По величинам $\Delta_r G_{(T)}^0$ или $\lg K_{p_{fi}}^0$ компонентов реагирующей смеси легко можно найти $\Delta_r G_{(T)}^0$ или K_p^0 для реакции.

$$\Delta_r G_{(T)}^0 = \sum (v_i \cdot \Delta_f G_{(T)}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i \cdot \Delta_f G_{(T)}^0)_{\text{реар}},$$

$$\lg K_p^0 = \sum (v_i \cdot \lg K_{p_{fi}}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i \cdot \lg K_{p_{fi}}^0)_{\text{реар}}.$$

Используя уравнение $K_p^0 = f(T)$

Для вычисления K_p^0 в широком интервале температур используют уравнения вида:

$$\lg K_p = \frac{a}{T} + b \cdot T + c \cdot T^2 + \dots + K_1,$$

где a , b , c - коэффициенты, приведенные в справочной литературе для различных реакций.

Примеры таких уравнений приведены в табл. 3.3.

Расчет коэффициентов летучести (фугитивности)

Летучесть или фугитивность – расчетная величина, которая используется в уравнении химического потенциала μ вместо давления.

Отношение фугитивности к давлению реального газа называется коэффициентом фугитивности γ .

$$\gamma = \frac{f}{P}; \quad f = \gamma \cdot p.$$

Для идеальных газов $\gamma = 1$.

Для расчета фугитивности применяют различные методы. Наиболее разработанным методом расчета γ° является метод Ньютона-Доджа. В этом методе учитывается, что если у реальных газов совпадают соответственные состояния (т.е. если $\tau = T/T_k$ и $\pi = P/P_k$), то и фугитивности их совпадают. Поэтому, рассчитав для “представительного” газа γ° по уравнению состояния для различных состояний (T , P) и представив зависимость $\gamma^\circ = \varphi(\tau, \pi)$ в виде таблиц или графиков, можно применять их для любых других газов. С развитием вычислительной техники более широко используется непосредственный расчет γ по уравнению состояния.

График зависимости $\gamma^\circ = \varphi(\tau, \pi)$ приведен в приложении 1.

Установление функциональной зависимости $K_N = f(x^*)$

Рассмотрим реакцию: $\nu_A A + \nu_E E \Leftrightarrow \nu_B B + \nu_D D$.

Для установления функциональной зависимости $K_N = f(x^*)$ составим мольный материальный баланс процесса. Пусть:

n_{i0} - число молей компонента в исходной смеси;

n_i - число молей i -го компонента в равновесной смеси;

x^* - степень превращения компонента А до установления равновесия.

Тогда количество превращенного вещества А будет равно $n_{a0} \cdot x^*$, количество равновесной смеси будет равно $n_{a0} - n_{a0} \cdot x^*$.

Количество молей вещества E, вступившего в реакцию, можно определить из пропорции:

$$\begin{array}{l} v_A \text{ — } v_E \\ n_{A0} \cdot x^* \text{ — } ? \end{array}$$

Число молей E, вступившее в реакцию, равно $n_{A0} \cdot v_E / v_A$, а в равновесной смеси содержится

$$n_E = n_{E0} - n_{A0} \cdot \frac{v_E}{v_A} .$$

Аналогично определяем содержание других компонентов (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1. Расчет равновесного состава.

	Содержание компонентов, моль			
	A	E	B	D
Начальное содержание компонентов, n_{i0}	n_{A0}	n_{E0}	n_{B0}	n_{D0}
Превратилось (образовалось)	$- n_{A0} \cdot x^*$	$- n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_E}{v_A}$	$+ n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_B}{v_A}$	$+ n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_D}{v_A}$
Содержится в равновесной смеси, n_i	$n_{A0} - n_{A0} \cdot x^*$	$n_{E0} - n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_E}{v_A}$	$n_{B0} + n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_B}{v_A}$	$n_{D0} + n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_D}{v_A}$
Мольная доля компонентов в равновесной смеси, N_i	$\frac{n_A}{S_n}$	$\frac{n_E}{S_n}$	$\frac{n_B}{S_n}$	$\frac{n_D}{S_n}$

Общее число молей в равновесной смеси:

$$\begin{aligned} S_n &= \sum n_i = n_{A0} - n_{A0} \cdot x^* + n_{E0} - n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_E}{v_A} + n_{B0} + n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_B}{v_A} + n_{D0} + n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{v_D}{v_A} \\ S_n &= S_{n0} + n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{[(v_B + v_D) - (v_E + v_A)]}{v_A} = S_{n0} + n_{A0} \cdot x^* \cdot \frac{\Delta v}{v_A} \end{aligned}$$

Общее число молей в исходной смеси:

$$S_{n0} = \sum n_i = n_{A0} + n_{E0} + n_{B0} + n_{D0}$$

Выразим константу равновесия K_N :

$$K_N = \frac{\left(\frac{n_B}{S_n}\right)^{v_B} \cdot \left(\frac{n_D}{S_n}\right)^{v_D}}{\left(\frac{n_A}{S_n}\right)^{v_A} \cdot \left(\frac{n_E}{S_n}\right)^{v_E}}$$

$$K_N = \frac{n_B^{vB} \cdot n_D^{vD}}{n_A^{vA} \cdot n_E^{vE}} \cdot S_n^{\Delta v}. \quad (3.11)$$

Если в исходной смеси есть инертный компонент i , то его содержание N_{i0} необходимо учитывать при подсчете общего числа молей в исходной и равновесной смеси.

Определение равновесной степени превращения и равновесного состава

Уравнение $K_N = f(x^*)$ нелинейное относительно x^* и может иметь несколько решений, но всегда существует только одно, имеющее физический смысл значение x^* , лежащее в интервале $1 \geq X \geq 0$.

Чаще всего значение x^* определяется численным поиском. Уравнение функциональной зависимости $K_N = f(x^*)$ можно записать:

$$F = K_N - f(x^*) = 0 \quad (3.12)$$

Задача заключается в подборе такого значения x^* , которое бы обращало уравнение (3.12) в тождество.

После определения x^* рассчитывают n_i и N_i (см. табл. 3.1).

3.2 Порядок выполнения работы

Выполнение лабораторной работы проводится каждым студентом самостоятельно. Вариант задания студент выбирает по указанию преподавателя из табл. 3.2.

Выполнение лабораторной работы включает:

1. Сдачу коллоквиума.

2. Подготовку исходных данных. Для выбранной реакции необходимо:

а) составить зависимость константы равновесия от температуры, используя зависимость:

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta G}{R \cdot T} = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT + \frac{1}{R} \cdot \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

и сравнить ее с приведенной в приложении.

б) установить функциональную связь константы равновесия K_N от равновесной степени превращения $K_N = f(x^*)$.

в) получить у преподавателя задание по лабораторной работе (влияние каких параметров и в каких пределах необходимо учитывать).

г) ввести в программу выведенное уравнение расчета константы равновесия.

Провести расчет, построить зависимости K_p , K_N , X_p от изменяемых параметров.

д) Сделать анализ полученных данных. Определить оптимальные условия проведения процесса.

Таблица 3.2 – Варианты заданий и исходные данные

Номер варианта	Реакция	Температура, °С	Давление, МПа	Соотношение n_E^0/n_A^0	Инертный разбавитель
1.	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	900(100÷2000)	2(0,1÷4)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
2.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	700(100÷2000)	2(0,1÷4)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
3.	$1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$	800(100÷2000)	30(5÷100)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
4.	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	600(100÷1500)	2(0,1÷4)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
5.	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	600(100÷1500)	2(0,1÷4)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
6.	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	1000(100÷2000)	0,1(0,1÷2)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
7.	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	2000(100÷2000)	0,1(0,1÷2)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
8.	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	700(100÷1500)	0,5(0,1÷2)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
9.	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	500(100÷1000)	1(0,1÷4)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
10.	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	800(100÷2000)	0,2(0,1÷2)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
11.	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	900(100÷2000)	0,2(0,1÷4)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
12.	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$	800(100÷2000)	1(0,1÷30)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
13.	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	1000(100÷2000)	0,1(0,1÷2)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
14.	$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	1000(100÷2000)	0,1(0,1÷2)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
15.	$\text{S}_2 + 4\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + 4\text{CO}$	900(100÷2000)	0,1(0,1÷1)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
16.	$\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2$	1000(100÷2000)	0,1(0,1÷1)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
17.	$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	700(100÷1000)	1(0,1÷30)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
18.	$2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	400(100÷1000)	2(1÷6)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
19.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	550(100÷1000)	8(1÷20)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
20.	$2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$	1000(100÷2000)	1(0,1÷30)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
21.	$2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1000(100÷2000)	1(0,1÷30)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
22.	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	600(100÷1000)	0,2(0,1÷10)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
23.	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	640(100÷1000)	34,5(1÷100)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
24.	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	200(100÷1000)	0,2(0,1÷10)	1/(1÷4)	0/(0÷4)
25.	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	400(100÷1000)	2(1÷6)	1/(1÷4)	0/(0÷4)

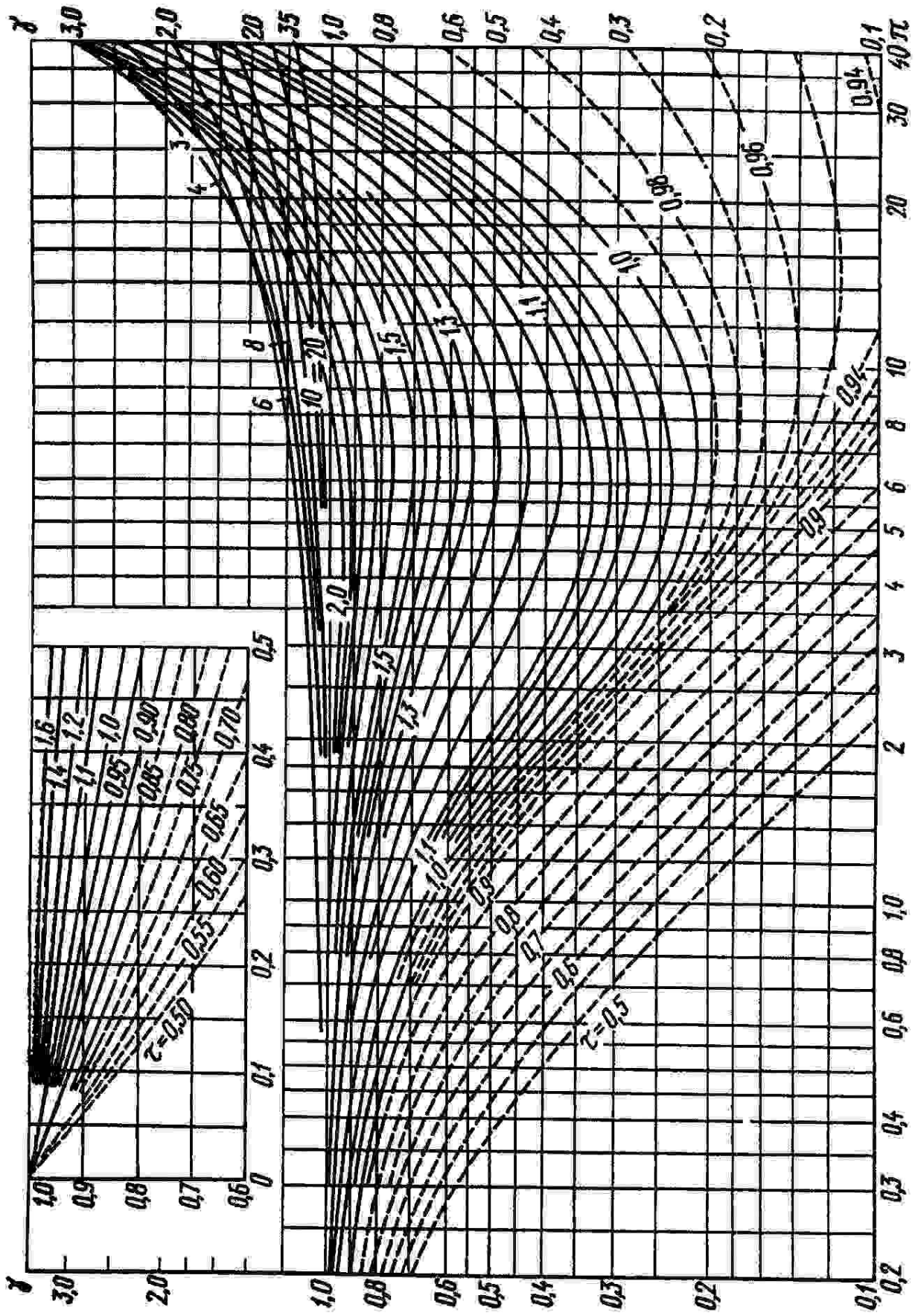


Рисунок 3.2 — Зависимость коэффициента активности (фугитивности) реальных газов от приведенных давления и температуры

Таблица 3.3 – Константы равновесия реакций при $P = 101325 \text{ Па}$

Вариант	Реакция	Выражение константы
1.	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\lg K_p = -9874/T + 7.14 \cdot \lg T - 1.88 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.094 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8.64$
2.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\lg K_p = 2203.24/T + 5.1588 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2.5426 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 7.4617 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 2.3$
3.	$1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$	$\lg K_p = 2074.8/T - 2.4943 \cdot \lg T - 1.256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2.206$
4.	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$1/\lg K_p = -7674/T + 6.23 \cdot \lg T + 0.906 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0546 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8.72$
5.	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$1/\lg K_p = -9874/T + 7.14 \cdot \lg T - 1.88 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.094 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0.64$
6.	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_p = -47500/T - 1.75 \cdot \lg T - 8.4$
7.	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_p = -66250/T - 1.75 \cdot \lg T - 5.2$
8.	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	$\lg K_p = 5749/T - 1.70 \cdot \lg T + 5 \cdot 10^{-4} \cdot T - 2.839$
9.	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	$\lg K_p = 2692/T - 1.75 \cdot \lg T - 4.83 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7.144 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3.82$
10.	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	$\lg K_p = 4812.2/T - 2.8254 \cdot \lg T + 2.284 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.012 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1.197 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 + 2.23$
11.	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$\lg K_p = -7674/T + 6.23 \cdot \lg T + 0.906 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.0546 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8.72$
12.	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$	$1/\lg K_p = 2074.8/T - 2.4943 \cdot \lg T - 1.256 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2.206$
13.	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	$1/\lg K_p = -47500/T - 1.75 \cdot \lg T - 8.4$
14.	$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	$1/\lg K_p = 4812.2/T - 2.8254 \cdot \lg T + 2.284 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.012 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1.197 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 + 2.23$
15.	$\text{S}_2 + 4\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + 4\text{CO}$	$1/\lg K_p = -23000/T + 4.34 \cdot \lg T - 1.62 \cdot 10^{-3} \cdot T + 20.23 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2.43$
16.	$\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2$	$1/\lg K_p = -1380/T - 0.877 \cdot \lg T + 2.67 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.46 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3.38$
17.	$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	$1/\lg K_p = 3921/T - 7.971 \cdot \lg T + 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.953 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 10.2$
18.	$2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$1/\lg K_c = 24900/T - 1.335 \cdot \lg T + 9.65 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1.37 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 6.65 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 1.907 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 + 1.08$
19.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\lg K_p = 2093/T - 6.304 + (10^3/T - 62.5 \cdot 10^3/T^2)$
20.	$2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$	$\lg K_p = -4533.3/T + 0.6446 \cdot \lg T + 0.8646 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0.1814 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2.336$
21.	$2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\lg K_p = -1380/T - 0.877 \cdot \lg T + 2.67 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.46 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3.38$
22.	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\lg K_p = -11087.7/T + 3.1127 \cdot \lg T - 2.8524 \cdot 10^{-3} \cdot T + 13.216 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8.528$
23.	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$\lg K_p = 3921/T - 7.971 \cdot \lg T + 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.953 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 10.2$
24.	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$1/\lg K_p = -11087.7/T + 3.1127 \cdot \lg T - 2.8524 \cdot 10^{-3} \cdot T + 13.216 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8.528$
25.	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\lg K_c = 24900/T - 1.335 \cdot \lg T + 9.65 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1.37 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 6.65 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 1.907 \cdot 10^{-18} \cdot T^5 + 1.08$

3.3 Вопросы к коллоквиуму

1. Условия химического равновесия и показатели, характеризующие равновесие.
2. Кинетический вывод уравнения константы равновесия для газофазных реакций.
3. Способы выражения константы равновесия. Связь между K_p , K_c , K_N .
4. Выражение константы равновесия для реальных газов. Фугитивность, коэффициент фугитивности.
5. Методика расчета равновесия для гетерогенных реакций.
6. Факторы, влияющие на состояние равновесия. Принцип Ле-Шателье.
7. Влияние T на константу равновесия. Изотерма Вант-Гоффа.
8. Влияние P и C_i на равновесную степень превращения. Способы смещения равновесия.
9. Расчет равновесной степени превращения.
 - 9.1. Методы расчета G .
 - 9.2. Установление функциональной зависимости $K_N = f(X_p)$
 - 9.3. Расчет X_p и равновесного состава.

Лабораторная работа 4. Кинетика химических реакций. Определение константы омыления сложного эфира

Изложены краткие теоретические основы химической кинетики, основные кинетические уравнения химических реакций различных порядков, методы определения порядка химической реакции. Приведены особенности реакций протекающих с использованием катализатора, как гомогенного, так и гетерогенного. В лабораторных работах студенты осваивают экспериментальный метод определения порядка химической реакции, определение константы скорости реакции, периода полураспада веществ и расчета энергии активации химической реакции.

- Цель:**
- 1 Определение кинетического порядка реакции.
 - 2 Определение константы омыления сложного эфира.

Теоретические основы

Химическая кинетика. Скорость химической реакции

Кинетика химической реакции - учение о скоростях химических процессов, о механизмах протекания этих процессов.

Кинетику химических реакций рассматривают как два основных раздела:

- а) формально-математическое описание скорости реакции без учёта механизма реакции (формальная кинетика);
- б) учение о механизме химического воздействия.

Основной величиной в химической кинетике является скорость реакции.

Скорость реакции – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Кинетика химической реакции рассматривает влияние различных факторов (температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, катализаторов и т.д.) на скорость протекания химической реакции.

Для характеристики скорости химической реакции пользуются понятиями:

– средняя скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ за определённый конечный промежуток времени.

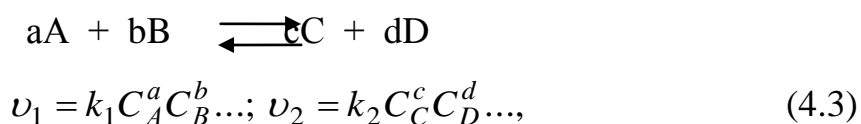
$$\bar{v} = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (4.1)$$

– истинная скорость химической реакции (мгновенная) – изменение концентрации реагирующего вещества бесконечно малый промежуток времени.

$$v_{ист} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (4.2)$$

знак «минус» означает, что с течением времени концентрация начальных веществ убывает, знак «плюс» – с течением времени концентрация продукции реакции возрастает.

Основной закон химической кинетики – закон действия масс: *скорость химической реакции (v) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов*



где k_1, k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций.

Коэффициент пропорциональности k для каждой данной реакции при постоянной температуре является величиной постоянной и называется константой скорости реакции. Он численно равен скорости реакции в условиях, когда концентрации каждого из исходных веществ равны единице (физический смысл) $v = k$, когда $C_A = C_B = 1$.

Закон действия масс справедлив лишь для простейших реакций.

Показатель степени над концентрациями реагирующих веществ в выражении закона действия масс называется частным порядком данной химической реакции по данному веществу. Алгебраическая сумма показателей степени прямой и обратной реакцией называется общим порядком химической реакции:

$$n_{\text{общ}} = (c + d) - (a + b).$$

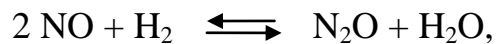
Молекулярность химической реакции – число молекул одновременно участвующих в акте химического взаимодействия. По этому признаку реакции делятся на одно-, двух-, трех молекулярные.

К молекулярным реакциям типа $A \rightarrow C$ относятся некоторые реакции разложения молекул и реакции изомеризации.

К бимолекулярным реакциям типа $A + B \rightarrow C$, или $2A \rightarrow C$ относятся такие, в которых происходит взаимодействие двух молекул различного или одинакового вида



К трехмолекулярным реакциям типа $A + B + D \rightarrow C$ или $2A + B \rightarrow C$ относятся реакции взаимодействия трёх молекул одного или различного видов, например:



Константа скорости

Константа скорости реакции увеличивается для большинства реакций в 2-4 раза при изменении температуры на каждые 10 градусов (правило Вант - Гоффа). Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов, называется температурным коэффициентом реакции (γ)

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \quad (4.4)$$

где k_T и k_{T+10} – константы скорости при температурах T и $T+10$ соответственно.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (4.5)$$

где k – константа скорости реакции;

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная;

E – энергия активации.

Энергия активации – минимальная энергия над средней энергией молекул, которой должны обладать молекулы реагирующих веществ для, того чтобы между ними произошло химическое взаимодействие.

Уравнение Аррениуса может быть записано как для прямой, так и для обратной реакции с энергиями активации E_1 и E_2 соответственно:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}. \quad (4.6)$$

Вычтем из первого уравнения второе:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}, \quad (4.7)$$

где $\frac{k_1}{k_2} = k_C$.

Из уравнения изохоры химической реакции следует, что $\frac{d \ln k_C}{dT} = -\frac{Q_V}{RT^2}$,

поэтому окончательно:

$$E_1 - E_2 = -Q_V. \quad (4.8)$$

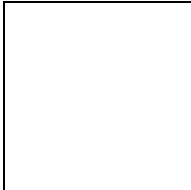
Таким образом, разность энергий активации прямой и обратной реакций численно равна ее тепловому эффекту.

Уравнение Аррениуса можно представить в интегральной форме записи:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow d \ln k = \frac{E}{RT^2} dT \quad (4.9)$$

после интегрирования:

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const, \quad (4.10)$$

если E  f(T).

Полученное уравнение в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$ выражается прямой, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс есть величина $-\frac{E}{R}$.

Если $\frac{1}{T} = 0$, что справедливо для $T = \infty$, $const = \ln k_{\infty}$, поэтому:

$$\ln k = \ln k_{\infty} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4.11)$$

и окончательно в экспоненциальной форме:

$$k = k_{\infty} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.12)$$

где k_{∞} - частотный фактор.

Физический смысл энергии активации: энергия необходима для акта химического взаимодействия. Величина энергии активации рассчитывается на основании экспериментальных данных по уравнению Аррениуса в интегральной форме:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{4,575} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

Графически, используя прямолинейную зависимость уравнения Аррениуса:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{2,3R},$$

где φ – угол наклона прямой линии, (рисунок 9.1), соответствующий уравнению.

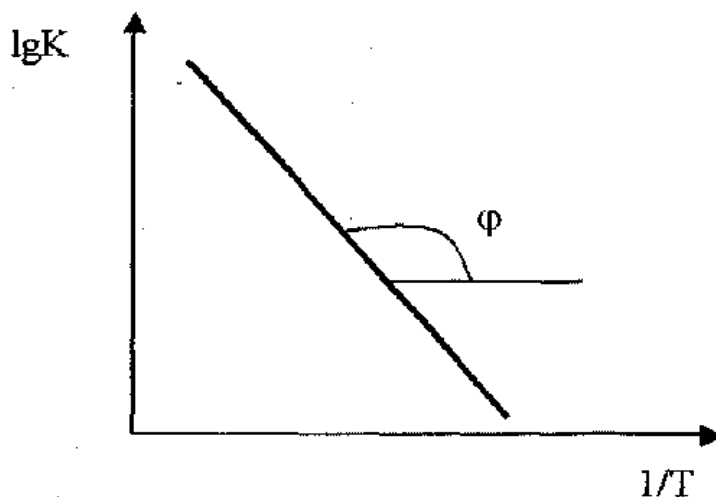


Рисунок 4.1 – Линейная зависимость уравнения Аррениуса.

Основные кинетические уравнения химических реакций различных порядков

Если реакция протекает по нулевому порядку, то

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k,$$

после интегрирования в интервале от C_0 до C за время от 0 до:

$$C = C_0 - k\tau. \quad (4.13)$$

Следовательно, в реакциях нулевого порядка концентрация линейно уменьшается со временем. Уравнение (13) – кинетическое уравнение реакции нулевого порядка.

Период полураспада (полупревращения) $\tau_{1/2}$, равный времени, за которое концентрация исходного продукта уменьшается в два раза ($C = \frac{1}{2} C_0$) составит:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}. \quad (4.14)$$

Константа скорости может быть найдена из (13):

$$k = \frac{C_0 - C}{\tau}. \quad (4.15)$$

Выражение для скорости реакции *первого порядка*:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

После разделения переменных и интегрирования от 0 до τ при изменении

концентрации от C_0 до C :

$$C = C_0 e^{-k\tau}, \quad (4.16)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (4.17)$$

Подставляя $C = \frac{C_0}{2}$, уравнение для расчета периода полураспада:

$$\ln \frac{C_0}{2C_0} = -k\tau_{1/2} \Rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (4.18)$$

Таким образом, для реакции *первого порядка* выполняются следующие закономерности: зависимость концентрации от времени экспоненциальная; зависимость логарифма концентрации от времени линейная; период полураспада не зависит от начальной концентрации.

При равенстве концентраций исходных продуктов реакции кинетические уравнения реакций *второго* и *третьего порядков* после разделения переменных и интегрирования соответственно запишутся:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot \tau \text{ и } \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k \cdot \tau. \quad (4.19)$$

Из (5.8) для реакции второго порядка:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (4.20)$$

Полагая, что $C = \frac{C_0}{2}$ для $\tau = \tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (4.21)$$

Для реакции третьего порядка:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot \tau \Rightarrow k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right), \quad (4.22)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2}. \quad (4.23)$$

Таким образом, для реакций *второго порядка* наблюдается линейная за-

зависимость $\frac{1}{C}$ от времени (20), а период полураспада обратно пропорционален начальной концентрации. Для реакций *третьего порядка* наблюдается линейная зависимость от времени величины, обратной квадрату концентрации исходного продукта реакции. Период полураспада таких реакций обратно пропорционален квадрату начальной концентрации.

Методы определения порядка химических реакций

Метод подстановки. Суть метода в том, что пробуют подставлять опытные данные в кинетические уравнения разных порядков и наблюдают, какое из них дает более постоянную величину константы скорости. Это наиболее простой метод, но и самый ненадежный.

Метод изоляции (избытка). Заключается в выделении частного порядка данной реакции по каждому веществу отдельно: общий порядок реакции находится суммированием частных порядков реакции.

Графический метод. Экспериментальные значения концентраций реагирующих веществ наносятся на график, отражающий изменение концентрации в зависимости от времени. При этом выбираются такие координатные оси, чтобы график представлял собой прямую линию. Если экспериментальные точки легли на прямую, то координатные оси выбраны удачно и соответствуют порядку реакции.

Метод периода полураспада. Период полураспада реакций различного порядка по-разному зависит от C_0 . На основании характера влияния C_0 на (см. уравнения 4.14, 4.18, 4.21 и 4.23) делается заключение о порядке реакции. Этот метод может быть реализован и в графическом варианте.

Катализ химических реакций

Каталитический метод ускорения реакций и виды катализа

Принципиально возможен еще один путь управления скоростью химической реакции – изменение величины E . Высота энергетического барьера реакции тесно связана с ее механизмом. Если изменить путь реакции, направив ее к конечным продуктам через некоторые новые промежуточные комплексы, то

можно изменить и значение энергии активации.

Катализ – это инициирование реагентов к взаимодействию или изменение скорости химических реакций в результате действия катализаторов. Катализаторы многократно участвуют в реакции с образованием промежуточных соединений с реагентами, а затем, после каталитического акта, восстанавливают исходный состав и все другие характеристики. Их применяют для химических систем, скорость процесса в которых лимитируют кинетические факторы.

По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

При гомогенном катализе и катализатор, и реагенты находятся в одной фазе – газовой или жидкой. При гетерогенном, катализе катализатор и реагенты или продукты реакций находятся в разных фазах; обычно применяются твердые катализаторы. Переходным от гомогенного к гетерогенному является микрогетерогенный катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии.

В растворах и газовой фазе с гомогенным катализатором протекают каталитические реакции кислотно-основного превращения, катализ комплексными соединениями, ионами, молекулами и радикалами. Большинство, гомогенно-каталитических реакций в газовой фазе объясняют цепным развитием процесса.

Широко применяемый гетерогенный катализ характерен тем, что осуществляется в реакционной зоне контактирования – там, где реализуется поверхность раздела фаз реагирующих веществ и активного комплекса катализатора.

Ускоряющее действие катализаторов отличается от действия других факторов: температуры, давления и концентрации реагентов. Катализаторы не смещают равновесия в системе, поскольку увеличивают скорость прямой и обратной реакций в одинаковой мере. Но так как прямая и обратная реакции ускоряются, равновесие достигается значительно быстрее. Катализатор со временем изменяется и после определенного срока службы может полностью необратимо потерять свою активность.

На рисунке 4.2 показаны маршруты изменения энергии в процессе реак-

ции при отсутствии катализатора и в его присутствии. Из сравнения этих маршрутов видно, что энергия активации в первом случае составляет E_a , а во втором – E_k . Следовательно, для каталитической реакции энергия активации уменьшается на разность $\Delta E = (E_a - E_k) > 0$.

Катализатор, участвуя в отдельных промежуточных стадиях реакции, может изменять число и характер элементарных стадий, из которых складывается весь химический процесс. Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации E химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или осуществления реакции по цепному механизму при иницирующем действии катализатора. Однако в некоторых типах каталитических реакций одновременно с понижением E происходит уменьшение предэкспоненциального множителя k_0 в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.24)$$

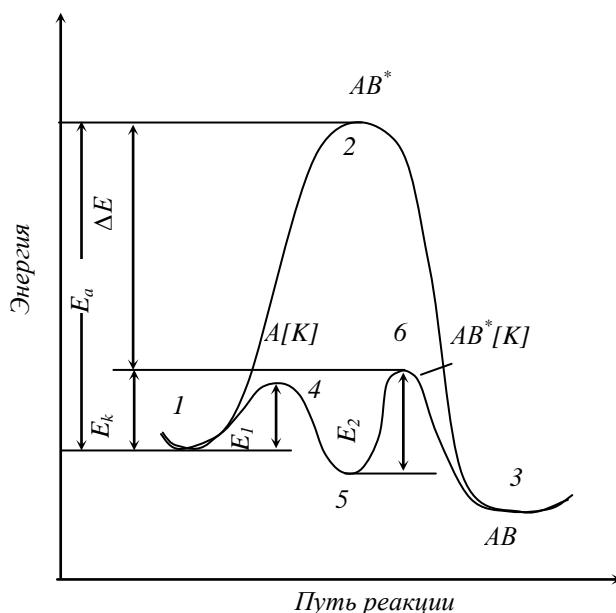


Рисунок 4.2 – Изменение энергии активации бимолекулярной реакции в присутствии катализатора (маршрут 1 – 4 – 5 – 6 – 3) и без катализатора (маршрут 1 – 2 – 3)

Вследствие этого повышение константы скорости каталитической реакции несколько замедляется.

В некоторых химических реакциях катализаторами являются продукты реакции. Такие реакции называются автокаталитическими. К числу автокаталитических процессов относятся реакции, протекающие по цепному механизму, где катализаторами служат свободные радикалы.

Гомогенный и гетерогенный катализ

Гомогенные каталитические реакции широко распространены в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершается в присутствии биокатализаторов – ферментов. Примером промышленных гомогенных каталитических процессов могут служить реакции этерификации и омыления сложных эфиров, окисления метана до формальдегида с помощью оксидов азота, алкилирования парафинов или бензола олефинами в присутствии трифторида бора или фтороводорода, реакции гидратации и т.п.

Механизм каталитического действия при гомогенном катализе заключается в образовании между реагирующими веществами и катализатором промежуточных соединений, которые иногда удается выделить или обнаружить аналитически. Ускорение процессов при участии катализаторов в подавляющем большинстве случаев происходит за счет снижения энергии активации в результате образования промежуточного продукта по сравнению с энергией активации образования некаталитического гомогенного активного комплекса. Представим, что некаталитическая бимолекулярная реакция протекает по схеме



активный

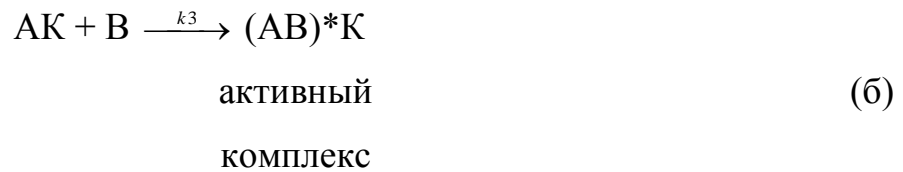
комплекс

В присутствии катализатора К реакция будет протекать в три стадии:

1) образование промежуточного продукта АК в результате обратимого взаимодействия катализатора и одного из исходных веществ:



2) образование активного комплекса в результате взаимодействия промежуточного продукта АК со вторым компонентом:



3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора:



где k_1, k_2, k_3 и k_4 – константы скоростей соответствующих реакций.

Снижение энергии активации при каталитическом течении реакции показано на рисунке 4.2. Как видно из рисунка, в присутствии катализатора реакция протекает по другому пути, в результате чего энергия активации процесса снижается на величину ΔE .

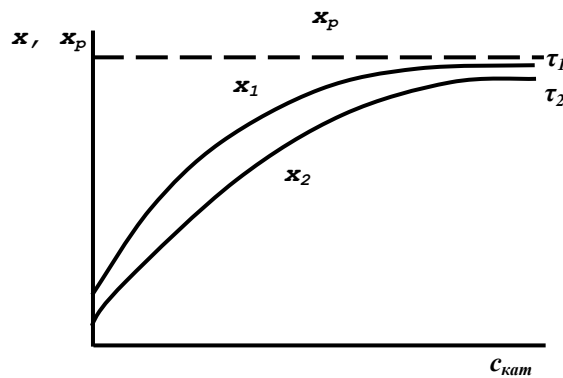


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации катализатора $c_{кат}$ на выход продукта

X (при $P, T = const$); время $\tau_1 > \tau_2$

Влияние концентрации катализатора на скорость реакции представлено на рисунке 4.3. При малых значениях $c_{кат}$ выход продукта X за данный период времени пропорционален концентрации катализатора, но с дальнейшим повышением $c_{кат}$ кривая переходит в затухающую.

Гетерогенный катализ в промышленности используется в больших масштабах, чем гомогенный. Подавляющее большинство известных промышленных гетерогенных каталитических процессов основано на реакциях между газообразными веществами с участием твердых катализаторов, хотя известны и другие сочетания по фазовому состоянию между реагирующими веществами и катализатором.

Существует несколько различных теорий, объясняющих процесс катали-

за. Каждая из этих теорий, дополняя и развивая друг друга, объясняет ускоряющее действие твердых катализаторов. Из большинства теоретических положений видно, что важную роль для катализа играют активные, центры, т.е. неоднородные участки поверхности, обладающие повышенной активностью. Общим для всех теорий катализа является образование на поверхности твердого катализатора промежуточного соединения адсорбционного типа. Характер этого соединения может быть различным – активный комплекс или активный ансамбль, определенного рода геометрическое образование – «мультиплет» или химическое соединение с участием свободных электронов катализатора. А свойства такого промежуточного соединения определяют направление и, если процесс лежит в кинетической области, скорость химического превращения, уровень активности катализатора и другие каталитические характеристики.

При применении твердых пористых катализаторов процесс гетерогенного катализа протекает по следующим стадиям:

- 1) диффузия потенциальных реагентов из потока реакционной смеси к зерну катализатора;
- 2) диффузия этих же реагентов в порах зерна;
- 3) хемосорбция реагентов на внутренней поверхности пор катализатора с образованием активированных комплексов;
- 4) перегруппировка последних с образованием соединений продукт – катализатор;
- 5) десорбция продукта с внутренней поверхности пор катализатора;
- 6) диффузия продукта в порах к внешней поверхности зерен;
- 7) диффузия продукта от зерна в поток, отводимый от слоя катализатора.

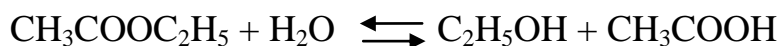
С учетом преобладающих факторов лимитирования скорости процесс определяют как протекающий в кинетической, внешне-диффузионной или внутридиффузионной областях.

В кинетической области происходят процессы на малоактивных катализаторах с мелкими размерами зерен и крупными порами при турбулентном режиме потока реагентов и при относительно низких температурах. Увеличение

скорости катализа в кинетической области достигается повышением температуры.

Во внешнедиффузионной области происходят процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих большую скорость химических реакций.

Исследуемая реакция:



Оборудование. Материалы

- 1 Уксусноэтиловый эфир (этилацетат) ГОСТ – раствор с концентрацией $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,02$ моль/дм³.
- 2 Едкий натр NaOH по ГОСТ – раствор с $C(\text{NaOH}) = 0,03$ моль/дм³.
- 3 Соляная кислота HCl ($\rho=1,19$ г/см³) по ГОСТ – раствор с $C(\text{HCl}) = 0,03$ моль/дм³.
- 4 Фенолфталеин, индикатор, 1%-ный раствор по ГОСТ.
- 5 Электроплитка.
- 6 Термостат.
- 7 Секундомер.
- 8 Термометры с ценой деления $0,1$ °С.
- 9 Пипетка градуированная, объемом $V = 2$ см³ и 5 см³ по ГОСТ.
- 10 Бюретки объемом $V = 25$ см³ по ГОСТ.
- 11 Колбы мерные объемом 1000 см³ и 250 см³ 500 см³ по ГОСТ.
- 12 Воронка стеклянная диаметром $D = 70$ и $D = 35$ мм по ГОСТ.
- 13 Стаканы химические объемом $V = 50$ см³ и $V = 250$ см³ по ГОСТ.
- 14 Колбы конические объемом 100 см³ по ГОСТ.
- 15 Асбестовое полотно.
- 16 Лабораторная мешалка.

Проведение эксперимента

1. Включить термостат за 30–40 мин до начала работы. На термоконтактном термометре установить заданную преподавателем температуру (35–38⁰С).

2. В 2 подготовленные сухие мерные колбы емкостью 250 см³ наливают до метки:

- в первую колбу раствор щелочи с концентрацией $C(\text{NaOH}) = 0,03$ моль/дм³.

- во вторую колбу раствор эфира с $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 0,027$ моль/дм³.

3. Мерные колбы с растворами NaOH и эфира закрывают пришлифованными пробками и погружают в термостат, таким образом, чтобы уровень воды в термостате был выше уровня раствора в колбах. Термостатирование проводится в течение 30–40 мин.

4. Во время термостатирования готовят бюретки для титрования объемом 25 см³ для чего: промывают ее водой, а затем дважды раствором соляной кислоты $C(\text{HCl}) = 0,03$ моль/дм³ и заполняют ее этим же раствором до нулевой отметки (по нижнему мениску).

5. Растворы NaOH и этилацетата после термостатирования объединят в рабочей колбе емкостью 500 см³, которую погружают в термостат и накрывают крышкой соответственно.

6. В момент сливания раствора включают секундомер и отбирают пипеткой 20 см³ реакционной смеси в коническую колбу с 20 см³ ледяной воды, добавляют 2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина. Момент вливания пробы в ледяную воду отмечают по секундомеру и принимают за τ_1 и записывают в таблицу 9.4.

7. Пробу с ледяной водой оттирывают раствором HCl с $C(\text{HCl}) = 0,03$ моль/дм³ до изменения окраски раствора из розовой в бесцветную. Объем пошедший на титрование V_{τ_1} записывают в таблицу 4.4.

8. Последующие пробы реакционной смеси отбирают через каждые 5 мин (по секундомеру) от τ_1 и определяют в них остаточное содержание щелочи

(см п. 6,7). Результаты титрования V_{τ_1} и время отбора проб τ_1 заносят в таблицу 3.1. Общее количество проб должно составлять не менее 10.

9. По окончании отбора проб остаток реакционной смеси в объеме 100 см^3 пипеткой количественно переносят в коническую колбу на шлифе емкостью 250 см^3 , которую затем устанавливают на электроплитке покрытую асбестовым полотом и подсоединяют обратно холодильник. Реакционную смесь кипятят в течение 30 мин.

10. По истечении 30 мин выключают нагрев, охлаждают колбу до комнатной температуры и отбирают 3 аликвоты объемом 20 см^3 в конические колбы и определяют остаточное содержание щелочи, согласно п.7. Среднее из 3-х параллельных титрований принимают V_{∞} и записывают в таблицу 9.4.

Таблица 4.4 – Экспериментальные данные

№ пробы	Время от начала опыта $\tau_1, \text{с}$	Объем титранта HCl						
		$V_{\tau_1}, \text{см}^3$	$V_0, \text{см}^3$	$V_{\infty}, \text{см}^3$	$C(\text{HCl}), \text{моль/дм}^3$	$K(\text{HCl})$	$C(\text{NaOH}), \text{моль/дм}^3$	$K(\text{NaOH})$

Обработка результатов

1. Рассчитать объем соляной кислоты V_0 , идущей на нейтрализацию NaOH в пробе до начала реакции в момент $\tau = 0$ по формуле:

$$V_0 = \frac{V_{\text{аликв}}}{2} \cdot \frac{C(\text{NaOH}) \cdot K(\text{NaOH})}{C(\text{HCl}) \cdot K(\text{HCl})};$$

где $C(\text{NaOH})$, $C(\text{HCl})$ – рабочие концентрации растворов HCl и NaOH; моль/дм³;

$K(\text{NaOH})$, $K(\text{HCl})$ – поправочные коэффициенты;

$V_{\text{аликв}}$ – объем аликвоты реакционной смеси, см³.

2. Рассчитать значения константы скорости реакции омыления этилацетата по основным кинетическим уравнениям различных порядков:

$$K^{n=1} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{V_0 - V_{\infty}}{V_{\tau} - V_{\infty}},$$

$$K^{n=2} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{V_{\tau} - V_{\infty}} - \frac{1}{V_0 - V_{\infty}} \right),$$

$$K^{n=3} = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(V_{\tau} - V_{\infty})^2} - \frac{1}{(V_0 - V_{\infty})^2} \right].$$

По результатам расчета выбрать порядок реакции ($n=1; 2; 3$) при котором константа скорости реакции K показывает наименьший разброс значений.

3. Построить графически зависимости объёмов V_{τ} от времени реакции.
4. Сделать вывод о проделанной работе.

Лабораторная работа 5. Изучение кинетики реакции каталитического разложения пероксида водорода

- Цель работы:**
1. Изучить процесс каталитического разложения пероксида водорода.
 2. Рассчитать константу скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода.
 3. Определить кинетический порядок реакции разложения пероксида водорода.

Исследуемая реакция:



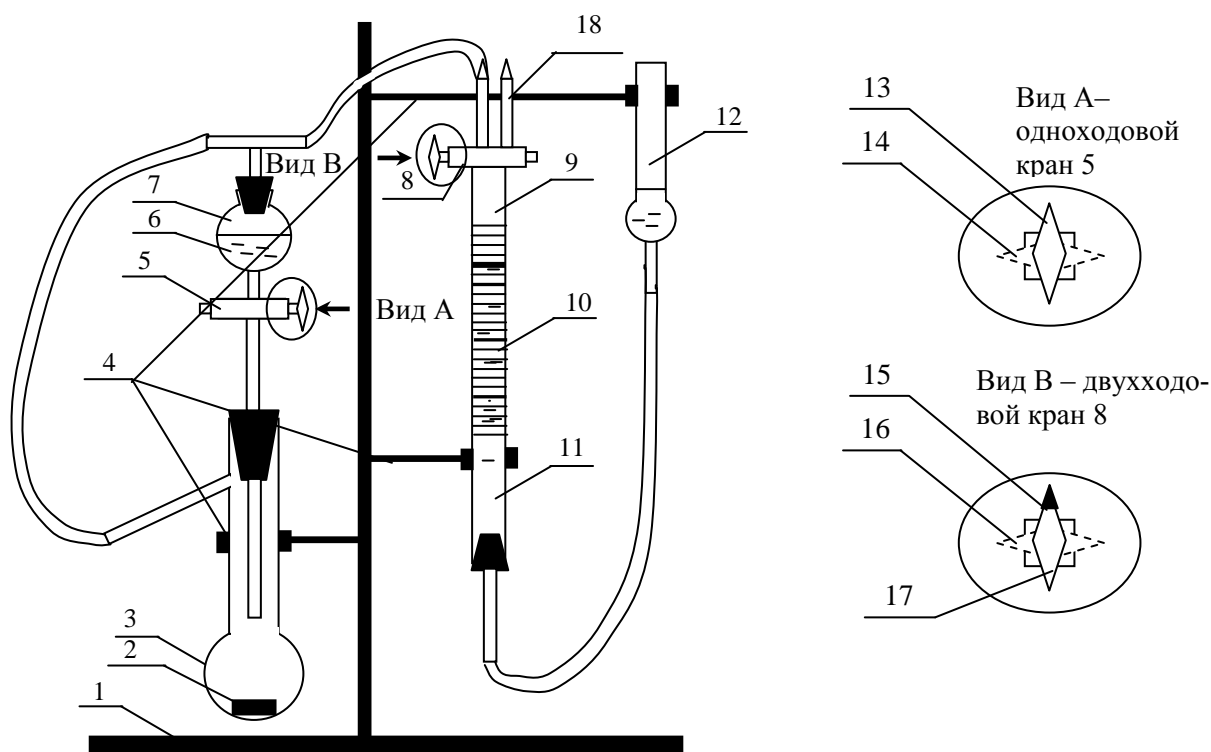
Оборудование. Материалы

1. Весы технические ВТЛК – 500.
2. Колба Вюрца объемом 100 см^3 .
3. Воронка капельная объемом 100 см^3 .
4. Бюретка градуированная с двухходовым краном объемом 50 см^3 .
5. СклЯнка уравниательная.

- 6 Раствор пероксида водорода H_2O_2 с концентрацией $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0\%$.
- 7 Оксид марганца (IV) MnO_2 (порошок) по ТУ 6–09–29–62–78.
- 8 Секундомер.
- 9 Фильтры бумажные.
- 10 Воронка.
- 11 Груша резиновая размер №1.
- 12 Вода дистиллированная.

Подготовка лабораторной установки к работе

- 1 На технических весах взвесить навеску катализатора MnO_2 массой 0,1 г на фильтре и поместить ее в колбу Вюрца.
- 2 Собрать каталитическую установку по схеме на (рисунок 5.1).
- 3 Перевести кран 5 в положение 14 «закрыто».
- 4 В капельную воронку каталитической установки залить 50см^3 раствора пероксида водорода (отбирать мерной пипеткой) с концентрацией $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0\%$.



1 – штатив; 2 – катализатор; 3 – колба Вюрца; 4 – лапки-держатели; 5 – кран одноходовой; 6 – раствор пероксида водорода; 7 – воронка капельная; 8 – кран двухходовой; 9 – бюретка градуированная с двухходовым краном емкостью 50 см^3 ;

10 – шкала; 11 – вода; 12 – склянка уравнивательная; 18 – свободный носик бюретки;
Вид А – 13 – положение крана 5 «открыто»; 14 – положение крана 5 «закрыто»;
Вид В – 15 – положение крана 8 «открыта система»; 16 – положение крана 8
«закрыто»; 17 – положение крана 8 «открыта атмосфера».

Рисунок 5.1 – Схема каталитической установки разложения пероксида водорода

5 Проверить установку на герметичность. Для чего:

5.1 Соединить бюретку 9 с атмосферой, переводом крана 8 в положение 17. При этом реакционная колба 3 изолируется от атмосферы.

5.2 Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки 18 и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке 9 понизится, а в уравнивательной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления 35 см³.

5.3 После чего изолировать бюретку от атмосферы поворотом двухходового крана 8 в положение 15. При этом бюретка 9 соединится с реакционной колбой 3, уровень воды в бюретке несколько повысится из-за более низкого давления в системе.

5.4 При герметичности системы уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут. В противном случае необходимо проверить все соединения и добиться герметичности.

Измерение скорости каталитического разложения пероксида водорода

6 Убедившись в герметичности установки, соединить бюретку 9 с атмосферой, поворотом двухходового крана 8 в положение 17.

7 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 по шкале 10 путем перемещения в вертикальном направлении уравнивательной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения (50 см³) уровня воды в бюретке 10, уравнивательную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

8 Поворотом крана 8 в положение 15 соединить бюретку 9 с реакционной колбой. При этом наблюдается снижение уровня воды в бюретке из-за избыточного давления в системе. Для выравнивания давления

необходимо поворотом крана 8 поочередно соединять бюретку с атмосферой (положение крана 17), а затем с реакционной колбой (положение крана 15). Операцию повторять до тех пор, пока в бюретке, соединенной с системой, не установится значение уровня воды равное 50 см^3 (шкала 10).

9 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

10 Поворотом крана 5 в положение 13 ввести весь объем раствора пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.

11 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 поворотом в положение 14.

12 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9. При этом выделяющийся при разложении пероксида водорода газообразный кислород должен понижать уровень воды в бюретке 9.

13 Отмечать уровень жидкости в бюретке 9 по шкале 10 через каждые 30 секунд в течение первых двух минут, а далее через одну минуту (по секундомеру) до окончания эксперимента. Результаты измерений занести в таблицу 9.7.

Таблица 5.1 – Экспериментальные данные

Время τ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки V_6 , см^3	50								
Объем газа $V_{\Gamma}(\text{O}_2)=50-V_6$, см^3	0								
Стандартный объем $V_{\Gamma}^0(\text{O}_2)$									

14 Эксперимент считать законченным после получения трех одинаковых значений уровня воды в бюретке 9 V_{const} .

Обработка экспериментальных данных

1 Привести объем выделившегося кислорода $V_{\Gamma}(O_2)$ к стандартным условиям по формуле:

$$V_{\Gamma}^0 = \frac{P \cdot V_{\Gamma}(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$$

Результаты расчета занести в таблицу 1.

2 По экспериментальным данным, представленным в таблице 9.7, рассчитать константы скорости реакции разложения пероксида водорода по основным кинетическим уравнениям различных порядков (2, 3, 4):

$$K^{n=1} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0},$$

$$K^{n=2} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} - \frac{1}{V_{\infty}} \right),$$

$$K^{n=3} = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(V_{\infty} - V_{\Gamma}^0)^2} - \frac{1}{(V_{\infty})^2} \right],$$

где $V_{\infty} = 50 - V_{const}$, см³.

3 По результатам расчета выбрать порядок реакции ($n=1; 2; 3$), при котором константа скорости реакции K показывает наименьший разброс значений.

4 Построить графические зависимости для исследуемой реакции различных порядков в координатах:

$$n = 1: \quad \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} = f(\tau)$$

$$n = 2: \quad \frac{1}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} = f(\tau)$$

$$n = 3: \quad \frac{1}{(V_{\infty} - V_{\Gamma}^0)^2} = f(\tau)$$

5 Установить порядок реакции разложения пероксида водорода сравнением результатов расчетных данных по п. 2 и графических зависимостей по п. 4.

6 Реакции разложения пероксида водорода присваивается порядок, при котором расчетные по п.2 значения K скорости химической реакции имеют наименьший разброс и прямолинейную графическую зависимость в указанных по п. 4 координатах.

7 Рассчитать среднее значение \bar{K} скорости реакции разложения пероксида водорода для установленного порядка реакции:

$$\bar{K} = \frac{\sum K_i}{n_i},$$

где n_i – число рассчитанных значений K скорости реакции.

Таблица 5.2 – Данные для определения константы скорости каталитической реакции

№	Константа скорости		
	n=1	n=2	n=3
1			
2			
3			
\bar{K}			

8 Сделать вывод о проделанной работе.

На основании установленных величин периодов полураспада $\tau_{1/2}$ сделать вывод об массы катализатора на скорость реакции разложения пероксида водорода.

Вопросы для обсуждения

- 1 Катализ. Определение. Виды катализа.
- 2 Катализатор. Определение.
- 3 Классификация катализаторов.
- 4 Принцип каталитического действия.
- 5 Активированный комплекс.
- 6 Энергетическая диаграмма каталитической реакции.

- 7 Энергия активации каталитической реакции.
- 8 Экспериментальное определение энергии активации каталитической реакции.
- 9 Гомогенный катализ. Его виды.
- 10 Гетерогенный катализ.
- 11 Стадии гетерогенного каталитического процесса.
- 12 Основные теории гетерогенного катализа.
- 13 Мультиплетная теория А.А. Баландина.
- 14 Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева.
- 15 Статическая теория С.З. Рогинского.
- 16 Электронная теория катализа Ф.Ф. Волькенштейна.
- 17 Радикальная теория Н.Н. Семенова и В.В. Воеводского.
- 18 Факторы, влияющие на активность катализаторов гетерогенного катализа.
- 19 Пористая структура катализаторов.
- 20 Классификация пористых тел.
- 21 Пористость катализатора.
- 22 Экспериментальные методы определения пористости катализаторов.
- 23 Основные потребительские характеристики катализаторов.
- 24 Промоторы катализаторов.
- 25 Катализаторы на носителях.

Лабораторная работа 6. Гетерогенные равновесия «жидкость \Leftrightarrow твёрдое» в двухкомпонентных системах

Цель работы:

1. Экспериментальное определение температуры кристаллизации смесей различного состава изучаемой бинарной системы системы дифениламин - нафталин.
2. Построение диаграммы плавкости бинарной системы системы дифениламин - нафталин.

Изложены краткие теоретические основы гетерогенных равновесий «жидкость \Leftrightarrow твёрдое» в бинарных системах. Рассмотрены теоретические основы термического анализа, изучающего зависимость температур плавления или кристаллизации изучаемой системы от её состава, широко используемый при теоретических исследованиях

В лабораторной работе студенты осваивают визуальный метод и метод построения кривых охлаждения, для последующего определения температур фазовых переходов. По экспериментальным данным студенты учатся способам

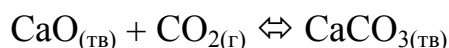
построения диаграммы плавкости бинарной системы.

- Цель работы**
- 1 Экспериментальное определение температуры кристаллизации смесей различного состава изучаемой бинарной системы.
 - 2 Построение диаграммы плавкости бинарной системы.

Теоретические основы

Гетерогенные системы

Гетерогенными системами называются системы, в которых однородные части отделены друг от друга поверхностью раздела. Примерами таких систем являются, например, вода – лед, жидкость – пар. При рассмотрении гетерогенных систем пользуются понятиями: число фаз Φ , число компонентов K , число степеней свободы S . **Фазой** называется однородная во всех точках по химическому составу и физическим свойствам часть системы, отделенная от других гомогенных частей системы поверхностью раздела. Наличие поверхности раздела является необходимым, но недостаточным признаком фазы. **Числом независимых компонентов в системе** называется наименьшее число индивидуальных веществ, при помощи которых можно определить состав каждой фазы в отдельности. В химической системе понятия «вещество» и «компонент» не идентичны. Если между компонентами протекают химические реакции, тогда число компонентов сокращается на число протекающих реакций. Иначе говоря, число компонентов химической системы равно числу веществ, содержащихся в системе, за вычетом числа реакций, идущих между ними. Так, например, система



характеризуется любыми двумя компонентами из трёх. **Числом степеней свободы системы** называется число термодинамических параметров (температура, давление и концентрация), определяющих ее состояние, которое можно произвольно менять в определенных пределах без изменения числа фаз.

Правило фаз

Общим законом для описания гетерогенных систем, находящихся в состоянии равновесия, является закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса). Правило фаз Гиббса устанавливает математическую зависимость между числом степеней свободы C , числом компонентов K и числом фаз Φ в данной равновесной системе:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (6.1)$$

Число 2 указывает на возможность изменения в системе двух параметров – температуры и давления. Для конденсированных систем, у которых давление пара постоянное, уравнение (1) принимает вид:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (6.2)$$

Правило фаз широко используется в методах физико-химического анализа, который устанавливает зависимость между изучаемым физическим свойством и составом системы.

Термический анализ

Раздел физико-химического анализа, изучающий зависимость температуры кристаллизации или плавления исследуемой системы от её состава, называется термическим анализом. Физико-химический метод исследования впервые был предложен М.В. Ломоносовым. Большой вклад в развитие физико-химического анализа внёс выдающийся русский учёный Н.С. Курнаков – основоположник современного физико-химического анализа как самостоятельной науки. Физико-химический анализ широко используется при теоретических исследованиях и в промышленности для решения практических задач. Результаты термического анализа оформляются в виде диаграмм плавкости, которые отражают в системе координат состав – температура процесс кристаллизации бинарной системы А – В. По диаграммам можно судить о наличии тех или других фаз, их числе, температуре кристаллизации смеси определённого состава и т. д. Существует две основные методики термического анализа: 1) метод построения кривых время – температура, применяемый как для прозрачных, так и для непрозрачных систем;

2) визуально-политермический метод, применяемый для солевых прозрачных систем. Метод построения кривых время – температура является универсальным и может использоваться при любых температурах. В этом методе используется то положение, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура расплава реагирующих веществ падает с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве и переход одной кристаллической модификации в другую сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется. Таким образом, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторого превращения. По визуально-политермическому методу производят медленное охлаждение прозрачного расплава известной концентрации и отмечают температуру, при которой появляются первые заметные на глаз кристаллы, а при нагревании отмечают температуру, при которой исчезают кристаллы. По данным серии опытов с различными концентрациями строят диаграммы плавкости, показывающие зависимость температуры начала кристаллизации от состава расплава.

Диаграмма состояния

Графическое выражение зависимости между значениями переменных – температура, давление, концентрация, – определяющих состояние системы, называется диаграммой состояния.

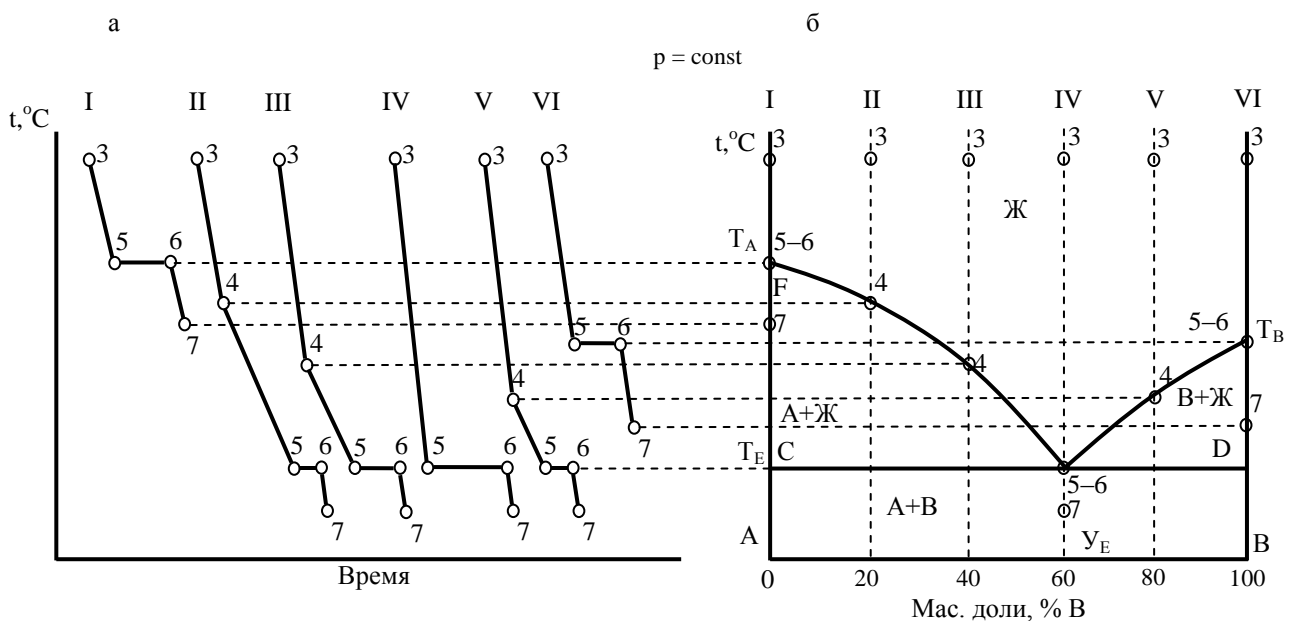


Рисунок 6.1 – Построение по кривым охлаждения диаграмм плавкости бинарной системы

На рисунке 6.1 показан способ построения диаграммы состояния (диаграммы плавкости) при помощи термического анализа. На рисунке 6.1 а, представлены кривые охлаждения расплавов различного состава, на основе которых строится диаграмма состояния (рисунок 6.1 б).

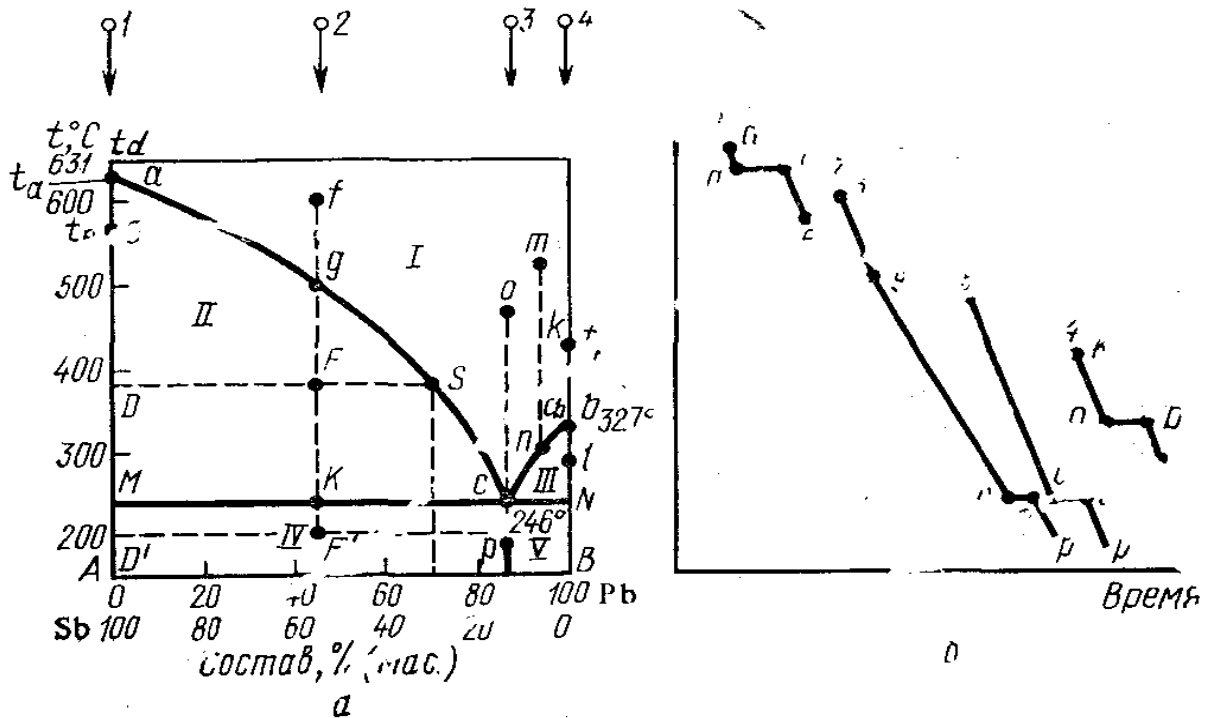
Чтобы иметь представление о термическом анализе, рассмотрим типичные диаграммы плавкости бинарных сплавов, которые построены на основе кривых охлаждения.

Система, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях

На рисунке 6.2, а представлена диаграмма состояния Sb – Pb. По оси абсцисс отложен состав расплава этих веществ.

Точка *A* соответствует 100% Sb, точка *B* – 100% Pb. Точки *a* и *b* отвечают температурам кристаллизации и плавления чистых сурьмы и свинца. Если чистую сурьму нагреть выше температуры её плавления (точка t_d), а затем дать ей самостоятельно охладиться, наблюдая за показаниями термометра через определённые промежутки времени, то при равномерном охлаждении изменение температуры во времени на участке *ad* будет прямолинейным (рисунок 6.2). Когда температура упадет до точки кристаллизации сурьмы (точка *a*), начнется процесс кристаллизации с выделением теплоты, которая компенсирует потери теплоты в окружающую среду, и процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре. После затвердевания происходит дальнейшее охлаждение кристаллической фазы. Рассмотрим процесс кристаллизации чистого металла Sb с точки зрения правила фаз. На участке *ad* при охлаждении одной жидкой фазы число степеней свободы $C = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$. Это означает возможность произвольного изменения температуры при сохранении одной фазы. В точке *a* начинается кристаллизация, и теперь при наличии двух фаз число степеней свободы $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, т. е. система невариантна –

температура должна быть постоянной, пока имеется две фазы (участок *aa* на рисунке 6.2, б).



a – диаграмма состояния; I – область жидкого расплава обоих веществ; II – кристаллы Sb + жидкий расплав обоих веществ; III – кристаллы Pb + жидкий расплав обоих веществ; IV – твердый эвтектический состав с избытком кристаллов Sb; V – твердый эвтектический состав с избытком кристаллов

Pb; б – кривые охлаждения чистых компонентов и их смесей

Рисунок 6.2 – Диаграмма состояния бинарной системы Pb–Sb

Когда кристаллизация завершится, исчезнет жидкая фаза и снова появится одна степень свободы ($C = 1 - 1 + 1 = 1$). На участке *ae* происходит дальнейшее охлаждение кристаллов сурьмы. При добавлении к сурьме свинца температура кристаллизации сурьмы из расплава в соответствии с законом Рауля будет понижаться. Если нагреть сплав, например, содержащий 50% Sb и 50% Pb, выше температуры его плавления (например, до точки *f*, рисунок 2, а), а затем начать охлаждать, то участок *fg* будет характеризовать охлаждение жидкого расплава бинарной системы. Число степеней свободы на этом участке $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. можно произвольно менять два параметра – температуру и состав, сохраняя существование одной жидкой фазы. Область I, ограни-

ченая двумя ординатами и линиями ac и cb , называемыми линиями ликвидуса (от лат. liquidus – жидкий), обладает двумя степенями свободы. Точка g на линии ликвидуса соответствует предельному охлаждению расплава. Малейшее понижение температуры вызовет появление кристаллов сурьмы и обогащение расплава свинцом. При дальнейшем охлаждении фигуративная точка системы g перемещается вниз по температурной вертикали до точки F и начинается поли-термическая кристаллизация сурьмы, сопровождающаяся изменением состава расплава. На диаграмме кроме фигуративной точки системы появляются фигуративные точки жидкой S и твёрдой D фаз. Первая изображает состав расплава, концентрация которого меняется по кривой gS , фигуративная точка твёрдой фазы – по вертикали DA , отвечающей 100% сурьмы. Для количественных графо-аналитических расчётов по диаграмме важно, что фигуративные точки системы и её составных частей расположены на одной температурной горизонтали DS , называемой **коннодой**. Из диаграммы видно, что процесс кристаллизации сурьмы из расплава отличается от кристаллизации чистой сурьмы тем, что происходит при непрерывном изменении температуры и состава расплава. Число фаз здесь равно двум (расплав и кристаллы сурьмы), поэтому $C = 2 - 2 + 1 = 1$ и произвольно можно менять только один параметр: температуру или состав. Аналогично протекают процессы в случае кристаллизации чистого свинца и кристаллизации его из расплавов, содержащих добавки сурьмы (кривая nC). В точке C пересечения кривых кристаллизации сурьмы и свинца, называемой **эвтектической**, происходит одновременная кристаллизация сурьмы и свинца. Состав, отвечающий точке C , называется эвтектическим или просто эвтектикой. Эвтектическая температура – самая низкая температура кристаллизации расплава. В эвтектической точке одновременно существуют три фазы: расплав, кристаллы сурьмы и свинца. Число степеней свободы здесь $C = K - \Phi + 1 = 2 + 1 - 3 = 0$. Система нонвариантна. Это значит, что пока существуют три фазы, ни температура, ни состав не могут быть произвольно изменены, т.е. кристаллизация расплава эвтектического состава происходит при постоянной температуре и постоянном составе. Итак, всё поле диаграммы состояния $Sb - Pb$ имеет пять

областей:

область I – содержит расплав двух металлов;

область II – кристаллы сурьмы и расплав;

область III – кристаллы свинца и расплав двух металлов;

область IV – эвтектику и сурьму;

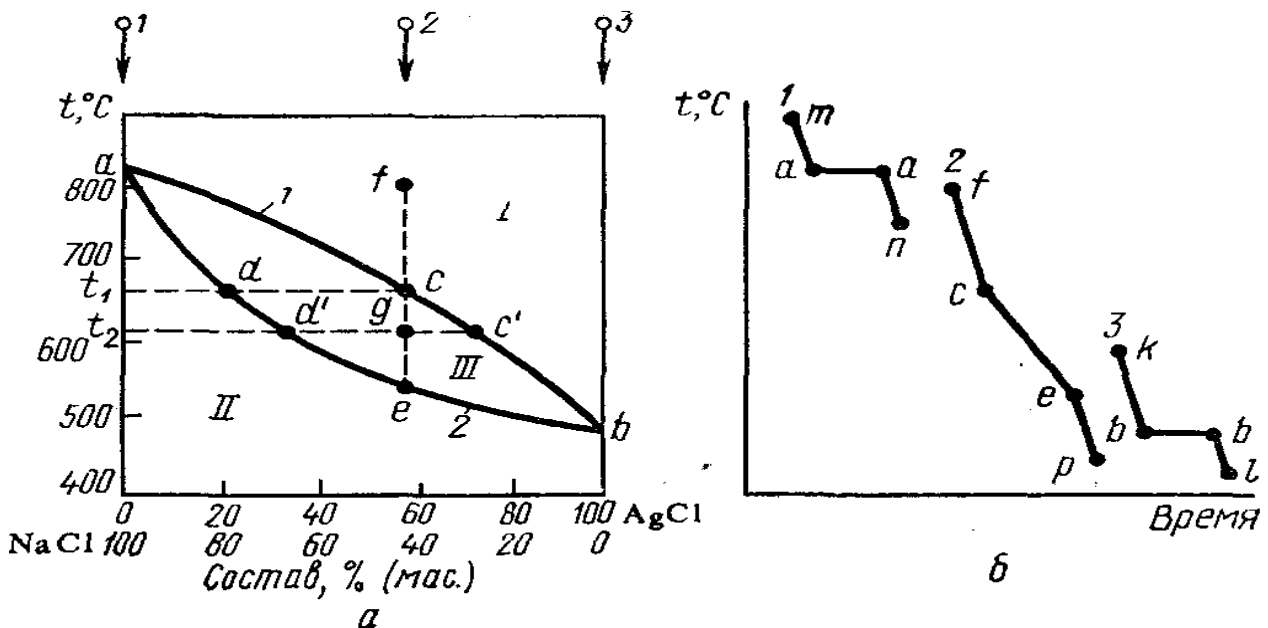
область V – эвтектику и свинец.

Области IV и V отделены от других областей прямой линией MN , соответствующей окончанию затвердевания и называемой линией солидуса (от лат. *solidus* – твёрдый).

Построение диаграммы состояния

Получение кривых охлаждения

Диаграммы состояния строят по экспериментальным кривым охлаждения или нагревания, показывающим изменение во времени температуры расплавленных чистых веществ и смесей различного состава. Для получения кривых охлаждения чистое вещество или смесь нагревают несколько выше температуры плавления и затем охлаждают, записывая изменение температуры через определенные промежутки времени. Полученные данные наносят на график, где на оси абсцисс откладывают время, а на оси ординат – температуру. Изломы на кривых охлаждения свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.



a – диаграмма состояния; *b* – кривые охлаждения; I – жидкий расплав обоих веществ; 1 – кривая кристаллизации (линия ликвидуса); 2 – кривая плавления (линия солидуса); II – твердый раствор

Рисунок 6.3 – Диаграмма плавкости системы AgCl–NaCl

На кривых охлаждения *1* и *3* (рисунок 6.3, *b*) индивидуальных веществ участки *ta* и *kb* характеризуют охлаждение жидкой фазы, участки *aa* и *bb* – кристаллизацию, участки *an* и *bl* – твердую фазу. Кривая 2, полученная для смесей различных составов, даёт точки для построения линий ликвидуса и солидуса и эвтектической точки. Кривая 2 (см. рисунок 6.3, *b*) построена для охлаждения смеси, исходный состав которой отвечает точке *f* (см рисунок 6.3, *a*). Для получения кривой охлаждения смесь или чистое вещество помещают в тигель из огнеупорного материала или в пробирку в зависимости от температуры плавления и расплавляют в муфельной печи или в бане с соответствующим теплоносителем (вода, масло). Тигель с расплавом переносят в термостат (тигель большего размера), чтобы охлаждение было не слишком быстрым, и погружают в расплав термопару. При исследовании легкоплавких систем термопару заменяют термометром, а тигель – более широкой пробиркой, играющей роль воздушной бани. В избежание переохлаждения следует перемешивать жидкий состав до появления первых кристаллов. Если перемешивать расплав во время кристаллизации, то термометр может оказаться в воздушном мешке, что приведет к неверным показаниям.

Термопара и термометр должны быть укреплены таким образом, чтобы они не касались стенок и дна посуды (тигель, пробирка). Тигель покрывают асбестом и приступают к записи показаний милливольтметра через каждый 30 секунд. На основе экспериментальных данных строят кривые охлаждения и по ним – диаграмму состояния изучаемой системы в координатах температура – время.

Вычерчивание диаграмм

Кривые охлаждения чистых веществ и смесей заданного состава строят на миллиметровой бумаге, откладывая на оси ординат милливольты, а на оси абсцисс – время. Можно рекомендовать следующий масштаб: 1мВ – 1 см; 30 секунд – 1

мм. Кривые надо располагать так, чтобы они не пересекались. Градуировочную прямую удобно нанести на этот же график, взяв на оси абсцисс второй масштаб температур $1 - 2 \text{ }^{\circ}\text{C} - 1 \text{ мм}$. Для построения градуировочной кривой используют показания милливольтметра при кристаллизации чистых веществ и известные из таблиц температуры их кристаллизации. Соединяя полученные точки на графике прямой линией, переходят от показаний прибора в милливольтках к истинному значению температуры. При этом следует переводить в температуры не все показания прибора, а лишь показания, соответствующие точкам перегиба и горизонтальным участкам на кривых охлаждения. Найдя на градуировочной прямой температуры характерных точек, сводят их в таблицу и на основании этих данных строят диаграмму состояния исследуемой системы в координатах температура – состав.

Задание

- 1 Построить кривые охлаждения по опытным данным для чистых веществ и их смесей различного состава.
- 2 Построить диаграмму плавкости системы дифениламин – нафталин.
- 3 Определить температуру и состав эвтектики.
- 4 Проанализировать диаграмму с точки зрения правила фаз.

Оборудование. Материалы

1. Семь пробирок (диаметр 2,5 – 3 см), в которые вставлены латунные мешалки и термометры со шкалой на 100°C.
2. Штатив для пробок.
3. Большая пробирка для использования, в качестве воздушной бани.
4. Секундомер.
5. Стакан вместимостью 500 см³.
6. Плитка или горелка.
7. Асбестовая сетка.
8. Аналитические весы.
9. Нафталин.
10. Дифениламин.

Проведение эксперимента

2. В семь пронумерованных пробирок поместить по 8 г смеси состава (таблица 6.1).

Таблица 6.1. – Составы исходных смесей для построения кривых охлаждения

Компоненты смеси, г (ω, %)	Номер пробирки						
	1	2	3	4	5	6	7
дифениламин	8(100)	7,2(90)	6,4(80)	4(50)	3,2(40)	2,4(30)	0(0)
нафталин	0(0)	0,8(10)	1,6(20)	4(50)	4,8(60)	5,6(70)	8(100)

3. Пробирки закройте пробками со вставленными в них термометрами на 100 °С и проволочными мешалками. Подготовленные пробирки поставьте в штатив.

4. Поочередно пробирки опускайте в водяную баню (стакан на 500 см³), нагретую на 15 – 20 °С выше температуры плавления нафталина (80 °С). Когда содержимое пробирки расплавится и перегреется, пробирку извлеките из бани, вытерев насухо и установите ее в более широкую пробирку (воздушная баня).

5. Каждые 30 секунд отмечать температуру, непрерывно перемешивая смесь до появления первых кристаллов. При появлении первых кристаллов перемешивание прекратить, продолжая отмечать температуру.

6. Для индивидуальных веществ и смесей эвтектического состава наблюдение прекратить после температурной остановки, сделав еще после этого 3 – 4 отсчета. На кривых охлаждения смесей наблюдаются температурные задержки при выпадении первых кристаллов и кристаллизации всей системы.

7. В случае смеси опыт прекращают после того, как установится плавное понижение температуры вслед за кристаллизацией эвтектики, сделав еще 3 – 4 контрольных отсчета после полной кристаллизации эвтектики. Если эвтектическая температура близка к комнатной, то для получения более четких результатов пробирки рекомендуется опускать в холодную воду или в тающий лёд.

8. Опытные данные заносить в таблицу по форме:

Таблица 6.2 – Результаты хода анализа

Время	Температура смеси, °С						
	1	2	3	4	5	6	7

Обработка экспериментальных данных

1. По экспериментальным данным (таблица 6.2) строят на миллиметровой бумаге графики охлаждения смесей и, определив на них изломы (остановки), находят температуру начала и конца кристаллизации смеси. Данные заносят в таблицу 6.3 по форме:

Таблица 6.3 – Результаты анализа, полученные графически

Состав смеси (ω, %)		Температура кристаллизации, °С	
Дифениламин	Нафталин	Начало	Конец

2. По полученным данным строят диаграмму плавкости системы дифениламин-нафталин. Методику вычерчивания диаграммы см. в приложении.

3. По диаграмме определяют эвтектическую температуру и эвтектический состав и проводят анализ всех областей диаграммы, используя правило фаз.

4. Используя полученную диаграмму, определить состояние системы состава 36% дифениламина; 64% нафталина при 50 °С и указать число фаз при этой температуре.

5. Сколько выкристаллизовалось нафталина?

6. Сколько граммов дифениламина надо добавить к 90 г нафталина, чтобы снизить температуру его плавления на 10 °С?

Вопросы для обсуждения

- 1 Основы физико-химического анализа Н.С. Курнакова.
- 2 Принцип непрерывности и принцип соответствия.
- 3 Анализ правила фаз Гиббса для двухкомпонентной системы.
- 4 Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных гетерогенных систем.
- 5 Системы, не образующие химических соединений (эвтектика).
- 6 Системы, образующие химические соединения, плавящиеся конгруэнтно (без разложения).
- 7 Системы, образующие химические соединения, плавящиеся инконгруэнтно (с разложением).
- 8 Системы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.
- 9 Правило соединительной прямой и правило рычага.

Лабораторная работа 7. Рефрактометрический анализ ограниченно растворимых тройных систем

Цель работы: Определение состава сопряжённых растворов и коэффициента распределения на основании изучения зависимости показателя преломления тройных систем от их состава при постоянной температуре.

По экспериментальным данным строится изотерма растворимости в трёхкомпонентных системах, и определяются координаты критической точки.

Оборудование и реактивы:

- рефрактометр;
- конические колбы с притертыми пробками;
- микробюретки;
- весы с разновесами;
- растворы: C_2H_5OH , C_5H_{12} , $n-C_7H_{16}$, $CHCl_3$, CCl_4 , $(CH_3)_2CO$, $C_6H_5CH_3$, C_6H_{12} , CH_3COOH ;
- вода.

Теоретическое введение

Трёхкомпонентные системы

Для системы, состоящей из трех компонентов – воды и двух солей с общим ионом, – число независимых параметров, определяющих ее состояние, равно четырем: две концентрации, температура и давление пара. Согласно правилу трех фаз, наибольшее число фаз, которые могут одновременно существовать в тройной системе, равно пяти. При $K = 3$ и $C = 0$, $\Phi = 5$.

Так как в водной системе одна из фаз всегда пар, то при наличии жидкой фазы в системе могут одновременно присутствовать не более трех твердых фаз.

Для изображения состояния трехкомпонентной системы по четырем параметрам требовалось бы построение четырехмерной диаграммы. Практически ограничиваются изображением трехмерных пространственных диаграмм, не отображающих давление пара, а чаще – двухмерных плоскостных диаграмм, не

отображающих и температуры (изотермы).

Изображение состава тройных смесей с помощью равностороннего треугольника

Состав тройной системы, в которой кроме молярных долей состав системы можно задавать массовыми или объёмными долями, удобно выражать треугольной диаграммой Гиббса или Розебома. В обоих случаях вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам A , B и C (рисунок 7.1 – 7.3). Точки на сторонах треугольника определяют составы двухкомпонентных смесей, а внутри треугольника – составы систем из трех компонентов. Процентное содержание каждого из компонентов в системе тем больше, чем ближе расположена данная точка к соответствующей вершине.

Для отчета состава тройной смеси **по способу Гиббса** принимают *высоту треугольника* за 100%. Сумма длины перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на стороны, равна его высоте. Поэтому содержание каждого компонента смеси выражается длиной перпендикуляра, опущенного из фигуративной точки на сторону, противоположную вершине угла этого компонента. Например, в системе, изображенной точкой P , содержание компонента A равно P_a %, B – P_b % и C – P_c %. Общее содержание $P_a + P_b + P_c = 100\%$ (см. рисунок 7.1(а)).

Чаще пользуются **способом Розебома**, при котором за 100% принимают *длину стороны треугольника*. Так как сумма отрезков, проведенных из любой точки равностороннего треугольника параллельно его сторонам до пересечения со сторонами, равна длине стороны, то длины этих отрезков могут изображать содержание соответствующих компонентов в системе.

Например, в системе, изображенной т. P (рисунок 7.1(б)) отрезок PP_a определяет содержание компонента A , PP_b – компонента B и PP_c – компонента C . Вместо отрезков PP_a , PP_b , и PP_c можно взять соответственно равные им отрезки PP'_a , PP'_b , и PP'_c .

Так как стороны равносторонних треугольников пропорциональны их высотам, то состав тройной смеси, независимо от способа отчета (см. рисунок 7.1(а или б)), изображается на треугольной диаграмме одной и той же точкой.

Из геометрических свойств треугольника вытекают следующие *два* важных свойства треугольных диаграмм:

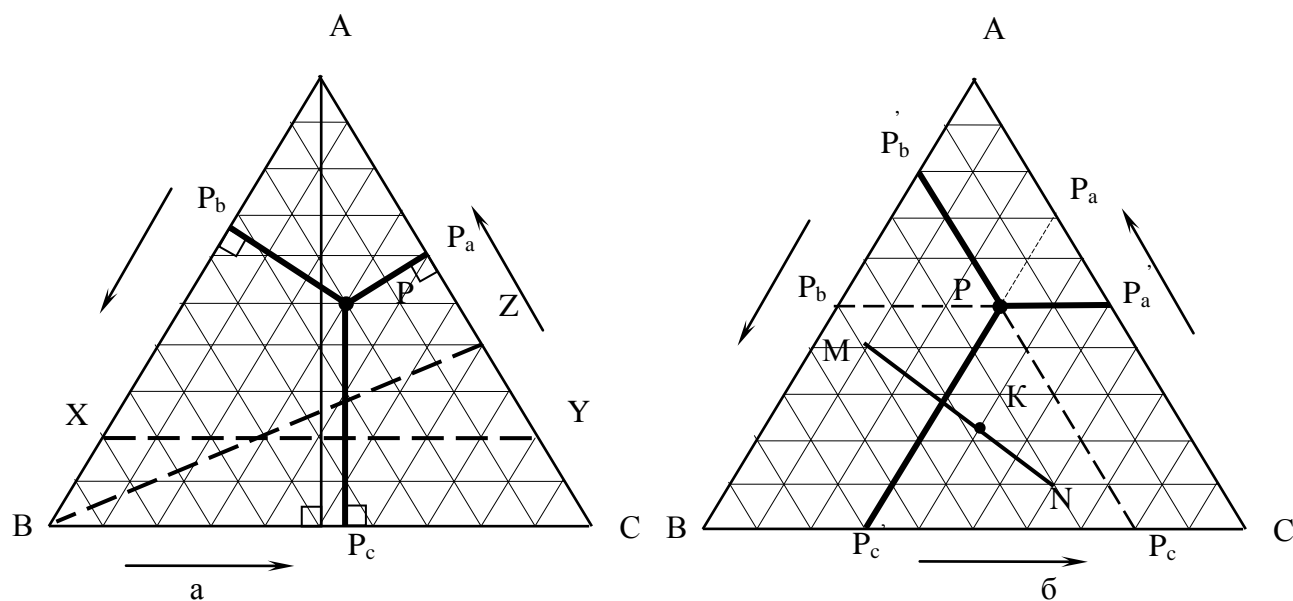


Рисунок 7.1 – Изображение составов трехкомпонентной системы методом Гиббса (а) и методом Розебома (б)

Луч, проведенный из вершины треугольника к противоположной стороне, является множеством фигуративных точек систем, в которых отношение между концентрациями компонентов, отвечающих двум другим вершинам треугольника, остается постоянным; Например, для всех точек линии ВZ (рисунок 7.1(а)) отношение между количествами веществ А и С одинаково и равно 40÷60.

Прямая, проведенная внутри треугольника параллельно его стороне, является множеством фигуративных точек систем с неизменным содержанием компонента, отвечающего противоположной вершине треугольника. Например, точки, лежащие на прямой ХУ (рисунок 7.1(а)) относятся к ряду смесей, в которых содержание веществ В и С меняется, содержание же вещества А во всех случаях одинаково; в данном примере оно равно 20%.

Для треугольной диаграммы также остаются справедливыми *правило соединительной прямой* и *правило рычага*.

Пусть, состав первой фазы (I) отражается точкой М (рисунок 7.1(б)), состав второй (II) фазы – точкой N. Тогда

$$\frac{m_I}{m_{II}} = \frac{NK}{KM},$$

где m_I и m_{II} – масса первой и второй фаз.

Ограниченно смешивающиеся жидкости

Взаимная растворимость в трёхкомпонентных системах отличается большим разнообразием.

На рисунке 7.2 представлена система, в которой каждые два вещества смешиваются друг с другом неограниченно, но в тройной смеси в определённой области концентраций происходит расслоение на две равновесные жидкие фазы (заштрихованная часть диаграммы).

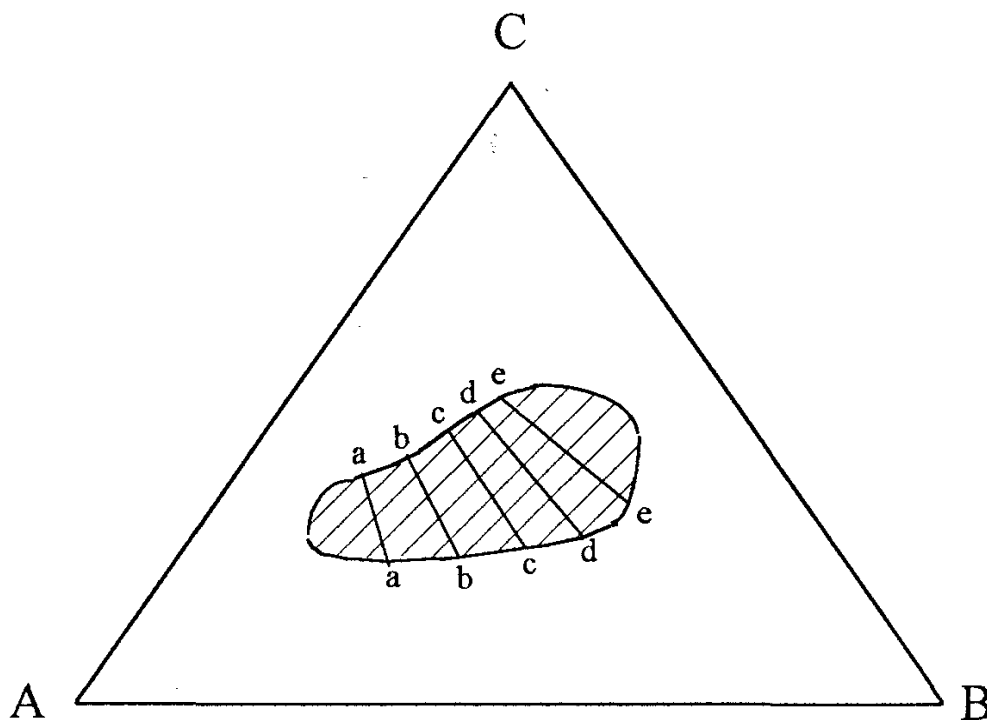


Рисунок 7.2 – Трёхкомпонентная система с одной гетерогенной областью

Такого вида диаграмма характерна для системы *вода - фенол - ацетон* при температуре выше 68°C . При более низкой температуре жидкости смешиваются неограниченно.

На рисунке 7.3 изображена система, каждая пара веществ которой обладает ограниченной растворимостью. Однако растворимость увеличивается по мере добавления третьего компонента, что приводит к полной взаимной растворимости в некоторой зоне концентраций (центральная не заштрихованная часть треугольника).

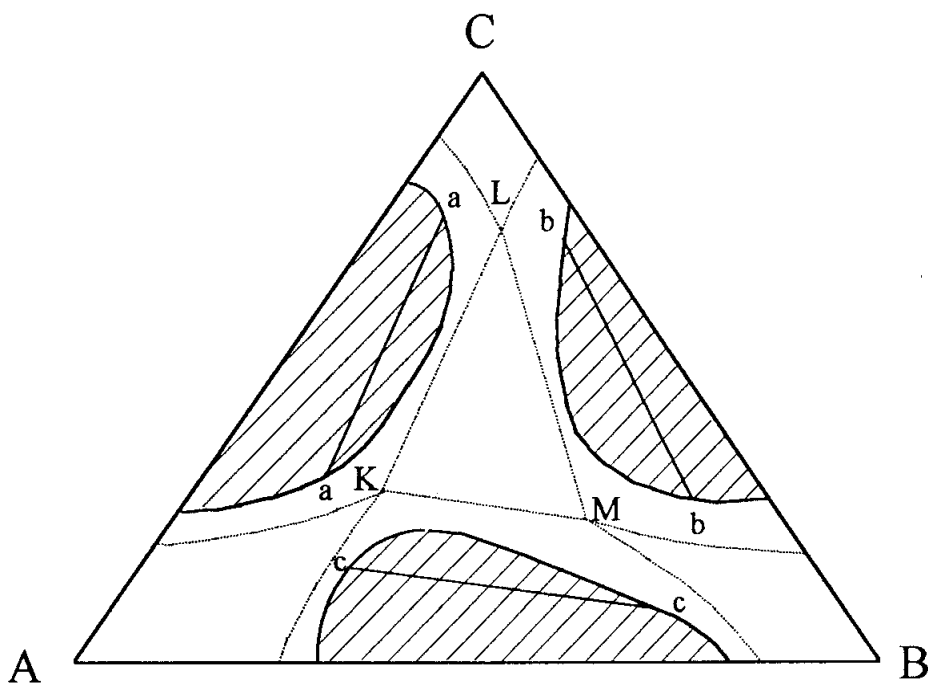


Рисунок 7.3 – Трёхкомпонентная система с тремя гетерогенными областями

Подобной диаграммой характеризуются системы *железо - цинк - свинец* и *нитрил янтарной кислоты - вода - эфир*. Уменьшение взаимной растворимости вследствие изменения температуры может привести к слиянию трёх гетерогенных областей (пунктирные линии, на рисунке 7.3). При этом существует равновесие между тремя жидкими фазами (точки К, L, М).

Ноды, проведённые на рисунках (a-a, b-b и т. д.), соединяют точки, характеризующие составы равновесных (сопряжённых) растворов.

Диаграмма взаимной растворимости трех жидкостей А, Б и В при ограниченной растворимости одной пары жидкостей, представлена на рисунке 7.4. Кривой *ЕКЖ* она делится на две части. Область, расположенная над ней, отвечает неограниченной растворимости, под ней — ограниченной растворимости. В тех случаях, когда компоненты А и Б практически нерастворимы друг в друге, точки *Е* и *Ж* смыкаются соответственно с точками А и Б.

Для этой диаграммы увеличению взаимной растворимости способствует прибавление третьего компонента – гомогенизатора. Конноды, соединяющие точки на кривых *ЕК* и *ЖК* равновесных растворов, расположены не горизонтально. При этом их наклон меняется по мере приближения к критической точке *К*, где составы сопряженных растворов становятся тождественными. Эта особенность обусловлена тем, что растворимость В в растворах *Е* и *Ж* различна

(для системы, изображенной на рисунке 7.4, растворимость компонента В в растворе, богатом А, больше, чем в растворе, богатом В). Поэтому точка К расположена асимметрично.

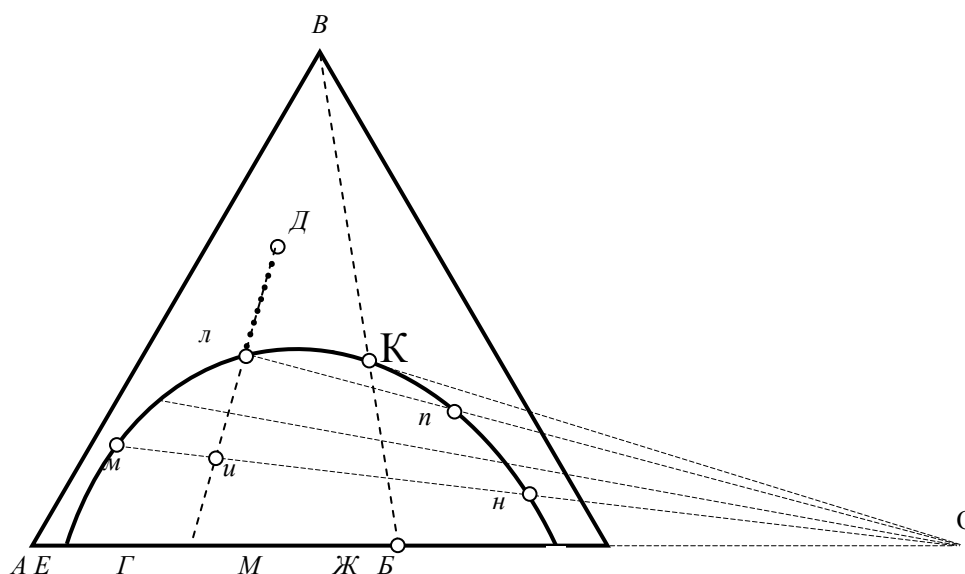


Рисунок 7.4 – Изотерма растворимости трех жидкостей при ограниченной растворимости одной пары жидкостей

Рассмотрим процесс прибавления вещества В к смеси Г, состоящей из насыщенных растворов Е (вещество В в А) и Ж (вещество А в В) в пропорции ГЖ/ЕГ. Допустим, что жидкости В прибавлено столько, что в смеси окажется примерно 65% А, 20% В и 15% В. Тогда она будет иметь состав, отмеченный точкой системы *u*, т. е. в равновесии окажутся насыщенные растворы *m* и *n*; первого будет примерно в 3 раза больше, чем второго, так как согласно правилу рычага:

$$\frac{\text{количество раствора } m}{\text{количество раствора } n} = \frac{\text{отрезок } in}{\text{отрезок } mi}.$$

При дальнейшем прибавлении компонента В состав смеси будет изменяться в сторону вершины треугольника В и будет уменьшаться доля раствора, богатого компонентом А. В точке *l* система станет однофазной, причем последняя капля исчезающего раствора, богатого компонентом В, будет иметь состав *n*.

Если прибавление компонента В прекратить в момент достижения точки *Д*, то в гомогенной смеси будет примерно 25% А, 10% В и 65% В.

Из изложенного следует, что гомогенизация системы за счет исчезновения насыщенного раствора, богатого В, произойдет во всех случаях, когда исходная смесь имеет состав, лежащий между *Е* и *М*. Если же точка системы лежит между *М* и *Ж*, то система из двухфазной превратится в однофазную в результате исчезновения раствора, богатого А. Наконец, смесь состава *М* при прибавлении к ней компонента В станет однородной не за счет исчезновения одной из фаз, а из-за отождествления их составов (в критической точке *К*).

Согласно *правилу Тарасенкова* конноды при своем продолжении пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении той стороны диаграммы, которая одновременно является коннодой сопряженных растворов из двух ограниченно растворимых жидкостей (однако для многих систем точка пересечения лежит не на продолжении стороны треугольника состава; известны случаи, когда конноды образуют две группы сходящихся прямых).

Рассмотрим теперь противоположный процесс — переход гомогенной системы в гетерогенную (рисунок 7.5). Если он осуществляется прибавлением В к смеси А + В, то в ней содержание А должно быть хотя бы немного выше, чем в точке *л*. Аналогично для первоначальной смеси В + Б исходная точка должна быть ниже *м*. Допустим, А и В смешаны в соотношении, отвечающем точке *б*. Будем добавлять к смеси компонент В. При достижении точки *г* рас-

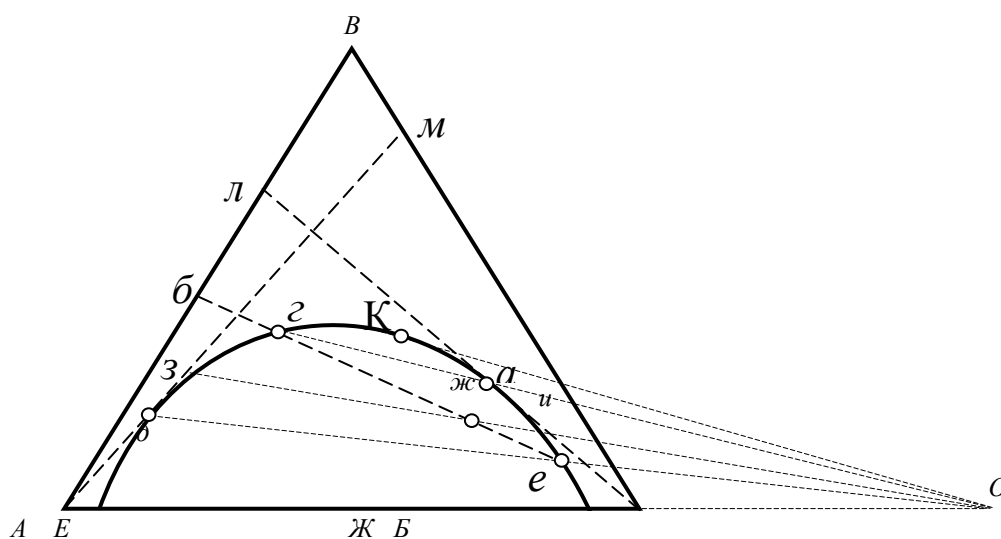


Рисунок 7.5 – Изотерма растворимости трех жидкостей при ограниченной растворимости одной пары жидкостей

твор станет насыщенным. Поэтому достаточно прибавить к нему бесконечно малое количество Б, чтобы произошло помутнение, обусловленное появлением новой фазы (состава *a*). Дальнейшее прибавление Б приводит к изменению состава первого раствора вдоль кривой *KE* (от *z* к *d*), второго раствора – вдоль кривой *KЖ* (от *a* к *e*). Если прибавление Б прекратить при достижении точки системы *ж*, то сопряженные растворы будут иметь составы *z* и *u*, а их количества будут находиться в соотношении *жу/зж*. Наконец, при достижении точки *e* система вновь станет гомогенной, причем последняя капля исчезающего раствора будет иметь состав *d*.

На всех стадиях описанных процессов легко составить материальный баланс системы; для этого надо знать состав и количество исходных смесей и иметь диаграмму.

Примером такой системы является $H_2O - CHCl_3 - CH_3COOH$ (рисунок 7.6) первые два компонента практически взаимно нерастворимы, а вода с уксусной кислотой и уксусная кислота с хлороформом смешиваются неограниченно. Добавление к гетерогенной двухкомпонентной системе $H_2O - CHCl_3$ третьего компонента – CH_3COOH – вызывает увеличение взаимной раствори-

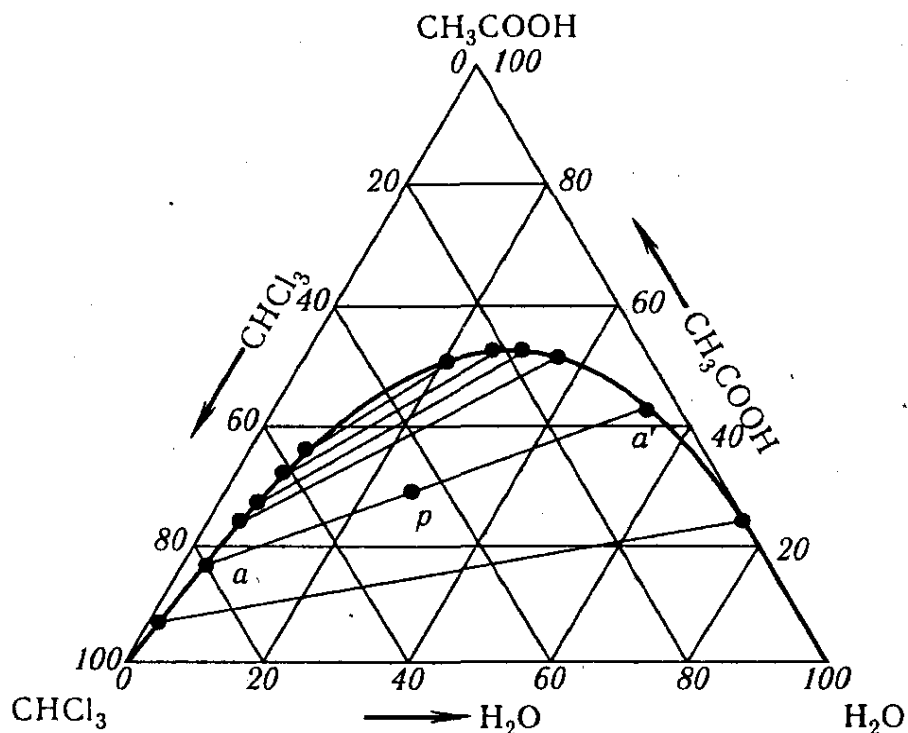


Рисунок 7.6 – Трехкомпонентная система $CHCl_3 - H_2O - CH_3COOH$

мости, что приводит к полному смешению всех трех компонентов в некоторой зоне концентраций.

Закон распределения. Коэффициент распределения

В системе $H_2O - CHCl_3 - CH_3COOH$ добавление кислоты к смеси взаимно нерастворимых H_2O и $CHCl_3$ вызывает увеличение их взаимной растворимости вплоть до гомогенизации системы (рисунок 7.6). Добавленная CH_3COOH распределяется между двумя жидкими фазами неравномерно (ноды, связывающие сопряженные растворы, не параллельны стороне треугольника).

Приведенный пример – частный случай общей закономерности, которая была названа *законом распределения*. Сущность последнего состоит в том, что вещество, добавленное к системе, состоящей из двух нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, распределяется между обеими фазами в определенном, постоянном при данной температуре отношении. Этот закон, характеризует равновесное состояние системы и может быть выведен следующим образом.

Как известно, химические потенциалы одних и тех же веществ, находящихся в двух равновесных фазах, должны быть одинаковыми. Значит, в фазе I химический потенциал вещества равен $\mu_i^I = \mu_i^{0I} + R \cdot T \cdot \ln a_i^I$, а в фазе II

$\mu_i^{II} = \mu_i^{0II} + R \cdot T \cdot \ln a_i^{II}$, тогда

$$\mu_i^{0I} + R \cdot T \cdot \ln a_i^I = \mu_i^{0II} + R \cdot T \cdot \ln a_i^{II}$$

$$\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I} = R \cdot T \cdot \ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}}$$

и

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}}{R \cdot T}.$$

Так как при данной температуре стандартный химический потенциал вещества $\mu_i^0 = \text{const}$, а $\mu_i^{0I} \neq \mu_i^{0II}$, то

$$\ln (a_i^I/a_i^{II}) = \Delta\mu_i^0/RT = \text{const}$$

и

$$a_i^I/a_i^{II} = \exp(\Delta\mu_i^0/RT) = k, \quad (7.1)$$

где k – коэффициент распределения.

Вместо отношения активностей при расчете коэффициента распределения в разбавленных растворах можно использовать отношение молярных долей растворенного вещества в обеих фазах ($X_i^I / X_i^{II} = k$) или отношение концентраций:

$$c_i^I / c_i^{II} = k. \quad (7.2)$$

Насыщенный раствор малорастворимого вещества является разбавленным и приблизительно подчиняется законам идеальных растворов. В этих случаях коэффициент распределения может быть выражен через растворимости, т. е. концентрации насыщенных при данной температуре растворов: $s_i^I / s_i^{II} = k$.

Указанные простые соотношения справедливы только тогда, когда растворяемое вещество в каждой из равновесных фаз находится в одинаковом молекулярном состоянии.

Закон распределения не выполняется во всех случаях изменения состояния растворенных молекул хотя бы в одной из фаз системы. Такими изменениями молекул в растворе могут быть, например, диссоциация или ассоциация растворенного вещества. При этом устанавливается сложное равновесие: с одной стороны – между простыми и ассоциированными молекулами или ионами в пределах каждой фазы с другой – между частицами, одинаковыми для всех фаз системы, распределенными между ними в некотором отношении. Уравнения, связывающие коэффициент распределения с концентрациями исследуемого вещества, выводят при помощи несложных рассуждений.

Положим, что исследуемое вещество (слабая кислота НА) диссоциирует в I (водной) и ассоциирует во II (органической) фазах по уравнениям:



Введем обозначения: *степени диссоциации* и *ассоциации* α и β концентрационные константы $K_{\text{дис}}$ и $K_{\text{ас}}$. Для фаз I и II последние запишем в виде

$$K_{\text{дис}} = \frac{(\alpha c^I)^2}{(1 - \alpha) \cdot c^I}, \quad (7.3)$$

$$K_{\text{ас}} = \frac{\beta c^{II}}{n \cdot [(1 - \beta) \cdot c^{II}]^n}. \quad (7.4)$$

Здесь

$$(1 - \alpha) \cdot c^I = \frac{(\alpha c^I)^2}{K_{\text{дис}}} \quad \text{и} \quad (1 - \beta) \cdot c^{II} = \left(\frac{\beta c^{II}}{n \cdot K_{\text{ас}}} \right)^{\frac{1}{n}}$$

концентрации недиссоциированной и неассоциированной кислот.

Частицы, находящиеся в одном и том же молекулярном состоянии в соприкасающихся фазах, находятся в равновесном распределении, константа k которого равна:

$$k = \frac{(1 - \alpha) \cdot c^I}{(1 - \beta) \cdot c^{II}} = \frac{(\alpha c^I)^2 \cdot (n \cdot K_{\text{ас}})^{\frac{1}{n}}}{K_{\text{дис}} \cdot (\beta c^{II})^{\frac{1}{n}}} \quad (7.5)$$

В этом уравнении $\alpha \neq 1 - \beta$, так как α и β относятся к разным фазам.

В области большого разведения закон распределения сводится к выражению:

$$k' = \frac{(c^I)^2}{c^{II}} \quad (7.6)$$

При отсутствии диссоциации в водной фазе и полной димеризации в органической фазе ($\beta \rightarrow 1$). В данном случае уравнение имеет вид:

$$\frac{c^I}{\sqrt{c^{II}}} = k \cdot (2K_{\text{ас}})^{-0,5} = K. \quad (7.7)$$

Поляризация молекул

Если какое-нибудь вещество поместить во внешнее электрическое поле, то атомы, молекулы или ионы этого вещества под действием поля претерпевают те или другие изменения, которые объединяются под общим названием *поляризация*.

Различают следующие *виды поляризации*:

1. электронная поляризация – смещение электронов относительно ядра атома;
2. атомная поляризация – относительное смещение самих атомов;
3. ориентационная поляризация – ориентация всей молекулы в пространстве в соответствии с направлением поля (у полярных молекул, т.е. у молекул, обладающих несимметричным распределением электрических зарядов).

Электронную и атомную поляризации объединяют под названием *де-*

формационной поляризации, т. к. обе они вызывают деформацию молекул. Полная поляризация является суммой трёх величин:

$$P = P_{эл} + P_{ат} + P_{ор}, \quad (7.8)$$

где $P_{эл}$ – электронная поляризация;

$P_{ат}$ – атомная поляризация;

$P_{ор}$ – ориентационная поляризация.

Обычно полную поляризацию называют *молярной поляризацией*. Она характеризует поляризованность (интенсивность поляризации) в объёме 1 моля при напряжённости поля равной единице.

Полная поляризация наблюдается только в статическом поле и поле низкой частоты. В поле высокой частоты диполи не успевают ориентироваться. Поэтому, например, в поле инфракрасного излучения возникает электронная и атомная поляризация, а в поле видимого света - только электронная поляризация, т.к. благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только лёгкие частицы - электроны.

Мерой поляризуемости молекулярной электронной оболочки является *рефракция*.

Различают **молярную** и **удельную** рефракции.

Удельная рефракция определяется соотношением:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \quad (7.9)$$

где n – показатель преломления;

d – плотность вещества, г/см³.

Молярная рефракция рассчитывается по формуле:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (7.10)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль.

Для неполярных веществ $R_m = P$, для полярных: $R_m < P$ на величину ориентационной поляризации.

Из формулы (7.10) следует, что величина молярной рефракции определяется только природой вещества, его молекулярной структурой и не зависит от

температуры и агрегатного состояния вещества. Таким образом, рефракция является характеристической константой вещества.

Можно предположить, что молярная рефракция равна сумме атомных (ионных) рефракций. Рассчитывая рефракцию молекулы через рефракции составляющих её частиц, следует учитывать также валентные состояния атомов и особенности их расположения, для чего вводят слагаемые - инкременты двойной связи, тройной связи и т. д., а также поправки на особое положение отдельных атомов и групп в молекуле:

$$R_m = \sum R_{am} + \sum R_i, \quad (6.11)$$

где R_{am} – атомные рефракции;

R_i – инкременты связей.

Уравнение (7.11) выражает правило аддитивности молярной рефракции.

Правило аддитивности может быть использовано для установления строения молекул: сравнивают молярную рефракцию, найденную из данных опыта, с рассчитанной по уравнению (7.11) для предполагаемой молекулярной структуры. Совпадение значений служит подтверждением предполагаемого строения. Расхождения до 0,2 – 0,4 относят за счёт возможных погрешностей опыта и неточности самих аддитивных констант.

Аддитивность имеет место и для рефракции жидких смесей (растворов). Рефракция смеси равна сумме рефракций компонентов, отнесённых к их долям в смеси.

Для молярной рефракции тройной смеси можно написать:

$$R_M = x_1 \cdot R_1 + x_2 \cdot R_2 + x_3 \cdot R_3, \quad (7.12)$$

где x_1, x_2, x_3 – молярная доля первого, второго, третьего компонента;

R_1, R_2, R_3 – молярная рефракция первого, второго, третьего компонента.

Аналогично для удельной рефракции:

$$r = g_1 \cdot r_1 + g_2 \cdot r_2 + g_3 \cdot r_3, \quad (7.13)$$

где: g_1, g_2, g_3 – массовая доля первого, второго, третьего компонента;

r_1, r_2, r_3 – удельная рефракция первого, второго, третьего компонента.

Формулы (7.12) и (7.13) используются для определения состава смесей и

рефракции компонентов.

Рефрактометрический метод анализа фазовых равновесий

Чисто химическими методами провести анализ фазовых равновесий в трёхкомпонентных системах затруднительно, поэтому особо важное значение имеют методы рефрактометрии.

Метод рефрактометрии основан на измерении показателя преломления равновесных сосуществующих фаз (сопряжённых растворов).

В этом методе удачно совмещаются высокая точность измерений показателя преломления, простота, доступность, небольшая затрата времени на анализ при использовании очень малых количеств вещества.

Рефрактометрический метод анализа в данной работе применяется для систем с ограниченной растворимостью одной пары жидкостей. При этом необходимо подбирать компоненты таким образом, чтобы показатель преломления одного из них значительно отличался от показателя преломления двух других.

Задача данной работы заключается в построении изотермы растворимости в трёхкомпонентной системе с одной парой ограниченно растворимых жидкостей.

Для наиболее чёткого выявления формы изотермы растворимости, ограничивающей область расслоения, рекомендуется исследовать смеси из следующих компонентов:

Принцип действия рефрактометра

Аббе-рефрактометр ИРФ-454Б2М предназначается для непосредственного измерения показателя преломления жидких и твёрдых тел для линии D и определения средней дисперсии этих же тел.

Прибор может быть использован для быстрого установления концентраций водных, спиртовых, эфирных и других растворов по показателю преломления.

Принцип действия прибора основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Все измерения проводятся в белом свете. Перед тем, как определять по-

казатель преломления заданного раствора, необходимо проверить шкалу прибора. Проверку шкалы производят по показателю преломления дистиллированной воды.

Каплю воды наносят на нижнюю призму рефрактометра. Верхнюю призму с оправой закрывают, зеркалом наводят световой пучок на окно нижней призмы, наводят окуляр на резкость по глазу так, чтобы ясно были видны и визирная линия и обе шкалы прибора.

Рукоятку с окуляром перемещают вдоль шкалы прибора до тех пор, пока визирная линия не совместится с границей тёмного и светлого поля. Граница полей должна быть чёткой, чёткости изображения границы достигают вращением маховика на оси рукоятки с окуляром. После настройки прибора производят корректировку установки визирной линии на границе полей. По визирной линии производят отсчёт по левой шкале показателя преломления. При правильной настройке прибора при 293°C показание шкалы должно быть 1.3333. После проверки шкалы прибора обе призмы тщательно протирают фильтровальной бумагой, на нижнюю наносят каплю исследуемого вещества и проводят измерение.

Экспериментальная часть

В колбочках с притёртыми пробками готовят по 5–10 мл бинарных растворов взаимно растворимых друг в друге органических жидкостей и чистые вещества. Растворы готовят (по заданию преподавателя (таблица 7.1)) в объёмных соотношениях исходной смеси.

Например: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1.

К каждой бинарной смеси приливают по каплям из микробюретки третий (С) компонент (H_2O). Титрование ведут до помутнения раствора, т. е. до наступления ограниченной растворимости. Устойчивое помутнение, не исчезающее при встряхивании, указывает на образование второй фазы. Затем титрование продолжают до исчезновения второй фазы, т. е. до наступления взаимной растворимости жидкостей (эта точка зависит от исходной бинарной системы и не всегда появляется).

Таблица 7.1 – Варианты заданий

Вариант	А	В	С
1	C_2H_5OH	C_5H_{12}	H_2O
2	C_2H_5OH	н- C_7H_{16}	H_2O
3	C_2H_5OH	$CHCl_3$	H_2O
4	C_2H_5OH	CCl_4	H_2O
5	C_2H_5OH	C_6H_6	H_2O
6	$(CH_3)_2CO$	$C_6H_5CH_3$	H_2O
7	$(CH_3)_2CO$	C_6H_{12}	H_2O
8	CH_3COOH	$CHCl_3$	H_2O
9	$(CH_3)_2CO$	C_6H_5OH	H_2O

Рассчитывают составы систем, отвечающие началу и концу расслоения, и наносят точки на треугольную диаграмму.

Количество компонента С, пошедшего на титрование, пересчитывают в объёмные проценты по формуле:

$$C_{\%, (об)} = \frac{X_c}{(5 \div 10) + X_c} \cdot 100, \quad (7.14)$$

где X_c – количество третьего компонента, пошедшего на титрование, $см^3$.

Результаты заносят в таблицу 7.2.

Для построения изотермы растворимости на масштабном треугольнике откладывают объёмные проценты компонентов А, В, С в полученных тройных смесях (метод Гиббса, Розебома).

Для определения состава сопряжённых растворов строят график зависимости показателя преломления тройной системы от состава каждого из трёх компонентов в данной смеси. На одном графике показатель преломления – состав (%об.) получают 3 кривые.

Показатель преломления измеряют на рефрактометре.

Перед нанесением растворов на призму рефрактометра каждую смесь очень тщательно встряхивают. Для каждой смеси проводят не менее трёх измерений показателя преломления и по среднему значению строят график.

Затем готовят по $50 - 100 \text{ см}^3$ гетерогенной смеси двух составов и определяют, их массу. Желательно, чтобы состав обеих смесей отвечал точкам си-

стемы, лежащим в средней части гетерогенной области диаграммы. Затем в течение 15 мин каждую смесь тщательно перемешивают, разделяют с помощью длительной воронки на два слоя и определяют массу и показатель преломления каждого из них.

Для проверки достоверности результатов составы сопряженных растворов определяют двумя способами:

Зная массы исходного состава и каждого из слоев, с помощью правила рычага определяют системы сопряженных растворов. Для этого линейку с делениями помещают на диаграмму так, чтобы она проходила через точку системы, отвечающую составу исходной смеси (например, через точку и на рисунок 7.4). Затем линейку вращают вокруг этой точки до тех пор, пока не подберутся соотношения отрезков (ми и ин), отвечающие весовым соотношениям каждого из слоев. Через найденные таким образом точки (ж и н) на равновесной кривой проводят конноду. Подобным образом находят положение конноды и для другой смеси. Обе конноды проводят до пересечения с продолжением линии АБ.

По показателям преломления каждого слоя используя график определяют составы сопряженных растворов (% А, % В, % С). Затем точки, отвечающие составам сопряженных растворов, наносят на треугольную диаграмму. При этом линия, соединяющая составы сопряженных растворов, должна пройти через точку, отвечающую составу контрольной смеси в области ограниченной растворимости.

Из точки пересечения проводят касательную к кривой, ограничивающей гетерогенную область, и таким образом определяют координаты критической точки К.

Зная концентрации гомогенизатора в каждом из слоев, вычисляют коэффициенты распределения по одной из формул [(7.2), (7.6), (7.7)], выбирая ту из них, которая дает более постоянное значение для k при различных концентрациях.

Опытные данные заносятся в таблицу 7.3.

Таблица 6.2 – Определение области ограниченной растворимости

П/п	А	В	А	В	С	В тройной системе,	Показатель
-----	---	---	---	---	---	--------------------	------------

						% об.			преломления
	%об.	%об.	см ³	см ³	см ³	С	А	В	n _{см}

Таблица 6.3 – Определение составов сопряженных растворов

В тройной системе,				Верхний слой		Нижний слой		Содержание компонентов в верхнем слое, % об.			Содержание компонентов в нижнем слое, % об.		
				Масса, г.	Показатель преломления	Масса, г.	Показатель преломления						
% об.			г.	m _в	n _в	m _н	n _н	А	В	С	А	В	С
С	А	В	m _{см}										

По результатам вычислений и графических построений делают выводы.

Контрольные вопросы

1. Рефракция. Молярная и удельная рефракция. Свойства аддитивности и конструктивности, применение рефракции для исследования и подтверждения структуры вещества.
2. Другие методы исследования строения молекул.
3. Принцип действия Аббе-рефрактометр ИРФ-454Б2М.
4. Изображение состава тройных систем с помощью равностороннего треугольника.
5. Политерма тройной системы.
6. Изотермическое сечение политермы.
7. Ограниченно смешивающиеся жидкости.
8. Закон распределения. Коэффициент распределения.
9. Экстрагирование.
10. Кристаллизация солей при изотермическом испарении раствора.
11. Системы с кристаллогидратами.
12. Диаграмма растворимости тройных систем в прямоугольных осях координат.

Указания по технике безопасности

К работе допускаются студенты, знающие правила техники безопасности в лаборатории.

Не разрешается загромождать лабораторный стол предметами, не относящимися к работе: портфелями, сумками и т. д. Категорически запрещается оставлять рабочее место без присмотра, сливать органические вещества в раковину.

При работе с легковоспламеняющимися веществами (эфир, бензол, ацетон и т. д.) нужно соблюдать осторожность, т. к. они токсичны, а в определённых концентрациях с воздухом пары этих веществ взрывоопасны. При работе с указанными веществами необходимо держать эти вещества вдали от огня и нагревательных приборов.

При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Закончив работу, растворы сливают в склянку «СЛИВ», находящуюся в вытяжном шкафу.

Лабораторная работа 8. Выращивание кристалла сульфата меди

Цель работы: изучение процесса кристаллизации на примере медного купороса.

Оборудование и реактивы:

- кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- вода дистиллированная;
- 2 пробирки (мерная и обыкновенная);
- термометр на 150°C ;
- колба емкостью 250 см^3 ;
- стакан емкостью 150 см^3 (или банка);
- нить.

Теоретическая часть

Вещества, входящие в термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях (газ, жидкость, твердое), образуя одну или несколько фаз. Если фаза одна, то система гомогенная, две и более – система гетерогенная. Равновесие, устанавливающееся в гетерогенной системе, называется гетерогенным или фазовым.

Основным законом фазового равновесия является правило фаз Гиббса, имеющее вид:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (8.1)$$

где Φ – число фаз в системе;

K – число компонентов системы;

C – число степеней свободы.

Число степеней свободы показывает количество параметров системы, которые можно изменять при постоянном числе фаз.

Для конденсированных систем (то есть систем, состояние которых не зависит от давления) правило фаз Гиббса принимает вид:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (8.2)$$

Условием равновесия гетерогенной системы, состоящей из нескольких

компонентов, является равенство факторов интенсивности, характеризующих состояние каждой из фаз.

Факторами интенсивности в многокомпонентной системе в простейшем случае являются: давление P , температура T и химический потенциал μ .

Для существования устойчивого равновесия необходимо одновременное выполнение трех условий: термического, механического и химического.

Термическим условием равновесия является равенство температур всех фаз системы, характеризуемое отсутствием переноса теплоты:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_m,$$

где $1, 2, \dots, m$ – число фаз.

Механическим условием равновесия является равенство парциальных давлений компонентов системы во всех фазах:

$$P_{i1} = P_{i2} = \dots = P_{ik}.$$

где $i = 1, 2, \dots, k$ – число компонентов системы.

Химическим условием равновесия является равенство химических потенциалов компонентов системы, характеризуемое отсутствием направленного переноса вещества и энергии внутри фаз и между фазами:

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{im}.$$

Химический потенциал равен изменению энергии Гиббса реакции при изменении числа молей i -го компонента на единицу при постоянных P , T и числе молей других компонентов:

$$\mu_i = \left(\frac{G}{n_i} \right)_{P, T, n_j}. \quad (8.3)$$

Численное значение химического потенциала i -го компонента системы представляет собой сумму функций температуры T и концентрационных характеристик. Для идеальных растворов эта зависимость выражается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i, \quad (8.4)$$

где: μ_i^0 – химический потенциал чистого i -го компонента;

R – универсальная газовая постоянная;

x_i – мольная доля i -го компонента в растворе.

Для реальных растворов эта зависимость имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i, \quad (8.5)$$

где a_i – активность i -го компонента в растворе.

При нарушении одного из условий равновесия система переходит в неравновесное состояние. Следствием этого в гетерогенных системах может быть процесс кристаллизации.

Кристаллизацией называется процесс выделения твердого вещества в виде правильной структуры из твердой, жидкой или газообразной фазы. В качестве жидкой фазы может служить раствор или расплав.

Основным условием кристаллизации является следующее: твердая фаза выделяется из растворов в том случае, если ее химический потенциал меньше химического потенциала выделяющегося компонента в растворе.

Образование твердой фазы может происходить только в растворах, в которых концентрация кристаллизующегося вещества превышает концентрацию насыщения, то есть из пересыщенных растворов, а при охлаждении насыщенных растворов в отсутствие твердой фазы кристаллические зародыши начинают выделяться только по достижении определенного пересыщения.

При понижении температуры раствора, даже при пересечении с кривой растворимости и дальнейшем понижении температуры кристаллизация не начинается. Первые зародыши кристаллов появляются лишь при сильном охлаждении, количество которых быстро увеличивается. В дальнейшем при очень медленном охлаждении кривая концентрации раствора асимптотически приближающейся к кривой растворимости. При очень быстром охлаждении кристаллизация происходит в условиях непрерывного образования новых зародышей.

В растворе происходит непрерывное объединение молекул (ионов) в большие или меньшие группы, которые сразу же распадаются, если их растворимость оказывается выше концентрации раствора.

Пока частицы не достигнут величины, при которой действующие на мо-

лекулу в решетке силы начнут преобладать над силами, пытающимися вернуть эту частицу в раствор, стабильная кристаллическая фаза не возникнет. Статическая вероятность возникновения достаточно крупной группировки молекул вблизи кривой насыщения очень мала, и оно становится возможным только при достаточном пересыщении раствора. Кривая, которая идет приблизительно параллельно кривой растворимости (рисунок 8.1 и 8.2), называется границей метастабильной области, кривой максимального пересыщения или границей лабильного (неустойчивого) пересыщения (граница метастабильности не является физико-химической характеристикой системы, так как она зависит от чистоты раствора, гидравлических условий, наличия твердой фазы и ряда других факторов). Вместе с кривой растворимости она делит область существования растворов на три части: *стабильная* область ненасыщенных растворов – ниже кривой растворимости; *метастабильная* область, где преимущественно происходит рост кристаллов без значительного образования новых центров кристаллизации и *лабильную* область, расположенную выше кривой максимального пересыщения, где преобладает образование кристаллических зародышей.

Равновесное состояние определяется концентрацией насыщенного раствора, то есть растворимостью, которая обычно выражается в г/дм или кг/м (c), в молях (x), в массовых процентах (C) или числом граммов растворенного вещества в 100 г растворителя. Для указанных величин можно записать следующие переходные формулы:

$$c = 0.01 \cdot \rho \cdot C; \quad c = \frac{\rho \cdot s}{100 + s}; \quad c_i = \frac{\rho \cdot x \cdot M_i}{\sum x_i \cdot M_i}, \quad (8.6)$$

где ρ – плотность раствора, кг/м;

M_i – мольная масса i -го компонента раствора.

Из химического условия равновесия следует

$$\frac{dx_2^{\text{нас}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{расм},2}}{T \left(\frac{\mu_2}{x_2} \right)_{T,P}}, \quad (8.7)$$

где $\Delta H_{\text{расм},2}$ – дифференциальная теплота растворения твердого вещества в растворе данного состава;

x_2 – состав раствора.

Учитывая, что $\left(\frac{\mu_2}{x_2} \right)_{T,P} = \frac{R \cdot T}{x_2}$ и равенство дифференциальной теплоты

растворения теплоте плавления растворенного вещества $\Delta H_{\text{расм},2} = \Delta H_{\text{пл},2}$, получим зависимость растворимости от температуры:

$$\frac{d \ln(x_2^{\text{нас}})}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл},2}}{R \cdot T^2}. \quad (8.8)$$

Это уравнение называется уравнением Шредера. Интегрируя его в пределах от 1 до x_2 и от $T_{\text{пл},2}$ до T (считая $\Delta H_{\text{пл},2} = \text{const}$), получим

$$\ln(x_2^{\text{нас}}) = - \frac{\Delta H_{\text{пл},2} \cdot (T_{\text{пл},2} - T)}{R \cdot T_{\text{пл},2} \cdot T}. \quad (8.9)$$

Из уравнения следует, что растворимость твердого тела в идеальном растворе не зависит от природы растворителя она тем больше, чем больше $\Delta H_{\text{пл},2}$ и тем меньше $(1/T - 1/T_{\text{пл},2})$.

Для неидеального раствора вместо концентрации раствора используют активность a_2 :

$$\frac{d \ln(x_2^{\text{нас}})}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{расм},2}}{R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\ln(a_2)}{x_2} \right)_{T,P}}. \quad (8.10)$$

В данном случае $\Delta H_{\text{расм},2}$ является функцией состава системы. Обычно процесс растворения является эндотермическим, и с повышением температуры растворимость повышается (см. рисунок 8.1).

В случае экзотермического процесса растворения с повышением температуры растворимость уменьшается (например, у безводного сульфата натрия).

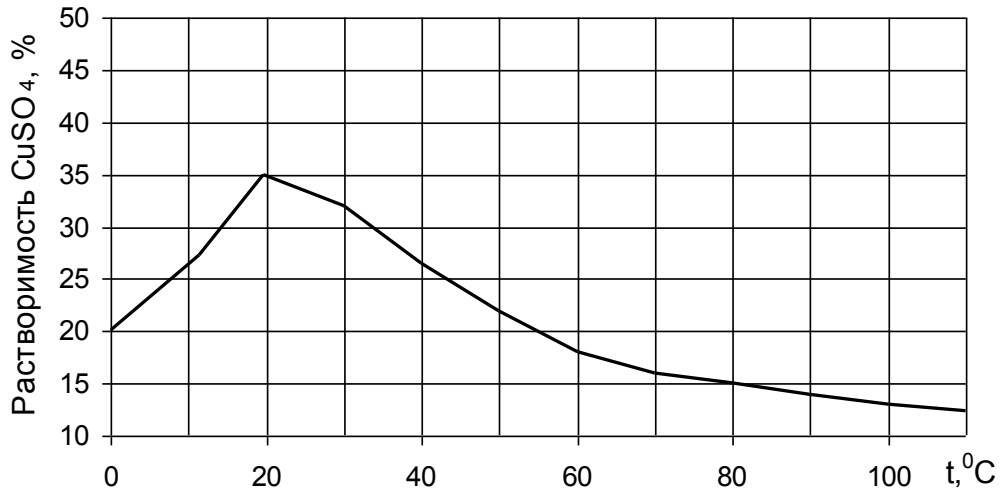
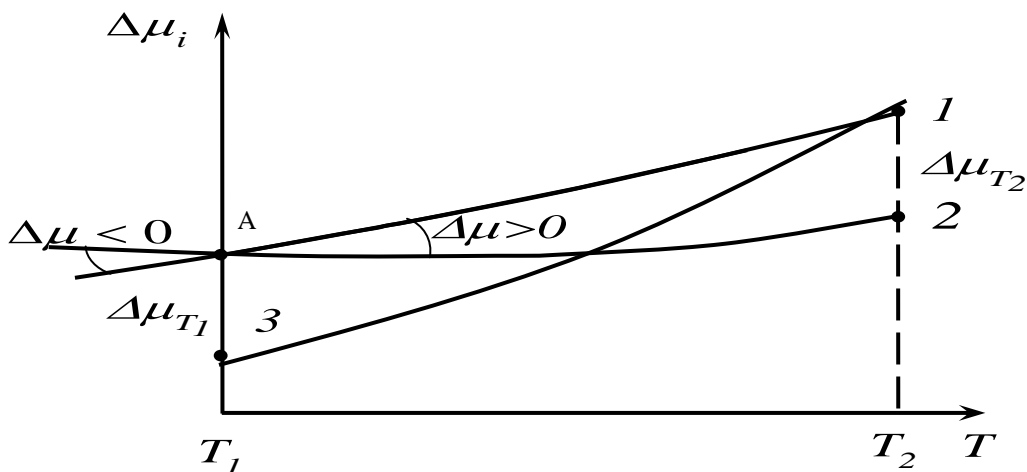


Рисунок 8.1 – Растворимость CuSO_4 (масс. проценты) в зависимости от температуры

Зависимость химического потенциала от температуры приведена на рисунке 8.2. Для веществ, растворимость которых возрастает с увеличением температуры (кривая 2) температура T_1 является температурой насыщения раствора компонентом для данной активности. В т. А выполняется химическое условие равновесия. При повышении температуры химический потенциал вещества в растворе меньше химического потенциала индивидуального вещества, то есть возникает разность химических потенциалов, обуславливающая возможность до растворения вещества (участок 1-2).



1 – μ_i индивидуального вещества; 2 – μ_i вещества, растворимость которого возрастает с увеличением температуры; 3 – μ_i вещества, растворимость которого уменьшается с увеличением температуры

Рисунок 8.2 – Политерма - изоактивата химического потенциала

При уменьшении растворимости с повышением температуры насыщение раствора достигается при данной активности при температуре T_2 .

Методика проведения эксперимента

Кристаллизацию можно проводить различными способами:

- медленное охлаждение раствора, при этом зародышей (начальные крошечные кристаллы) образуется немного, и, постепенно обрастая частичками, они приобретают правильную форму;
- постепенное удаление воды (испарение).

Первый метод используется для получения затравки, из которой по второму методу выращивают кристалл.

Приготовить около 10 см^3 горячего насыщенного раствора CuSO_4 (для этого воспользоваться графиком зависимости растворимости CuSO_4 от температуры), считая плотность раствора за единицу.

Необходимую массу кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ рассчитать по формуле:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = m_p \cdot w(\text{CuSO}_4) \cdot \frac{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4)},$$

где m_p – необходимая масса раствора, г;

$w(\text{CuSO}_4)$ – доля CuSO_4 в насыщенном растворе при температуре раствора (см. рисунок 2);

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ и $M(\text{CuSO}_4)$ – молярные массы кристаллогидрата и медного купороса.

Приготовленный раствор залить в пробирку, закрыть ее пробкой, а сверху - ватой. Оставить ее на несколько часов (5 - 6), затем слить раствор в отдельную посуду и вытряхнуть кристаллы. Выбрать самый крупный (остальные пересыпать в колбу и залить оставшимся раствором). Периодически туда подливать чистую холодную кипяченую воду и следить, чтобы на дне всегда были кристаллы. Выбранный кристалл обвязать ниткой и опустить в кристаллизатор (банка или химический стакан), залить насыщенным раствором CuSO_4 и периодически подливать его. По результатам наблюдений сделать выводы о проведенной работе.

Контрольные вопросы

1. Приведите известные вам выражения правила фаз Гиббса.
2. Назовите условия равновесия гетерогенной системы.
3. Назовите основное условие кристаллизации.
4. Укажите способы проведения процесса кристаллизации? Для чего используется каждый из них?
5. Изобразите графически изменение концентрации раствора при охлаждении.
6. Что называется растворимостью? В каких единицах измерения она может выражаться?
7. Приведите уравнение зависимости растворимости от температуры для случая идеального и неидеального растворов.
8. Как изменяется химический потенциал веществ в зависимости от температуры в случае эндо- и экзотермического процесса растворения?

Лабораторная работа 9. Изучение процесса кристаллизации раствора тиосульфата натрия

Цель работы: Экспериментальное изучение процесса кристаллизации тиосульфата натрия и определение факторов, влияющих на процесс.

Оборудование и реактивы:

- тиосульфат натрия;
- вода;
- лед;
- пробирки;
- вата;
- фарфоровый стакан.

Теоретическое введение

Кристаллизация

Кристаллизация – это образование твердой фазы, выделяющейся из раствора, расплава или газа в виде пространственной кристаллической решетки с упорядоченным расположением образующих ее атомов. Образование твердой фазы может происходить только в растворах, в которых концентрация кристаллизующегося вещества превышает концентрацию насыщения, т.е. из пересыщенных растворов. Пересыщение выражают через показатели перегрева и переохлаждения раствора.

Перегрев жидкости до температуры, превышающей температуру кипения при данном давлении, т.е. $T > T_{кип}$.

Переохлаждение однокомпонентной жидкости и многокомпонентного раствора до температуры T без кристаллизации твердой фазы: $T < T_k$. Здесь T_k – температура кристаллизации.

Пересыщение раствора характеризуется его абсолютным значением, т.е. разностью $x' - x_0$ между концентрацией пересыщенного x' и насыщенного растворов, или относительным пересыщением $(x' - x_0)/x_0$, или степенью (коэффици-

ентом) пересыщения x'/x_0 .

Способы кристаллизации различаются, прежде всего, приемами, с помощью которых достигается пересыщение растворов. Вещества, растворимость которых при повышении температуры заметно превышает растворимость при более низких температурах, кристаллизуют путем охлаждения их насыщенных растворов – это *политермическая*, или *изогидрическая кристаллизация*, идущая при неизменном содержании воды в системе.

При этом пересыщение зависит от переохлаждения раствора, т.е. от разности температур насыщенного и пересыщенного растворов. Если растворимость уменьшается при повышении температуры, кристаллизация будет идти при нагревании системы.

Другим способом пересыщения раствора является удаление из системы растворителя. Вещества, мало изменяющие свою растворимость при изменении температуры, обычно кристаллизуют путем испарения воды при постоянной температуре – это *изотермическая кристаллизация*. Испарение воды может производиться интенсивным способом при кипении раствора или при медленном поверхностном испарении. Термин «*изотермическая кристаллизация*» несколько условен, так как кристаллизация сопровождается тепловым эффектом, вызывающим изменение температуры у границы раствора с кристаллизующейся фазой. Выравнивание температуры вследствие конвекции и теплопроводности происходит не мгновенно, поэтому в разных точках системы она не одинакова. В водных растворах, вследствие большой теплоемкости воды, это изменение температуры не очень значительно.

Кристаллизация соли может быть достигнута также введением в раствор веществ, уменьшающих ее растворимость. Таковыми являются вещества, содержащие одинаковый с данной солью ион, или связывающие воду. Процесс кристаллизации в этом случае называют *высаливанием*.

Особым, весьма распространенным в химической промышленности видом кристаллизации является охлаждение вещества из растворов с помощью реагентов. Если при этом образуется практически нерастворимый продукт реакции, он сразу осаждается из быстро пересыщающегося раствора. Если продукт реакции растворим, его кристаллизация начинается после достижения не-

обходимого пересыщения и продолжается по мере подачи реагента.

При кристаллизации происходит переход вещества из пересыщенного раствора в твердую фазу, обладающую меньшей энергией. Избыток энергии превращается в теплоту, уменьшающую переохлаждение (пересыщение), что замедляет кристаллизацию.

Образование единичного кристалла состоит из двух последовательных стадий:

1. Возникновение в пересыщенном растворе центра кристаллизации – зародыша будущего кристалла;
2. Роста кристалла на базе этого зародыша.

Предложены разные теории механизма обеих этих стадий, но единой теории кристаллизации не существует.

Образование зародышей кристаллов

При не очень большом пересыщении растворы могут находиться в метастабильном состоянии, т.е. быть достаточно устойчивыми. Кристаллизация из них начинается лишь после некоторого *индукционного (латентного) периода*, продолжительность которого иногда очень велика, она может измеряться десятками и сотнями часов. Существуют пересыщенные растворы, в которых самопроизвольная кристаллизация вообще не начинается. В других случаях индукционный период исчезающе мал, кристаллизация идет сразу же при возникновении пересыщения.

Индукционный период сокращается с ростом пересыщения и при некоторой его степени метастабильный раствор превращается в лабильный, неустойчивый, из которого идет самопроизвольная кристаллизация.

Концентрационная граница между метастабильным и лабильным состоянием раствора (предельное пересыщение) изменяется с температурой (рисунок 5.1) и зависит от состава раствора, т.е. от наличия в нем примесей (рисунок 9.2).

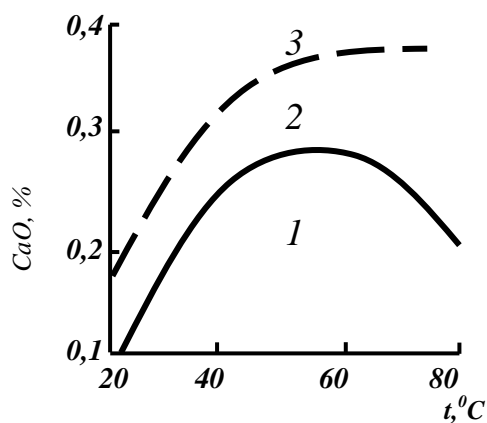


Рисунок 9.1. – Линия растворимости сульфата кальция (сплошная) и граница существования метастабильного пересыщенного раствора (пунктир) в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Растворы: 1 – ненасыщенный; 2 – метастабильный; 3 – лабильный

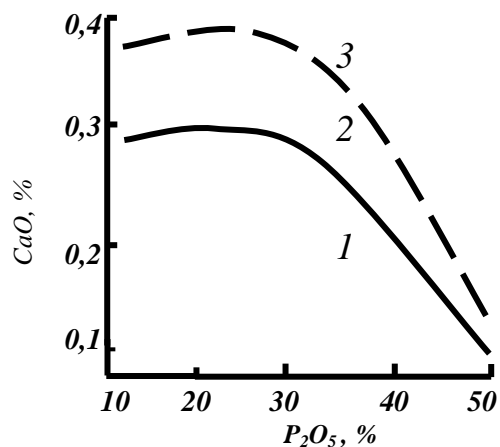


Рисунок 9.2. – Линия растворимости (сплошная) и граница пересыщения (пунктир) системы $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ сульфатом кальция при 25°C .

Считают, что растворенные частицы образуют в пересыщенном растворе скопления, ориентированные как в кристаллической решетке, но, в отличие от последней они неустойчивы. В результате флуктуаций, вызванных тепловым движением ионов и молекул, возникают и вновь распадаются дозародышевые ассоциаты – субмикроскопические образования из частиц растворенного вещества. Существование в пересыщенном растворе субмикрочастиц, близких по размерам к коллоидным частицам, приближаем этот раствор к коллоидным системам. Субмикрочастицы находятся в кинетическом равновесии с жидкой фазой, и среднеарифметическое их число, а также размеры увеличиваются с возрастанием пересыщения.

С увеличением числа субмикрочастиц возрастает вероятность столкновений, приводящих к их срастанию, т.е. к увеличению их размеров.

Появляющиеся в растворе субмикрочастицы имеют чрезвычайно большую удельную поверхность, обладающую избыточной энергией Гиббса.

Они не могут быть устойчивыми в насыщенных или незначительно пересыщенных растворах, но при возрастании степени пересыщения субмикро-

кристаллы, имеющие наибольшие размеры, становятся устойчивыми и могут выполнять роль зародышей будущих кристаллов.

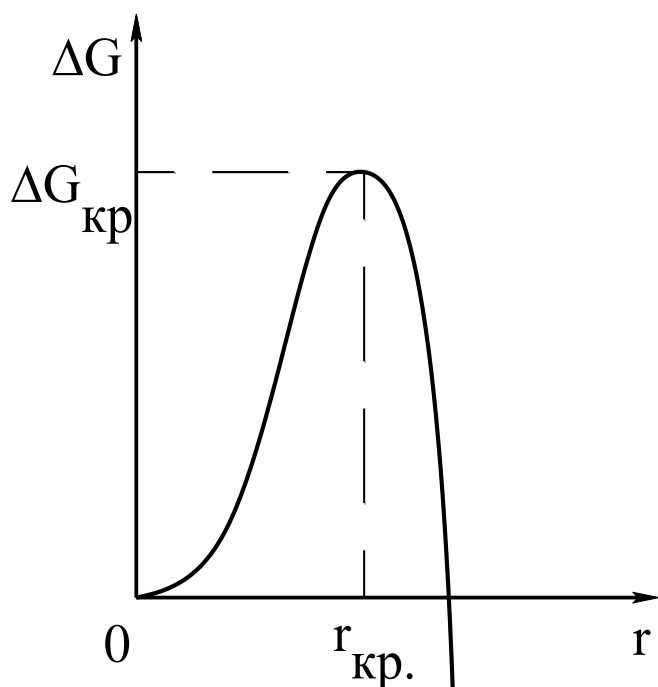


Рисунок 9.3. Зависимость изменения общей энергии Гиббса системы (ΔG) от размера образующегося кристалла (r)

Пересыщенный метастабильный раствор находится в устойчивом состоянии, которое, однако, не соответствует наименьшему значению энергии Гиббса системы. Процесс кристаллизации сопровождается изменением удельной энергии системы ΔG — она уменьшается.

На рисунке 9.3 показано изменение энергии Гиббса системы ΔG в зависимости от размера r образующегося кристалла. Субмикроросток, для которого работа образования максимальна, называют *критическим зародышем*.

Размер r субмикроростка — зародыша, находящегося в равновесии с пересыщенным раствором, обратно пропорционален логарифму степени пересыщения:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{\left[\rho \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{x'}{x_0} \right) \right]}, \quad (9.1)$$

где σ — поверхностное натяжение;
 M — молярная масса твердой фазы;
 ρ — плотность вещества.

Скорость возникновения устойчивых зародышей J (т.е. число, образующихся в единицу времени в единице объема раствора) из статистического анализа флуктуаций определяется функцией:

$$J = K \cdot \exp\left[\frac{-A}{R \cdot T}\right], \quad (9.2)$$

где K – коэффициент пропорциональности;

A – работа образования зародыша, складывающаяся из работы, затрачиваемой на образование поверхности раздела фаз $\sigma \cdot F$ и работы образования массы зародыша $\Delta P \cdot V$;

F и V – площадь поверхности и объем зародыша;

$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$ – давление внутри зародыша, вызванное силой поверхностного натяжения.

Вероятность образования зародышей возрастает с повышением температуры вследствие ее влияния на свойства жидкой фазы и уменьшения критического размера зародышей. Образованию зародышей способствует также механические и другие возмущения внутри раствора, вызванные перемешиванием, встряхиванием или наложением ультразвукового, электрического, магнитного полей.

Термодинамически устойчивые зародыши увеличивают свою массу за счет растворенного вещества и вырастают в кристаллы. Кристалл представляет собой структуру в виде правильной пространственной решетки, в узлах которой находятся соответствующие его составу ионы, атомы или молекулы. В основе многообразия кристаллов лежат комбинирующиеся из отдельных элементов симметрии 32 вида симметрии кристаллических решеток. Они делятся на 7 групп – *систем* или *сингоний*, обладающих одним или несколькими сходными элементами симметрии: *триклинную, моноклинную, ромбическую, тригональную, или ромбоэдрическую, тетрагональную, гексагональную и кубическую*.

Простые формы получают при выращивании монокристаллов, т. е. одиночных кристаллов. Природные и промышленные кристаллы, появляющиеся в условиях массовой кристаллизации, могут быть образованы комбинацией (совокупностью) простых форм, и число таких комбинаций не ограничено. Часто такие кристаллы состоят из сростков беспорядочно ориентированных отдельных кристаллических зерен.

Свойства двумерной решетки наружных поверхностей граней сильно отличаются от свойств трехмерной кристаллической решетки, характерной для внутренней части кристалла.

Структуры реальных кристаллов зависят от условий кристаллизации и сильно отличаются от соответствующих структур, идеальных кристаллов. В решетке реального кристалла обычно имеется множество дефектов, нарушающих правильное чередование образующих ее элементов. Такие дефекты называют *дислокациями*. Кроме того, реальные кристаллы имеют поры, трещины и другие дефекты, не относящиеся к решетке. *Габитус* (внешний облик, форма) кристаллов зависит от многих условий кристаллизации и, прежде всего от влияния тех или иных примесей.

В разных условиях скорость роста определенной грани кристалла может быть различной. В вязких средах, при недостаточном перемешивании, наиболее доступны для диффундирующих из раствора зародышей и их блоков вершины и ребра кристалла, что обеспечивает их преимущественный рост.

Повышение температуры ускоряет рост кристаллов, поскольку способствует диффузии и увеличению скорости образования кристаллической решетки. В частности, при повышении температуры уменьшается степень гидратации частиц, что облегчает их переход из раствора в твердую фазу.

Методика проведения эксперимента

Описанный ниже опыт проводить параллельно в двух пробирках, охлаждая одну холодной водой, а другую льдом.

Насыпать тиосульфат в пробирку на две трети ее высоты и добавить несколько капель воды. Закройте пробирку пробкой (неплотно) или комком ваты и осторожно опустить пробирку в горячую, но не кипящую воду; при этом уровень горячей воды должен быть выше уровня кристаллов в пробирке. Когда содержимое пробирки нагреется примерно до 56°C , кристаллы расплавятся. В действительности это не плавление, а растворение в собственной, кристаллизационной воде.

Медленно и осторожно, избегая резких толчков, поставьте пробирку в стакан или банку для охлаждения. Однако в процессе охлаждения кристаллы не

выпадают. Полученный раствор, который в определенном количестве растворителя содержит больше растворенного вещества, чем это положено для насыщения при данной температуре, называется пересыщенным. В них без внешних воздействий кристаллизация не наступает.

Но если в переохлажденный раствор внести готовый зародыш, например, маленький кристалл этого же вещества, то начнется бурная кристаллизация. Быструю кристаллизацию вызывает кристалл только этого вещества, а к постороннему раствор может быть безразличен.

Теперь из пересыщенного раствора тиосульфата снова получим твердый кристаллогидрат. Для этого прикрепите небольшой кристаллик тиосульфата к концу стеклянной палочки с помощью кусочка пластилина, осторожно откройте пробирку и внесите в нее палочку так, чтобы кристаллик коснулся поверхности раствора. Произойдет чудо: от кристаллика начнет распространяться поле кристаллизации, которое быстро дойдет до дна пробирки и уже через несколько секунд жидкость в пробирке полностью «затвердевает». Твердый тиосульфат можно снова расплавить в горячей воде и повторить опыт сначала.

По результатам проведенных опытов сделать соответствующие выводы.

Контрольные вопросы

3. Основные понятия (раствор, осадок, кристаллизация, пересыщенный и насыщенный растворы)
4. Условия кристаллизации.
5. Виды кристаллических решёток.
6. Факторы, влияющие на процесс кристаллизации.
7. Особенности кристаллизации кристаллогидратов.
8. Влияние зародышей на процесс кристаллизации.
9. Затравки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перечень основной литературы:

1. Андриянцева, С.А. Теоретические основы химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / И.В. Глазунова / С.А. Андриянцева. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2016. - 17 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks.
2. Калекин, В. С. Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии : учебное пособие / В. С. Калекин. - 2-е изд., перераб. и доп. - Омск : Изд-во ОмГТУ, 2006. - 92с. - Библиогр.: с. 89. - ISBN 5-8149-0368-6,

2. Перечень дополнительной литературы:

1. Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : учебное пособие / Б. П. Кондауров, В. И. Александров, А. В. Артемов. - М : Академия, 2005. - 336 с. : ил. - (Высшее профессиональное образование). - Рек. УМО. - Библиогр.: с. 328. - ISBN 5-7695-1792-1
2. Левенец, Т.В. Основы химических производств Электронный ресурс : учебное пособие / Т.А. Ткачева / А.В. Горбунова / Т.В. Левенец. - Оренбург : Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2015. - 122 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks. - ISBN 978-5-7410-1292-5

3. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ