

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Клындюк, Е. А. Чижова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для практических и лабораторных занятий по разделам
«Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие»,
«Фазовое равновесие» для студентов учреждений
высшего образования по специальностям
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ,
материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»,
1-48 01 04 «Технология электрохимических производств»,
1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология
полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические
методы и приборы контроля качества продукции»*

Минск 2015

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73
К51

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра химии Белорусского государственного университета
информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой
доктор химических наук, профессор *И. В. Боднарь*);
доцент кафедры физической химии
Белорусского государственного университета
кандидат химических наук, доцент *А. А. Савицкий*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Клындюк, А. И.

К51 Физическая химия : учеб.-метод. пособие для практических и лабораторных занятий по разделам «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова. – Минск : БГТУ, 2015. – 174 с.
ISBN 978-985-530-434-1.

В пособии изложен теоретический материал по разделам «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие», необходимый для решения задач и выполнения лабораторных работ по этим разделам курса «Физическая химия», приведены примеры решения задач и описан ряд лабораторных работ, направленных на определение термодинамических характеристик химических реакций и физико-химических процессов с помощью различных методов (калориметрия, колориметрия, поляриметрия). Издание содержит различные по содержанию и форме задачи, структурированные по степени сложности с учетом уровня подготовки студентов, а также справочный материал, необходимый для решения этих задач.

**УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73**

ISBN 978-985-530-434-1 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2015
© Клындюк А. И., Чиждова Е. А., 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное пособие предназначено для проведения практических и лабораторных занятий по разделам «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие» и «Фазовое равновесие» дисциплины «Физическая химия». Учебно-методическое пособие состоит из пяти разделов и приложения. В первом разделе изложены основные понятия химической термодинамики, три ее закона, рассмотрено их практическое применение. Во втором разделе приведены способы описания химического равновесия в различных системах, указаны его основные характеристики, а также рассмотрено влияние различных факторов на положение химического равновесия. В третьем разделе описаны фазовые равновесия в одно-, двух- и трехкомпонентных системах, а также изложены физико-химические основы разделения многокомпонентных систем при помощи перегонки и экстракции. Кроме этого, в разделах 1–3 приведены примеры решения задач по соответствующим разделам курса, а также условия задач различной степени сложности. В четвертом разделе рассмотрены методики (калориметрия, колориметрия, поляриметрия), используемые при определении термодинамических характеристик физико-химических процессов и химических реакций. Пятый раздел содержит описание четырнадцати лабораторных работ, целью которых является определение тепловых эффектов, сопровождающих различные физико-химические процессы и химические реакции, установление термодинамических характеристик реакций, протекающих в водных растворах, определение коэффициента распределения вещества между двумя взаимно нерастворимыми жидкостями, а также изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе. В приложении приведены справочные данные, необходимые при решении задач и выполнении лабораторных работ.

Пособие подготовлено в соответствии с типовой учебной программой по дисциплине «Физическая химия», утвержденной 04.08.2009 Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД–I.170/тип). Замечания и предложения по поводу содержания и оформления пособия будут с благодарностью приняты авторами и учтены в дальнейшей работе.

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа, энтальпия. Теплоемкость

В соответствии с первым законом термодинамики

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.1)$$

теплота (Q), подводимая к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение системой работы (A) над окружающей средой.

Под *внутренней энергией* системы понимают сумму всех видов энергии за исключением кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии положения. *Работа* и *теплота* представляют собой способы передачи энергии, причем под *работой* понимают передачу энергии в виде *упорядоченного движения* частиц, а под *теплотой* – в виде *неупорядоченного, хаотического, теплового движения* частиц. В термодинамике *эндотермическими* называются процессы, идущие с поглощением теплоты ($Q > 0$), *экзотермическими* – идущие с выделением теплоты ($Q < 0$). Работа считается *положительной* ($A > 0$), если система совершает ее над окружающей средой, и *отрицательной* ($A < 0$), если окружающая среда совершает работу над системой.

Теплота (Q) и работа (A) процесса зависят от условий его протекания, поскольку Q и A являются *функциями процесса*. Однако разность этих величин ($Q - A$) при переходе системы из одного состояния (1) в другое (2) не зависит от условий проведения процесса, является постоянной величиной, которая численно равна изменению внутренней энергии системы в ходе этого процесса:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A;$$

$$\begin{array}{ccc} (1) & \xrightarrow{Q, A} & (2) \\ U_1 & \Delta U & U_2 \end{array}$$

Внутренняя энергия системы является *функцией состояния*. Другой важной функцией состояния является *энтальпия*, связанная с внутренней энергией системы уравнением:

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

Под *теплоемкостью* понимают количество теплоты, необходимое для нагрева некоторого определенного количества вещества на 1 К. Различают удельную и молярную теплоемкости.

Удельная теплоемкость $c_{уд}$, Дж · кг⁻¹ · К⁻¹, численно равна количеству теплоты (Дж), необходимому для нагрева единицы массы (1 кг) вещества на 1 К. *Молярная теплоемкость* c , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, численно равна количеству теплоты (Дж), необходимому для нагрева единицы количества (1 моль) вещества на 1 К.

Различают также среднюю и истинную теплоемкости. Пусть Q – количество теплоты, затраченное для нагрева вещества от температуры T_1 до температуры T_2 , тогда *средняя теплоемкость* вещества в данном интервале температур $\bar{c}_{T_1-T_2}$ равна:

$$\bar{c}_{T_1-T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1.3)$$

Если уменьшать интервал температур ΔT до бесконечно малой величины dT , то можно получить выражение для *истинной теплоемкости* вещества при данной температуре T (c , или c_T):

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \bar{c}_{T_1-T_2} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.4)$$

Количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для повышения ее температуры на 1 К, даже при одной и той же температуре зависит от условий, при которых систему нагревают. Поэтому значения истинной теплоемкости вещества для данной температуры при разных способах нагрева вещества различаются. В химической термодинамике чаще имеют дело с процессами нагрева (охлаждения), протекающими при постоянном объеме ($V = \text{const}$) или давлении ($p = \text{const}$). Таким процессам соответствуют *изохорная* c_V ($V = \text{const}$) и *изобарная* c_p ($p = \text{const}$) теплоемкости, которые определяются следующими соотношениями:

$$c_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad (1.5)$$

$$c_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}, \quad (1.6)$$

где Q_V и Q_p – теплоты процессов, протекающих при постоянном объеме и давлении соответственно; U и H – внутренняя энергия и энтальпия системы соответственно.

Теплоемкость вещества зависит от температуры. Для температур выше комнатной эту зависимость обычно выражают в виде полиномов различной степени сложности:

$$c_p = a + bT + cT^2, \quad (1.7)$$

$$c_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (1.8)$$

где a , b , c и c' – коэффициенты, определяемые экспериментально для каждого вещества и справедливые в указанном интервале температур; при этом уравнением (1.7) обычно описывают температурную зависимость теплоемкости органических, а уравнением (1.8) – неорганических веществ.

Важной термодинамической характеристикой любого вещества является его *стандартная молярная изобарная теплоемкость* $c_{p,298}^\circ$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, т. е. теплоемкость 1 моль вещества при стандартных условиях ($p = p^\circ = 1$ атм) и температуре 298 К.

Значения $c_{p,298}^\circ$, средних теплоемкостей $c_{p,298-T}$ и эмпирических коэффициентов в уравнениях (1.7, 1.8) приводятся в различных справочниках, например, в [9].

При практических расчетах зависимостью $c_p^\circ = f(T)$ часто пренебрегают, полагая, что в данном интервале температур теплоемкость практически постоянна и равна по величине $c_{p,298}^\circ$: $c_p^\circ \approx f(T) = c_{p,298}^\circ$.

Из уравнения (1.6) легко получить выражение для расчета количества теплоты, необходимого для изобарного нагрева одного моля вещества от начальной температуры T_1 до конечной T_2 . Если нагрев (охлаждение) проводится при стандартном давлении ($p = 1$ атм), $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$ и $c_p^\circ = c_{p,298}^\circ \neq f(T)$, то:

$$Q_p^\circ = \Delta H_{298-T}^\circ = H_T^\circ - H_{298}^\circ = c_{p,298}^\circ (T - 298). \quad (1.9)$$

Если нагревают не 1 моль, а n моль вещества, то расчет следует производить по следующей формуле:

$$Q_p^\circ = \Delta H_{298-T}^\circ = n\bar{c}_{p,298}^\circ(T - 298). \quad (1.10)$$

При более точных расчетах учитывают зависимость теплоемкости вещества от температуры, принимая, что $c_p^\circ = f(T) = \bar{c}_{p,298-T}^\circ$. Количество теплоты, необходимое для нагрева в определенном интервале температур (от T_1 до T_2) n моль вещества, в этом случае определяют по уравнению:

$$Q_p^\circ = \Delta H_{T_1-T_2}^\circ = n\bar{c}_{p,298-T}^\circ(T_2 - T_1). \quad (1.11)$$

Наиболее точный результат получается, если учесть зависимость $c_p^\circ = f(T)$ в явном виде, подставив выражение (1.7) или (1.8) в формулу (1.6). Проинтегрировав полученное соотношение, получим

$$Q_p^\circ = \Delta H_{T_1-T_2}^\circ = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + c\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (1.12)$$

$$Q_p^\circ = \Delta H_{T_1-T_2}^\circ = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3). \quad (1.13)$$

1.2. Закон Гесса, следствия из него, их использование при практических расчетах

Если в закрытой термодинамической системе протекает химическая реакция



то тепловым эффектом этой реакции при температуре T называют количество теплоты, которое выделяется (поглощается) при взаимодействии ν_A молей компонента А с ν_B молей компонента В с образованием ν_C и ν_D молей продуктов реакции С и D; при этом предполагается, что исходные реагенты и продукты реакции находятся при одной и той же температуре T .

Согласно *закону Гесса*, тепловой эффект химической реакции не зависит от пути реакции (числа и вида промежуточных стадий),

а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы при условии, что объем (V) или давление (p) в течение процесса остаются постоянными:

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.15)$$

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1. \quad (1.16)$$

Таким образом, тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме (Q_V), равен изменению внутренней энергии системы (ΔU) в результате протекания реакции; тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении (Q_p), равен изменению энтальпии (ΔH) системы в ходе реакции. Уравнения (1.15) и (1.16) означают, что величины Q_V и Q_p не зависят от пути процесса (реакции), т. е. приобретают свойства функции состояния.

В общем случае связь между Q_V и Q_p описывается уравнением:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT, \quad Q_p = Q_V + \Delta \nu RT, \quad (1.17)$$

где ΔH и ΔU – изменение энтальпии и внутренней энергии системы в ходе химической реакции, Дж; $\Delta \nu$ – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробега* реакции:

$$\Delta \nu = \sum_{\text{прод}} \nu_j - \sum_{\text{исх}} \nu_i; \quad (1.18)$$

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура, при которой находятся исходные реагенты и продукты реакции, К; Q_p и Q_V – тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении и объеме соответственно, Дж или кДж.

Уравнение (1.18) справедливо в предположении, что газообразные участники реакции подчиняются законам идеальных газов. $Q_p < Q_V$ при $\Delta \nu < 0$, $Q_p > Q_V$ при $\Delta \nu > 0$. Для химических реакций, протекающих без участия газообразных веществ либо идущих без изменения числа молей газообразных участников реакции ($\Delta \nu = 0$), $Q_p = Q_V$.

* Один пробег реакции означает, что в ходе реакции превращается такое количество молей реагирующих веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях* (ΔH°) – количество теплоты, которое выделяется (поглощается) в результате одного пробега химической реакции при стандартных условиях ($[\Delta H^\circ] = \text{кДж}$). Тепловой эффект реакции, протекающей при стандартных условиях и температуре 298 К, обозначают как ΔH_{298}° .

На практике тепловой эффект химической реакции рассчитывают, используя различные следствия из закона Гесса.

Первое следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta H_{f,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta H_{f,298,i}^\circ, \quad (1.19)$$

где $\Delta H_{f,298}^\circ$ – стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; ν – химические количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Стандартная теплота образования химического соединения из простых веществ ($\Delta H_{f,298}^\circ$) – это тепловой эффект реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ** при стандартных условиях и температуре 298 К (для простых веществ $\Delta H_{f,298}^\circ = 0$).

Например, $\Delta H_{f,298}^\circ, \text{CaCO}_{3,\text{тв}} = -1206,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ – это тепловой эффект реакции образования одного моля кристаллического карбоната кальция из кристаллических кальция, углерода (графит) и газообразного кислорода при стандартных условиях и температуре 298 К:

* Реакция протекает при *стандартных условиях*, если все ее участники находятся в *стандартных состояниях*. Для твердых (кристаллических) и жидких веществ стандартное состояние – это состояние чистого вещества, находящегося под внешним давлением $p = 1$ атм при заданной (любой) температуре. Идеальный газ находится в стандартном состоянии, если его парциальное давление составляет одну атмосферу при любой (фиксированной) температуре.

** При этом простые вещества выбираются в том агрегатном состоянии или той кристаллической модификации (для твердых тел), в которой они наиболее устойчивы при $T = 298 \text{ К}$. Примерами таких веществ являются газообразный хлор $\text{Cl}_{2,\text{газ}}$, жидкий бром $\text{Br}_{2,\text{ж}}$, кристаллический иод $\text{I}_{2,\text{тв}}$ и графит $\text{C}_{\text{графит}}$.



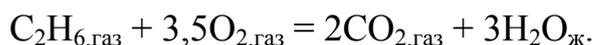
Второе следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных реагентов и суммой стандартных теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{\text{сгор},298,i}^{\circ} - \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta H_{\text{сгор},298,j}^{\circ}, \quad (1.20)$$

где $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}$ – стандартная теплота сгорания химического соединения, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j соответствует продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

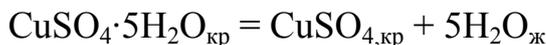
Стандартная теплота сгорания химического соединения ($\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}$) – это количество теплоты, выделяющееся при окислении одного моля химического соединения газообразным молекулярным кислородом ($\text{O}_{2,\text{газ}}$) при стандартных условиях и температуре 298 К с образованием определенных продуктов реакции – $\text{CO}_{2,\text{газ}}$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\text{N}_{2,\text{газ}}$ и др. (для этих веществ, как и для молекулярного кислорода, $\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ} = 0$).

Так, $\Delta H_{\text{сгор},298,(\text{C}_2\text{H}_6)}^{\circ} = -1559,88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ – это тепловой эффект реакции окисления 1 моль газообразного этана газообразным молекулярным кислородом с образованием углекислого газа и жидкой воды при стандартных условиях и температуре 298 К:



Тепловые эффекты реакций дегидратации кристаллогидратов (или гидратации безводных солей) можно рассчитать как разность между интегральными молярными теплотами растворения кристаллического исходного реагента и кристаллического продукта реакции с образованием растворов одной и той же молярной концентрации.

Так, например, тепловой эффект реакции



можно рассчитать по уравнению

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 1 \cdot \Delta H_{m,\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}} - 1 \cdot \Delta H_{m,\text{CuSO}_{4,\text{кр}}}, \quad (1.21)$$

где $\Delta H_{m,\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}}$ и $\Delta H_{m,\text{CuSO}_{4,\text{кр}}}$ – интегральные молярные теплоты растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$ и $\text{CuSO}_{4,\text{кр}}$ с образованием раствора, в котором на 1 моль соли приходится 500 молей воды.

Интегральная молярная теплота растворения (ΔH_m) – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении одного моля химического соединения в чистом растворителе (например, в воде) с образованием раствора определенной молярной концентрации (m). ΔH_m измеряется в кДж · моль⁻¹ и зависит от природы вещества, природы растворителя (в общем случае), температуры и концентрации образующегося раствора.

При расчетах тепловых эффектов реакций, протекающих в растворах, помимо интегральных молярных теплот растворения используют интегральные молярные теплоты разбавления.

Интегральная молярная теплота разбавления ($\Delta H_{m_1}^{m_2}$) – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при разбавлении раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества от большей концентрации m_1 до меньшей концентрации m_2 . $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ измеряется в кДж · моль⁻¹ и зависит от природы вещества, природы растворителя, температуры и концентраций исходного и образующегося раствора. В отличие от величин $\Delta H_{f,298}^\circ$, $\Delta H_{\text{гор},298}^\circ$ и ΔH_m , значения $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ в справочниках обычно не табулируются, а рассчитываются по формуле:

$$\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1}. \quad (1.22)$$

1.3. Уравнение Кирхгоффа. Способы расчета теплового эффекта химической реакции при различных температурах

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при стандартных условиях и произвольной температуре T , можно рассчитать при помощи уравнения Кирхгоффа, которое в интегральной форме имеет вид:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT, \quad (1.23)$$

где ΔH_T° – тепловой эффект химической реакции при температуре T ; ΔH_{298}° – тепловой эффект химической реакции при 298 К, который можно рассчитать по уравнениям (1.19), (1.20).

На практике расчет ΔH_T° проводят различными способами:

1) принимают, что $\Delta c_p^\circ \approx 0$, т. е. в результате реакции суммарная теплоемкость веществ не изменяется*. Тогда

$$\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ; \quad (1.24)$$

2) считают, что $\Delta c_p^\circ \neq f(T) = \text{const} = \Delta c_{p,298}^\circ$. Тогда

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298), \quad (1.25)$$

где $\Delta c_{p,298}^\circ$ – изменение стандартной изобарной теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, Дж · К⁻¹:

$$\Delta c_{p,298}^\circ = \sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,298,i}^\circ. \quad (1.26)$$

3) принимают, что $\Delta c_p^\circ = f(T) = \Delta \bar{c}_{p,298-T}$. Тогда

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta \bar{c}_{p,298-T} (T - 298), \quad (1.27)$$

где $\Delta \bar{c}_{p,298-T}$ – изменение средней изобарной теплоемкости в результате одного пробега химической реакции, Дж · К⁻¹:

$$\Delta \bar{c}_{p,298-T} = \sum_{j=1}^m \nu_j \bar{c}_{p,298-T,j} - \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{c}_{p,298-T,i}. \quad (1.28)$$

4) учитывают зависимость $c_p^\circ = f(T)$ в явном виде (выражения (1.7) или (1.8)), рассчитывая ΔH_T° по уравнениям (1.29) или (1.30):

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right), \quad (1.29)$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3), \quad (1.30)$$

где Δa , Δb , $\Delta c'$ и Δc рассчитывают по формулам (1.31–1.34):

$$\Delta a = \sum_{j=1}^m \nu_j a_j - \sum_{i=1}^n \nu_i a_i, \quad (1.31)$$

* Это приближение хорошо выполняется для реакций, все участники которых – и исходные реагенты, и продукты реакции, – находятся в твердом агрегатном состоянии. Для этих реакций справедливо правило аддитивности Коппа – Неймана: теплоемкость системы, в которой протекает твердофазная реакция, в ходе этой реакции не изменяется ($\sum_{j=1}^m \nu_j c_{p,j} = \sum_{i=1}^n \nu_i c_{p,i}$).

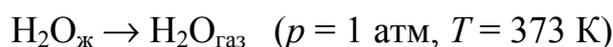
$$\Delta b = \sum_{j=1}^m \nu_j b_j - \sum_{i=1}^n \nu_i b_i, \quad (1.32)$$

$$\Delta c' = \sum_{j=1}^m \nu_j c'_j - \sum_{i=1}^n \nu_i c'_i, \quad (1.33)$$

$$\Delta c = \sum_{j=1}^m \nu_j c_j - \sum_{i=1}^n \nu_i c_i. \quad (1.34)$$

Наиболее точные результаты дает способ 4, однако на практике часто величину ΔH_T° рассчитывают приближенно, по способу 2.

Расчет теплот фазовых превращений (испарение, плавление и т. д.) производится таким же образом, как и для химических реакций, но с небольшими отличиями. Поскольку теплоты фазовых превращений рассчитываются на один моль вещества (по определению), то они выражаются не в кДж (как тепловые эффекты химических реакций), а в кДж · моль⁻¹. Так, для процесса



$$\Delta H_{\text{исп},373}^\circ = \Delta H_{\text{исп},298}^\circ + \Delta c_{p,298,\text{исп}}^\circ \cdot (373 - 298), \quad (1.35)$$

$$\Delta H_{\text{исп},298}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ, \quad (1.36)$$

$$\Delta c_{p,298,\text{исп}}^\circ = c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}}^\circ - c_{p,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ, \quad (1.37)$$

причем в данном случае $[\Delta H_{\text{исп},373}^\circ] = [\Delta H_{\text{исп},298}^\circ] = \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $[\Delta c_{p,298,\text{исп}}^\circ] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (испарение – фазовый переход).

1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия. Расчет изменения энтропии в ходе различных процессов и в результате протекания химической реакции

Согласно Клаузиусу, *второй закон термодинамики* можно сформулировать следующим образом: существует некая величина, названная им *энтропией* (S), которая является функцией состояния

и изменение которой для обратимого изотермического процесса равно приведенной теплоте процесса, а для необратимого процесса – больше приведенной теплоты процесса. Математической записью второго закона термодинамики является *равенство – неравенство Клаузиуса* в дифференциальной (1.38) и интегральной (1.39) формах:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.38)$$

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.39)$$

где S – энтропия, Дж · К⁻¹; $\delta Q / T$ – элементарная приведенная теплота процесса, Дж · К⁻¹; знак « \geq » относится к обратимым, а « $>$ » – к необратимым процессам.

Энтропия системы является экстенсивным параметром и зависит от количества молей вещества в системе, природы и агрегатного состояния образующих систему веществ, состава системы, температуры и давления. При увеличении количества молей вещества в системе и с ростом температуры энтропия возрастает, при увеличении давления – уменьшается; при переходе вещества из твердого состояния в жидкое, а затем в газообразное его энтропия последовательно (и скачкообразно) увеличивается.

Для изолированных систем ($\delta Q = 0$, $Q = 0$) второй закон термодинамики может быть записан в виде

$$dS \geq 0, \quad \Delta S \geq 0, \quad (1.40)$$

$$\Delta S_{\text{необр}} > 0 \text{ (для необратимых процессов)}, \quad (1.41)$$

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0 \text{ (для обратимых процессов)} \quad (1.42)$$

и сформулирован следующим образом: в изолированной системе любой самопроизвольный процесс протекает только с увеличением энтропии и заканчивается тогда, когда энтропия системы S достигает своего максимального значения (при этом система приходит в состояние устойчивого равновесия); процессы, протекающие с уменьшением энтропии, в изолированной системе термодинамически невозможны.

Третий закон термодинамики в виде *постулата Планка* гласит: энтропия идеального индивидуального кристаллического ве-

щества* при абсолютном нуле температур равна нулю и математически записывается как

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S_T^\circ = 0, \text{ или } S_0^\circ = 0. \quad (1.43)$$

Благодаря третьему закону термодинамики появилась возможность находить не только изменение энтропии системы в ходе различных процессов, но и абсолютные значения энтропии веществ при различных условиях. В справочниках (см., например, [9]) приводятся значения *абсолютных молярных стандартных энтропий веществ* S_{298}° ($[S_{298}^\circ] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), значения которых зависят только от природы веществ (состава и агрегатного состояния).

Изменение энтропии вещества в процессе фазового перехода (ф.п.) (испарения, сублимации и т. д.), протекающего при стандартном давлении ($p = 1 \text{ атм}$), можно рассчитать по уравнению (1.44):

$$\Delta S_{\text{ф.п}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}^\circ}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (1.44)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п}}^\circ$ рассчитывают по формулам (1.35–1.37).

Изменение энтропии при изобарном нагреве (охлаждении) вещества находят по формуле

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT. \quad (1.45)$$

Если $p = 1 \text{ атм}$, $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = T$, и $c_p^\circ \neq f(T) = c_{p,298}^\circ$, то формула для расчета изменения энтропии при нагреве одного моля вещества имеет вид:

$$\Delta S^\circ = S_T^\circ - S_{298}^\circ = \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^\circ}{T} dT = c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (1.46)$$

* Идеальное кристаллическое вещество – это твердое тело с идеальной (бездефектной) кристаллической решеткой, термин «индивидуальное» указывает на то, что речь идет не о твердом растворе, в котором даже при нулевой температуре остается некоторый беспорядок. Постулат Планка не выполняется для реальных (дефектных) кристаллических веществ, для сплавов (представляющих собой твердые растворы) и стекол (аморфных (бесструктурных) твердых тел).

а для расчета изменения энтропии при нагреве n моль вещества:

$$\Delta S^\circ = n \int_{298}^T \frac{c_{p,298}^\circ}{T} dT = nc_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}. \quad (1.47)$$

Изменение энтропии при изохорном нагреве (охлаждении) вещества рассчитывают по уравнению

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT, \quad (1.48)$$

и, если $c_V \neq f(T) = \text{const}$, $T_1 = 298$ К, $T_2 = T$, то для расчета изменения энтропии при нагреве n моль вещества при $V = \text{const}$ используют

$$\Delta S = n \int_{298}^T \frac{c_V}{T} dT = nc_V \ln \frac{T}{298}. \quad (1.49)$$

Расчет изменения энтропии при изотермическом расширении (сжатии) идеального газа. Объединенная запись первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов, в ходе которых не совершается полезная работа, имеет вид:

$$TdS = dU + pdV, \quad (1.50)$$

откуда

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV. \quad (1.51)$$

Учитывая, что $dU = nc_V dT$, а уравнение Менделеева – Клапейрона имеет вид $pV = nRT$, при $T = \text{const}$ получим

$$dS = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV = \frac{nR}{V} dV. \quad (1.52)$$

Интегрируем последнее выражение от V_1 до V_2 :

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.53)$$

Таким образом, при изотермическом расширении ($V_2 > V_1$) энтропия идеального газа увеличивается ($\Delta S > 0$). При $T = \text{const}$ для идеального газа справедлив закон Бойля – Мариотта:

$$pV = \text{const}, p_1 V_1 = p_2 V_2, \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.54)$$

Подставляя выражение (1.54) в формулу (1.53), получим

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (1.55)$$

т. е. при изотермическом сжатии ($p_2 > p_1$) энтропия идеального газа уменьшается ($\Delta S < 0$).

Если выражать давление в атмосферах, то при $p_1 = 1$ атм и $p_2 = p$

$$\Delta S = -nR \ln p. \quad (1.56)$$

Учитывая, что $\Delta S = S_2 - S_1 = S - S^\circ$, при $n = 1$ получим (1.57):

$$S = S^\circ - R \ln p, \quad (1.57)$$

где S – энтропия одного моля идеального газа при давлении p , атм; S° – энтропия одного моля идеального газа при давлении 1 атм; p – безразмерная величина, численно равная давлению газа, выраженному в атмосферах.

Изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов можно рассчитать по формуле

$$\Delta S = -(n_1 + n_2)R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (1.58)$$

где n_1 и n_2 – количества молей 1-го и 2-го идеальных газов, а x_1 и x_2 – их молярные доли в образовавшейся смеси (газовом растворе).

Поскольку $\ln x_1, \ln x_2 < 0$, то из уравнения (1.58) следует, что $\Delta S_{\text{смеш}} > 0$, т. е. идеальные газы смешиваются необратимо.

Знание величин S_{298}° для химических соединений дает возможность рассчитать *изменение энтропии в результате химической реакции* непосредственно, без использования термодинамических циклов:

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j S_{298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i S_{298,i}^\circ, \quad (1.59)$$

где ΔS_{298}° – изменение энтропии в ходе одного пробега химической реакции при стандартных условиях и температуре 298 К, Дж · К⁻¹; S_{298}° – значения абсолютных молярных стандартных энтропий участников химической реакции, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; ν – количества веществ, соответствующие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (индекс j отвечает продуктам реакции, индекс i – исходным реагентам), моль.

Изменение энтропии в результате химической реакции при любой температуре можно рассчитать при помощи уравнения:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p,T}^\circ dT}{T}, \quad (1.60)$$

которое, как и выражение (1.23), можно проинтегрировать различными способами, принимая, что $\Delta c_p^\circ \approx 0$ (1.61), $\Delta c_p^\circ = f(T) = \text{const} = \Delta c_{p,298}^\circ$ (1.62), $\Delta c_p^\circ = f(T) = \Delta \bar{c}_{p,298-T}$ (1.63) и $\Delta c_p^\circ = f(T) = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}$ (1.64) или $\Delta c_p^\circ = f(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ (1.65):

$$\Delta S_T^\circ \approx \Delta S_{298}^\circ, \quad (1.61)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298}, \quad (1.62)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta \bar{c}_{p,298-T} \ln \frac{T}{298}, \quad (1.63)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right), \quad (1.64)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c'}{2} (T^2 - 298^2), \quad (1.65)$$

в которых $\Delta c_{p,298}^\circ$, $\Delta \bar{c}_{p,298-T}$, Δa , Δb , $\Delta c'$ и Δc рассчитывают по формулам (1.26), (1.28), (1.31–1.34) соответственно.

Наиболее точный результат дают расчеты по формулам (1.64), (1.65), однако на практике величину ΔS_T° часто рассчитывают приближенно, при помощи уравнения (1.62).

1.5. Примеры

Пример 1. Используя различные способы, рассчитать количество теплоты, необходимое для нагрева 2 моль $\text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}$ от температуры $T_1 = 298$ К до $T_2 = 1000$ К при стандартном давлении ($p = 1$ атм) (Q_p°). Сравнить полученные результаты.

Решение. Выпишем из табл. П.1, П.3, П.4 значения стандартной изобарной молярной теплоемкости $c_{p,298}^\circ$, средней теплоемкости $\bar{c}_{p,298-1000}$ и коэффициентов a , b и c' в уравнении (1.8) для $\text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}$: $c_{p,298}^\circ = 83,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\bar{c}_{p,298-1000} = 110,06 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $a = 104,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $b = 21,92 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, $c' = -25,94 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$. Рассчитаем Q_p° по выражению (1.10):

$$Q_p^\circ = \Delta H_{298-T}^\circ = n c_{p,298}^\circ (T - 298) = \\ = 2 \text{ моль} \cdot 83,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 117,19 \text{ кДж}.$$

Вычислим Q_p° с помощью $\bar{c}_{p,298-1000}$ $\text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}$ по уравнению (1.11):

$$Q_p^\circ = \Delta H_{298-T}^\circ = n \bar{c}_{p,298-T} (T - 298) = \\ = 2 \text{ моль} \cdot 110,06 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 154,52 \text{ кДж}.$$

Найдем Q_p° с учетом зависимости теплоемкости $\text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}$ от температуры при помощи формулы (1.12):

$$Q_p^\circ = \Delta H_{298-T}^\circ = n \left[a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2) + c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] = \\ = 2 \cdot [104,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) + \\ + \frac{21,92 \cdot 10^{-3}}{2} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2} \cdot (1000^2 \text{ К}^2 - 298^2 \text{ К}^2) - \\ - 25,94 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К} \cdot \left(\frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{1000 \text{ К}} \right)] = 154,50 \text{ кДж}.$$

Как видно, значения Q_p° , найденные с помощью средней $c_{p,298-T}$ и истинной $c_{p,T}^\circ$ теплоемкостей $\text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}$, практически совпадают, тогда как результат, полученный с использованием $c_{p,298}^\circ$, занижен на 37,31 кДж (или 24,15%). Таким образом, при точном расчете теплоты, необходимой для нагрева вещества в некотором интервале температур, необходимо пользоваться истинными или средними теплоемкостями; результаты, полученные с использованием стандартных молярных изобарных теплоемкостей, не очень точны и их следует использовать только как оценочные.

Пример 2. Вычислить величину Q_V для реакции:



при $T = 298 \text{ К}$, если известно, что $Q_{p,298} = -285,83 \text{ кДж}$.

Решение. Выражая из (1.17) Q_V , получим:

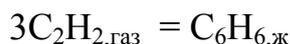
$$Q_V = Q_p - \Delta \nu RT.$$

$$\Delta \nu = 0 \text{ моль} - 1,5 \text{ моль} = -1,5 \text{ моль};$$

$$\Delta \nu RT = -1,5 \text{ моль} \cdot 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 298 \text{ К} = -3 \text{ 717 Дж};$$

$$Q_{V,298} = -285,83 \text{ кДж} - (-3,72 \text{ кДж}) = -282,11 \text{ кДж}.$$

Пример 3. Определить стандартный тепловой эффект реакции



при $T = 298 \text{ К}$, используя значения: 1) стандартных теплот образования химических соединений из простых веществ; 2) стандартных теплот сгорания химических соединений. Сравнить результаты расчета.

Решение. Выписываем из табл. П.1 и П.2 значения стандартных теплот образования и стандартных теплот сгорания веществ, участвующих в реакции.

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}}$	$\text{C}_6\text{H}_{6,\text{ж}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	226,75	49,03
$\Delta H_{\text{сгор},298}^\circ, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-1299,63	-3267,58

В соответствии с формулой (1.19) тепловой эффект реакции равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= 1 \cdot \Delta H_{f,298}^\circ, \text{C}_6\text{H}_{6,\text{ж}} - 3 \cdot \Delta H_{f,298}^\circ, \text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (49,03 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 3 \text{ моль} \cdot 226,75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= -631,22 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Согласно второму следствию из закона Гесса (1.20) тепловой эффект реакции равен:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= 3 \cdot \Delta H_{\text{сгор},298}^\circ, \text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} - \Delta H_{\text{сгор},298}^\circ, \text{C}_6\text{H}_{6,\text{ж}} = \\ &= 3 \text{ моль} \cdot (-1299,63 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot (-3267,58 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -631,31 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Наблюдаемое различие в значениях ΔH_{298}° ($-631,22$ по первому и $-631,31$ кДж по второму следствию из закона Гесса) невелико и связано с тем, что приводимые в справочниках значения теплот образования из простых веществ и теплот сгорания химических соединений имеют некоторую погрешность. Поскольку различие в значениях ΔH_{298}° исследуемой реакции, найденные различными

способами, отличаются менее, чем на 1 кДж, можно сделать вывод о том, что результаты расчетов хорошо согласуются между собой.

Пример 4. Используя различные способы, рассчитать стандартный тепловой эффект химической реакции



при $T = 1000$ К. Сравнить полученные результаты.

Решение. Выпишем из табл. П.1, П.3, П.4 значения стандартных теплот образования $\Delta H_{f,298}^\circ$, стандартных изобарных молярных теплоемкостей $c_{p,298}^\circ$, средних теплоемкостей $\bar{c}_{p,298-1000}$ и коэффициентов a , b и c' в уравнении (1.8) для участников химической реакции:

Вещество	$\text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}$	$\text{CaO}_{\text{ТВ}}$	$\text{CO}_{2,\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	-1206,83	-635,09	-393,51
$c_{p,298}^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	83,47	42,05	37,11
$\bar{c}_{p,298-1000}$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	110,06	50,23	47,15
a , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	104,52	49,62	44,14
$b \cdot 10^3$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻²	21,92	4,52	9,04
$c' \cdot 10^{-5}$, Дж · моль ⁻¹ · К	-25,94	-6,95	-8,54

Вначале, используя первое следствие из закона Гесса, рассчитаем тепловой эффект этой реакции ΔH_{298}° при температуре 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (1 \cdot \Delta H_{f,298}^\circ, \text{CaO}_{\text{ТВ}} + 1 \cdot \Delta H_{f,298}^\circ, \text{CO}_{2,\text{газ}}) - (1 \cdot \Delta H_{f,298}^\circ, \text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-635,09) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + 1 \text{ моль} \times \\ &\quad \times (-393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) - 1 \text{ моль} \times \\ &\quad \times (-1206,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 178,23 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Далее вычислим ΔH_{1000}° с различной степенью точности.

1. Примем, что $\Delta c_p^\circ \approx 0$. Тогда $\Delta H_{1000}^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ = 178,23$ кДж.

2. Учтем, что $\Delta c_p^\circ \neq 0$, предположив, что $\Delta c_p^\circ = f(T) = \Delta c_{p,298}^\circ$. Используя формулу (1.26), рассчитаем $\Delta c_{p,298}^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^\circ &= 1 \cdot c_{p,298}^\circ, \text{CaO}_{\text{ТВ}} + 1 \cdot c_{p,298}^\circ, \text{CO}_{2,\text{газ}} - 1 \cdot c_{p,298}^\circ, \text{CaCO}_{3,\text{ТВ}} = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 42,05 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 37,11 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 83,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = -4,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Из уравнения (1.25) имеем:

$$\Delta H_{1000}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (1000 - 298) = 178\,230 \text{ Дж} +$$

$$+ (-4,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 175\,200 \text{ Дж} = 175,20 \text{ кДж}.$$

3. Проведем расчет с использованием средних теплоемкостей участников реакции, для чего сначала по уравнению (1.28) вычислим $\Delta \bar{c}_{p,298-T}$:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{c}_{p,298-1000} &= 1 \cdot \bar{c}_{p,298-1000, \text{CaO}_{\text{тв}}} + 1 \cdot \bar{c}_{p,298-1000, \text{CO}_{2, \text{газ}}} - \\ &- 1 \cdot \bar{c}_{p,298-1000, \text{CaCO}_{3, \text{тв}}} = 1 \text{ моль} \cdot 50,23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 47,15 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot 110,06 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = -12,68 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}, \end{aligned}$$

после чего, с помощью выражения (1.27) найдем ΔH_{1000}° :

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta \bar{c}_{p,298}(1000 - 298) = 178\,230 \text{ Дж} + \\ &+ (-12,68 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 169\,330 \text{ Дж} = 169,33 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

4. Рассчитаем ΔH_{1000}° по уравнению (1.29), учитывая зависимость теплоемкостей участников исследуемой реакции от температуры в явном виде. Для этого вначале при помощи соотношений (1.31–1.33) вычислим значения Δa , Δb и $\Delta c'$:

$$\begin{aligned} \Delta a &= 1 \cdot a_{\text{CaO}_{\text{тв}}} + 1 \cdot a_{\text{CO}_{2, \text{газ}}} - 1 \cdot a_{\text{CaCO}_{3, \text{тв}}} = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 49,62 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 44,14 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot 104,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = -10,76 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= 1 \cdot b_{\text{CaO}_{\text{тв}}} + 1 \cdot b_{\text{CO}_{2, \text{газ}}} - 1 \cdot b_{\text{CaCO}_{3, \text{тв}}} = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot 4,52 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 9,04 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2} - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot 21,92 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2} = -8,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c' &= 1 \cdot c'_{\text{CaO}_{\text{тв}}} + 1 \cdot c'_{\text{CO}_{2, \text{газ}}} - 1 \cdot c'_{\text{CaCO}_{3, \text{тв}}} = \\ &= 1 \text{ моль} \cdot (-6,95 \cdot 10^5) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot (-8,54 \cdot 10^5) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К} - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot (-25,94 \cdot 10^5) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К} = 10,45 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

Далее определим величину ΔH_{1000}°

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(1000 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(1000^2 - 298^2) + \\ &+ \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1000} \right) = 178230 \text{ Дж} + (-10,76 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{-8,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-2}}{2} (1000^2 \text{ К}^2 - 298^2 \text{ К}^2) + \\
& + 10,45 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К} \left(\frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{1000 \text{ К}} \right) = \\
& = 169\,330 \text{ Дж} = 169,33 \text{ кДж}.
\end{aligned}$$

Как видно, значения ΔH_{1000}° , рассчитанные с помощью истинных ($c_{p,T}^\circ$) и средних ($c_{p,298-T}$) теплоемкостей участников реакции, совпадают друг с другом (169,33 кДж), величины же ΔH_{1000}° , найденные без учета зависимости $\Delta c_{p,T}^\circ = f(T)$ и в предположении, что $\Delta c_p^\circ \approx 0$, соответственно на 5,87 кДж ($\approx 3,5\%$) и 8,90 кДж ($\approx 5,3\%$) больше. Поскольку погрешность расчета ΔH_T° с использованием стандартных молярных изобарных теплоемкостей участников химической реакции невелика ($< 5\%$), данный способ можно использовать при практических расчетах, не требующих высокой точности результатов.

Пример 5. Рассчитать абсолютную энтропию одного моля пропана при температуре 298 К и давлении $2 \cdot 10^6$ Па. Пропан считать идеальным газом.

Решение. Используем формулу (1.57). Из табл. П.1 выписываем значение абсолютной стандартной молярной энтропии C_3H_8 : $S_{298}^\circ = 269,91 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Выразим давление пропана в конечном состоянии в атмосферах: $p = (2 \cdot 10^6 / 101\,325) = 19,74 \text{ атм}$, после чего по формуле (1.57) найдем искомую величину абсолютной энтропии пропана:

$$\begin{aligned}
S_{298} &= S_{298}^\circ - R \ln p = 269,91 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - \\
&- 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln(19,74) = 245,11 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.
\end{aligned}$$

Как видно, энтропия газа уменьшилась на $24,80 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при возрастании давления почти в 20 раз по сравнению со стандартным. Изменение энтропии велико, что указывает на сильную зависимость энтропии газа от давления. Энтропия газа при его сжатии ожидаемо уменьшается, поскольку газ переходит в более упорядоченное состояние.

Пример 6. Определить изменение энтропии при переходе одного моля кислорода из начального состояния при $p_1 = 101\,325 \text{ Па}$ и $T_1 = 298 \text{ К}$ в конечное при $p_2 = 800 \text{ Па}$ и $T_2 = 973 \text{ К}$. Принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и равна по величине

стандартной молярной изобарной теплоемкости $c_{p,298}^{\circ}$. Кислород считать идеальным газом.

Решение. Начальное состояние: $p_1 = 101\,325$ Па, $T_1 = 298$ К; конечное состояние: $p_2 = 800$ Па, $T_2 = 973$ К. Процесс имеет вид:

$$(p_1, T_1) \xrightarrow{\Delta S?} (p_2, T_2).$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, ее изменение при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от способа перехода. Процесс, в ходе которого изменяются два параметра состояния системы (давление и температура), заменим последовательностью двух простых процессов – изобарического нагревания газа и его изотермического расширения (рис. 1.1).

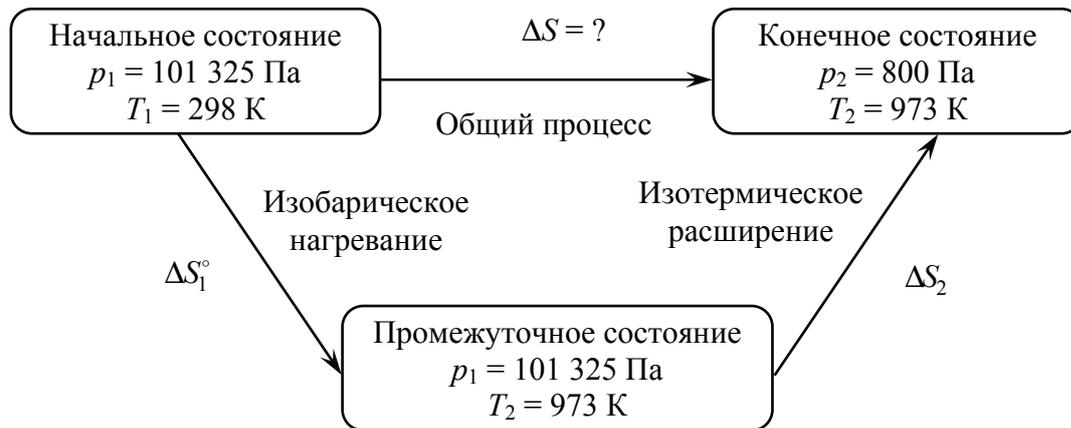


Рис. 1.1. Расчет изменения энтропии идеального газа при одновременном изменении его температуры и давления

Как следует из рис. 1.1, суммарное изменение энтропии азота в ходе общего процесса может быть найдено по следующей формуле

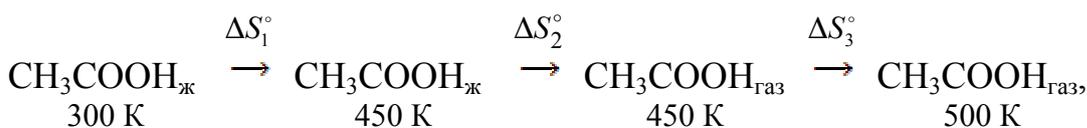
$$\Delta S = \Delta S_1^{\circ} + \Delta S_2.$$

Расчет ΔS_1° и ΔS_2 можно провести, используя уравнения (1.46) и (1.55) соответственно. Получаем:

$$\begin{aligned} \Delta S &= c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} = 29,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{973 \text{ К}}{298 \text{ К}} + \\ &+ 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \ln \frac{101\,325 \text{ Па}}{800 \text{ Па}} = 75,01 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Пример 7. Рассчитать изменение энтропии при переходе одного моля уксусной кислоты (CH_3COOH) из жидкого состояния при температуре $T_1 = 300 \text{ K}$ в газообразное состояние при температуре $T_2 = 500 \text{ K}$. Давление, при котором осуществляется переход, постоянно и равно стандартному (1 атм). Температура кипения CH_3COOH при стандартном давлении равна 450 K ($T_{\text{кип}} = 450 \text{ K}$). При расчетах принять, что тепловой эффект процесса испарения уксусной кислоты не зависит от температуры.

Решение. Суммарная схема процесса имеет вид:



где ΔS_1° и ΔS_3° – изменения энтропии при изобарическом нагревании соответственно жидкой и газообразной уксусной кислоты; ΔS_2° – изменение энтропии в результате испарения CH_3COOH .

Для расчета ΔS_1° и ΔS_3° по формуле (1.46) выписываем из табл. П.1 значения стандартных молярных изобарных теплоемкостей жидкой и газообразной уксусной кислоты: $c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ = 123,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ = 66,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$\begin{aligned} \Delta S_1^\circ &= c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ \ln \frac{T_{\text{кип}}}{T_1} = 123,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{450 \text{ K}}{300 \text{ K}} = \\ &= 50,05 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3^\circ &= c_{p,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип}}} = 66,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{500 \text{ K}}{450 \text{ K}} = \\ &= 7,01 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Для расчета ΔS_2° по формуле (1.36) вначале находим тепловой эффект испарения CH_3COOH при стандартных условиях и $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ.$$

$\Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ж}}}^\circ$ и $\Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{газ}}}^\circ$ равны соответственно $-484,09$ и $-434,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, откуда $\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ = 49,25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\Delta S_2^\circ = \frac{\Delta H_{298,\text{исп}}^\circ}{450} = \frac{49\,250 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{450 \text{ K}} = 109,44 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Общее изменение энтропии:

$$\Delta S^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ + \Delta S_3^\circ,$$

$$\Delta S^\circ = 50,05 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 109,44 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ + 7,01 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 166,50 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Пример 8. Используя различные способы, рассчитать изменение энтропии в ходе химической реакции



при $T = 1000 \text{ К}$. Сравнить полученные результаты.

Решение. Выпишем из табл. П.1 значения абсолютных стандартных молярных энтропий участников реакции:

Вещество	$\text{CaCO}_{3,\text{тв}}$	$\text{CaO}_{\text{тв}}$	$\text{CO}_{2,\text{газ}}$
$S_{298}^\circ, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	91,71	38,07	213,66

Найдем величину ΔS_{298}° для исследуемой реакции:

$$\Delta S_{298}^\circ = 1 \cdot S_{298,\text{CaO}_{\text{тв}}}^\circ + 1 \cdot S_{298,\text{CO}_{2,\text{газ}}}^\circ - 1 \cdot S_{298,\text{CaCO}_{3,\text{тв}}}^\circ = 1 \text{ моль} \times \\ \times 38,07 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 213,66 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} - \\ - 1 \text{ моль} \cdot 91,71 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Пренебрегая изменением теплоемкости в результате химической реакции ($\Delta c_p^\circ \approx 0$), получим $\Delta S_{1000}^\circ \approx \Delta S_{298}^\circ = 160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

Используя рассчитанные ранее (см. пример 4, с. 21–23) значения $\Delta c_{p,298}^\circ$, $\Delta c_{p,298-T}$, Δa , Δb и $\Delta c'$ для исследуемой реакции, вычислим ΔS_{1000}° по уравнениям (1.62–1.64):

$$\Delta S_{1000}^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{1000}{298} = 160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} + \\ + (-4,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot \left(\ln \frac{1000 \text{ К}}{298 \text{ К}} \right) = 154,80 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S_{1000}^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta \bar{c}_{p,298} \ln \frac{1000}{298} = 160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} + \\ + (-12,68 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot \left(\ln \frac{1000 \text{ К}}{298 \text{ К}} \right) = 144,67 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S_{1000}^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln \frac{1000}{298} + \Delta b(1000 - 298) + \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{1000^2} \right) = \\ = 160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} + (-10,76 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \ln \left(\frac{1000 \text{ К}}{298 \text{ К}} \right) +$$

$$+ (-8,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-2}) (1000 \text{ К} - 298 \text{ К}) + \frac{10,45 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}}{2} \times \\ \times \left(\frac{1}{(298 \text{ К})^2} - \frac{1}{(1000 \text{ К})^2} \right) = 146,49 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Как видно, значения ΔS_{1000}° , рассчитанные с помощью истинных ($c_{p,T}^\circ$) и средних ($c_{p,298-T}$) теплоемкостей участников реакции, близки ($146,49 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ и $144,67 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$), величины же ΔS_{1000}° , вычисленные без учета зависимости $\Delta c_{p,T}^\circ = f(T)$ и в предположении, что $\Delta c_p^\circ \approx 0$, соответственно на $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\approx 5,7\%$) и $13,5 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\approx 9,2\%$) больше. Поскольку погрешность расчета ΔS_T° с использованием стандартных молярных изобарных теплоемкостей участников химической реакции невелика ($\approx 5\%$), данный способ применим при проведении не требующих высокой точности практических расчетов.

Пример 9. Определить тепловой эффект процесса растворения 7 г КОН в 400 г воды при температуре 298 К и стандартном давлении ($p = 1 \text{ атм}$).

Решение. Рассчитав молярную массу КОН ($M_{\text{КОН}} = 56,11 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), определим количество молей КОН:

$$v_{\text{КОН}} = \frac{m_{\text{КОН}}}{M_{\text{КОН}}} = \frac{7 \text{ г}}{56,11 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,125 \text{ моль}.$$

Определим молярную концентрацию (m) образующегося раствора:

$$m = \frac{v_{\text{КОН}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,125 \text{ моль}}{0,4 \text{ кг H}_2\text{O}} = 0,313 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}.$$

Используя метод линейной интерполяции (графический или аналитический), по данным таблицы П.6 определяем величину интегральной молярной теплоты растворения КОН: $\Delta H_m = \Delta H_{0,313} = -54,55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Найдем тепловой эффект исследуемого процесса:

$$\Delta H = v_{\text{КОН}} \cdot \Delta H_m = 0,125 \text{ моль} \cdot (-54,55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -6,82 \text{ кДж}.$$

Пример 10. К раствору, содержащему 7 г КОН в 400 г H_2O , добавили 500 г H_2O . Определить тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора щелочи.

Решение. Составим термохимическую схему (цикл) исследуемого процесса (рис. 1.2) и воспользуемся законом Гесса.

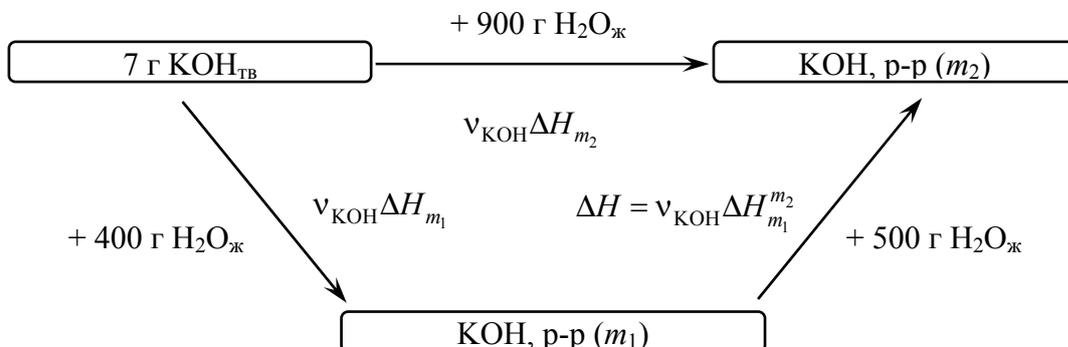


Рис. 1.2. Термохимический цикл, отвечающий процессу разбавления раствора KOH. ΔH_{m_1} и ΔH_{m_2} – интегральные молярные теплоты растворения KOH в воде с образованием растворов молярной концентрации m_1 и m_2 соответственно. $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ – интегральная молярная теплота разбавления раствора KOH от концентрации m_1 до концентрации m_2

В соответствии с законом Гесса $\Delta H_{m_1} = \Delta H_{m_2} + \Delta H_{m_1}^{m_2}$, откуда $\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1}$, и $\Delta H = v_{\text{KOH}} \Delta H_{m_1}^{m_2} = v_{\text{KOH}} (\Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1})$.

Величина $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ была определена в примере 9 (с. 27). Аналогичным образом определяем величину $\Delta H_{m_2} = -54,72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\begin{aligned} \Delta H &= v_{\text{KOH}} \Delta H_{m_1}^{m_2} = v_{\text{KOH}} (\Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1}) = \\ &= 0,125 \text{ моль} ((-54,72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - \\ &- (-54,55 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) = -0,02 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Пример 11. К 400 мл 0,1 н водного раствора KOH ($\rho_1 = 1,01 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), находящегося в калориметре при температуре 298 К, добавили 7 мл 4 н водного раствора HCl ($\rho_2 = 1,06 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Константа калориметра равна $k = 1750 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Рассчитать изменение температуры в калориметре в результате протекания описанного процесса.

Решение. Определим количества молей кислоты и щелочи:

$$v_{\text{KOH}} = C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ моль экв} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,4 \text{ л} = 0,04 \text{ моль}^*,$$

$$v_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 4,0 \text{ моль экв} \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0,007 \text{ л} = 0,0028 \text{ моль}^*.$$

* Для растворов KOH и HCl (однокислотное основание и одноосновная кислота) нормальная и молярная концентрации равны.

Найдем вещество, взятое в избытке: $v_{\text{HCl}} < v_{\text{KOH}}$, следовательно, в избытке взят KOH, а HCl – в недостатке.

Учитывая, что уравнение реакции нейтрализации в сокращенном (ионно-молекулярном) виде может быть записано следующим образом



рассчитаем тепловой эффект этой реакции с помощью первого следствия из закона Гесса (1.19), используя необходимые справочные данные (табл. П.6):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^{\circ} - 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{OH}^-(\text{p-p})}^{\circ} = 1 \text{ моль} \times \\ &\times (-285,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - 1 \text{ моль} \cdot (-230,02) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= -55,81 \text{ кДж}^*. \end{aligned}$$

Определив массы HCl и KOH в соответствующих растворах:

$$m_{\text{HCl}} = v_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} = 0,0028 \text{ моль} \cdot 36,46 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,1021 \text{ г},$$

$$m_{\text{KOH}} = v_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KOH}} = 0,04 \text{ моль} \cdot 56,11 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,2442 \text{ г},$$

найдем массу воды в этих растворах:

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{p-p HCl}) &= V_{\text{HCl}} \cdot \rho_2 - m_{\text{HCl}} = \\ &= 0,007 \text{ л} \cdot 1,06 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} - 0,1021 \text{ г} = 7,3179 \text{ г}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{p-p KOH}) &= V_{\text{KOH}} \cdot \rho_1 - m_{\text{KOH}} = \\ &= 0,4 \text{ л} \cdot 1,01 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} - 2,2442 \text{ г} = 401,7558 \text{ г}, \end{aligned}$$

после чего определим моляльную концентрацию соляной кислоты в растворах до (m_1) и после (m_2) разбавления:

$$m_1 = \frac{v_{\text{HCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{p-p HCl})} = \frac{0,0028 \text{ моль}}{0,0073179 \text{ кг}} = 0,383 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1},$$

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{v_{\text{HCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{p-p HCl}) + m_{\text{H}_2\text{O}} (\text{p-p KOH})} = \\ &= \frac{0,0028 \text{ моль}}{0,0073179 \text{ кг} + 0,4017558 \text{ кг}} = 0,0068 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}. \end{aligned}$$

* Для иона H^+ в водном растворе $\Delta H_{f,298,\text{H}^+(\text{p-p})}^{\circ} = 0$.

Используя справочные данные (табл. П.6), определим величины интегральных молярных теплот растворения HCl с образованием растворов концентраций m_1 и m_2 :

$$\Delta H_{m_1} = -74,17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad \Delta H_{m_2} = -74,95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

после чего найдем интегральную молярную теплоту разбавления HCl*:

$$\begin{aligned} \Delta H_{m_1}^{m_2} &= \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} = -74,95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} - \\ &- (-74,17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -0,78 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Далее вычислим тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \nu_{\text{HCl}} \cdot (\Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_{m_1}^{m_2}) = 0,0028 \text{ моль} \times \\ &\times (-55,81 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1**} + (-0,78 \text{ кДж})) = -158,5 \text{ Дж}, \end{aligned}$$

после чего рассчитаем изменение температуры в калориметре:

$$\Delta T = -\frac{\Delta H}{k} = -\frac{-158,56 \text{ Дж}}{1750 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} = 0,09 \text{ К}.$$

1.6. Задачи

1. Найти количество теплоты, необходимое для нагрева 3 молей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{ТВ}}$ от 298 К до 750 К при стандартном давлении ($p = 1 \text{ атм}$). Принять, что теплоемкость $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{ТВ}}$ не зависит от температуры и равна стандартной молярной изобарной теплоемкости ($c_{p,298}^{\circ}$).

2. Используя различные способы, рассчитать количество теплоты, необходимое для нагрева 2 молей $\text{Al}_2\text{O}_{3,\text{ТВ}}$ при постоянном

* Теплотой разбавления раствора щелочи (KOH) можно пренебречь, поскольку изменение концентрации этого раствора при приливании к нему небольшого объема раствора кислоты (HCl) очень мало.

** Один пробег данной реакции отвечает образованию одного моля $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, поэтому величину ΔH_{298}° в данном случае можно выражать как в килоджоулях, так и в килоджоулях на моль в минус первой степени.

давлении ($p = 1$ атм) от 298 К до 1200 К. Сравнить полученные результаты.

3. Определить количество теплоты, необходимое для перевода 5 молей H_2O из жидкого состояния при 300 К в газообразное при 400 К при постоянном давлении ($p = 1$ атм). Принять, что теплоемкости жидкой и газообразной воды не зависят от температуры ($c_p^\circ \neq f(T) = c_{p,298}^\circ$).

4. Рассчитать количество теплоты, которое выделяется (или поглощается при растворении: а) 111 г $\text{NaOH}_{\text{ТВ}}$ в 3 кг H_2O ; б) 145 г $\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{Ж}}$ в 2 кг H_2O ; в) 2 молей $\text{NH}_4\text{NO}_{3,\text{ТВ}}$ в 10 кг H_2O ; г) 0,6 моля $\text{KI}_{\text{ТВ}}$ в 3 кг H_2O ; д) 124 г $\text{KOH}_{\text{ТВ}}$ в 4 кг H_2O ; е) 1 моля $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$ в 5 кг H_2O .

5. В калориметре проведено растворение 7 г NH_4NO_3 в 300 г H_2O . Определить изменение температуры, сопровождающее процесс, если известно, что константа калориметра составляет $1650 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$.

6. Найти константу калориметра, если экспериментально установлено, что увеличение температуры калориметрического сосуда при растворении 3 г KOH в 200 г H_2O составило 1,15 К.

7. Растворение 10 г NaI в 700 г H_2O в калориметре сопровождалось возрастанием температуры на 0,4 К. Рассчитать интегральную молярную теплоту растворения NaI , если известно, что константа калориметра составляет $980 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$, и сравнить полученный результат с табличным (табл. П.5), вычислив абсолютную и относительную погрешности определения этой величины.

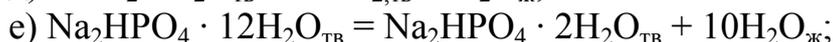
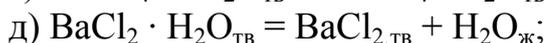
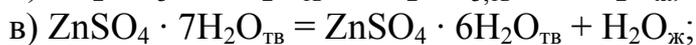
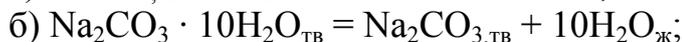
8. В калориметре к 400 г воды добавили 2,02 г KNO_3 . Определить изменение температуры, сопровождающее растворение соли, если известны следующие данные: масса стеклянных частей калориметра, участвующих в теплообмене, равна 130 г, а теплоемкость стекла, из которого они изготовлены, составляет $0,73 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; теплоемкости воды и KNO_3 равны соответственно 4,19 и $0,94 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

9. Определить тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего x молей вещества А от концентрации m_1 до m_2 .

x , моль	1,4	2,0	3,5	1,2
А	HCl	H_2SO_4	NH_3	KOH
m_1 , моль $\cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$	9,25	6,94	5,55	0,278
m_2 , моль $\cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$	0,555	0,740	0,278	0,011

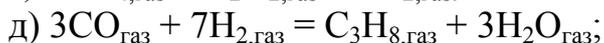
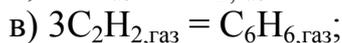
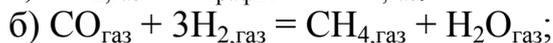
10. В калориметре к 10 мл 3,5 М раствора HCl добавили 300 мл H₂O. Определить изменение температуры в калориметре в ходе разбавления раствора кислоты, если известно: масса стеклянных частей калориметра, участвующих в теплообмене, равна 105 г, а теплоемкость стекла составляет 0,73 Дж · г⁻¹ · К⁻¹; плотность воды 1,00 г · см⁻³, а ее теплоемкость – 4,19 Дж · г⁻¹ · К⁻¹; плотность раствора HCl составляет 1,05 г · см⁻³, а его теплоемкость равна 5,20 Дж · г⁻¹ · К⁻¹.

11. Используя справочные данные по теплотам растворения веществ в воде (табл. П.7), рассчитать тепловой эффект следующих реакций:



12. В калориметре к 400 мл 0,2 М раствора NaOH прилили 15 мл 3,0 М раствора HCl. Рассчитать изменение температуры в калориметре в ходе процесса (теплотой разбавления щелочи можно пренебречь). Расчет теплоты нейтрализации провести по веществу, взятому в недостатке. Масса и удельная теплоемкость стеклянных частей калориметра, принимающих участие в теплообмене, составляет 95 г и 0,73 Дж · г⁻¹ · К⁻¹ соответственно; плотности растворов NaOH и HCl равны 1,01 и 1,05 г · см⁻³ соответственно, а их удельные теплоемкости соответственно составляют 4,70 и 5,20 Дж · г⁻¹ · К⁻¹.

13. Используя справочные данные по стандартным теплотам образования химических соединений из простых веществ и стандартным теплотам сгорания химических соединений, рассчитать тепловые эффекты следующих реакций при температуре 298 К:



Сравнить полученные результаты. Вычислить тепловые эффекты этих реакций при температуре 800 К, приняв, что теплоем-

кости участников реакции не зависят от температуры и равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^{\circ}$.

14. Рассчитать тепловой эффект и изменение энтропии в ходе следующих реакций, протекающих в водных растворах при $T = 298$ К:

- а) $\text{H}^+ (\text{p-p}) + \text{OH}^- (\text{p-p}) = \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$;
- б) $\text{Ba}^{2+} (\text{p-p}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{p-p}) = \text{BaSO}_{4,\text{тв}}$;
- в) $\text{Ag}^+ (\text{p-p}) + \text{Cl}^- (\text{p-p}) = \text{AgCl}_{\text{тв}}$;
- г) $\text{Cu}^{2+} (\text{p-p}) + \text{Zn}_{\text{тв}} = \text{Cu}_{\text{тв}} + \text{Zn}^{2+} (\text{p-p})$;
- д) $\text{Cu}^{2+} (\text{p-p}) + 2\text{Fe}^{2+} (\text{p-p}) = \text{Cu}_{\text{тв}} + 2\text{Fe}^{3+} (\text{p-p})$.

15. Рассчитать тепловой эффект следующих реакций, протекающих при различных температурах и постоянном давлении:

- а) $3\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} = \text{C}_6\text{H}_{6,\text{газ}}$ при $T = 950$ К;
- б) $4\text{CO}_{\text{газ}} + 2\text{SO}_{2,\text{газ}} = \text{S}_{2,\text{газ}} + 4\text{CO}_{2,\text{газ}}$ при $T = 650$ К;
- в) $\text{PbS}_{\text{тв}} + 2\text{O}_{2,\text{газ}} = \text{PbO}_{2,\text{тв}} + \text{SO}_{2,\text{газ}}$ при $T = 750$ К;
- г) $\text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} + 3\text{O}_{2,\text{газ}} = 2\text{CO}_{2,\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ при $T = 850$ К;
- д) $2\text{Ag}_{\text{тв}} + \text{Cl}_{2,\text{газ}} = 2\text{AgCl}_{\text{тв}}$ при $T = 900$ К;

1) приняв, что теплоемкости участников реакции не зависят от температуры и равны стандартным молярным теплоемкостям $c_{p,298}^{\circ}$; 2) с использованием средних изобарных теплоемкостей $\bar{c}_{p,298-T}$; 3) при помощи истинных теплоемкостей $c_{p,T}^{\circ}$. Сравнить полученные результаты.

16. Записав уравнение реакции образования 1 моля $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{тв}}$ из простых веществ, рассчитать тепловой эффект этой реакции: а) при постоянном давлении и температуре 298 К; б) при постоянном давлении и температуре 850 К (приняв, что теплоемкости участников реакции равны $c_{p,298}^{\circ}$); в) при постоянном объеме и температуре 850 К.

17. Вычислить, чему будет равен тепловой эффект следующих реакций, если проводить их при постоянном объеме и различных температурах (теплоемкости исходных реагентов и продуктов реакции считать не зависящими от температуры и равными $c_{p,298}^{\circ}$):

- а) $\text{C}_2\text{H}_{2,\text{газ}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} = \text{C}_2\text{H}_{6,\text{газ}}$ при $T = 750$ К;
- б) $\text{CH}_{4,\text{газ}} = 2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{C}_{\text{графит}}$ при $T = 1050$ К;
- в) $\text{CO}_{\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} = \text{CH}_{4,\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ при $T = 1100$ К;
- г) $2\text{AgNO}_{3,\text{тв}} = 2\text{Ag}_{\text{тв}} + 2\text{NO}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}}$ при $T = 550$ К;
- д) $2\text{NH}_{3,\text{газ}} = \text{N}_{2,\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}}$ при $T = 950$ К.

18. Рассчитать изменение энтропии в ходе следующих реакций, протекающих при различных температурах и постоянном давлении:

- а) $\text{SnO}_{2,\text{тв}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} = \text{Sn}_{\text{тв}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ при $T = 525 \text{ K}$;
 б) $2\text{NO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} = 2\text{NO}_{2,\text{газ}}$ при $T = 450 \text{ K}$;
 в) $\text{CO}_{\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} = \text{CH}_{4,\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$ при $T = 1200 \text{ K}$;
 г) $2\text{CO}_{2,\text{газ}} = 2\text{CO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}}$ при $T = 750 \text{ K}$;

1) приняв, что теплоемкости участников реакции не зависят от температуры и равны $c_{p,298}^\circ$; 2) используя средние изобарные теплоемкости $c_{p,298-T}$; 3) с помощью истинных теплоемкостей $c_{p,T}^\circ$. Сравнить полученные результаты.

19. Определить изменение энтропии в результате кристаллизации 3 молей воды при стандартном давлении и температуре 260 К. Теплоемкости жидкой и твердой воды считать равными $c_{p,298}^\circ$.

20. Вычислить абсолютную энтропию 5 молей CO_2 при температуре 1200 К и давлении 500 Па, пренебрегая температурной зависимостью его теплоемкости. Считать CO_2 идеальным газом.

21. Определить изменение энтропии при переходе 2 молей воды из твердого состояния при температуре 250 К и давлении 1 атм в газообразное при температуре 450 К и давлении 5 атм. Теплоемкости твердой, жидкой и газообразной воды считать не зависящими от температуры и равными стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^\circ$.

22. Рассчитать изменение энтропии при смешении 4 молей $\text{N}_{2,\text{газ}}$ и 6 молей $\text{O}_{2,\text{газ}}$, считая, что газы ведут себя как идеальные.

23. Рассчитать изменение энтропии при переходе 1 моля вещества из жидкого состояния при температуре T_1 в газообразное при температуре T_2 . Давление, при котором осуществляется переход, постоянно и равно стандартному. Температура кипения ($T_{\text{кип}}$) вещества при стандартном давлении приведена в табл., остальные необходимые для расчетов термодинамические характеристики вещества следует взять из табл. П.1. При расчетах принять, что теплоемкости газа и жидкости не зависят от температуры и равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^\circ$.

Вещество	$T_1, \text{ K}$	$T_2, \text{ K}$	$T_{\text{кип}}, \text{ K}$
C_6H_6 (бензол)	273	583	353
SiCl_4 (тетрахлорсилан)	263	393	330
NH_3 (аммиак)	213	323	239
TiCl_4 (тетрахлортитан)	263	453	409
H_2O (вода)	283	463	373
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ацетон)	278	368	329
CH_4O (метанол)	268	413	337

C ₂ H ₆ O (этанол)	318	383	351
C ₃ H ₈ O (пропанол)	310	430	370
C ₆ H ₇ N (анилин)	293	493	455

24. На основании справочных термодинамических данных (табл. П.1 Приложения) найти абсолютную энтропию 1 моль идеального газа при температуре T и давлении p . Принять, что теплоемкость газа не зависит от температуры и равна $c_{p,298}^{\circ}$.

Газ	T, K	$p \cdot 10^{-5}, Pa$	Газ	T, K	$p \cdot 10^{-5}, Pa$
H ₂	920	1,1143	COCl ₂	720	0,2026
H ₂ O	825	0,6078	HCl	455	0,8104
O ₂	770	1,3156	H ₂ S	635	0,1013
N ₂	560	1,3156	I ₂	430	0,2026
CO ₂	615	0,8104	C ₂ H ₂	950	0,1013

25. Определить изменение энтропии при образовании 20 м³ воздуха из азота и кислорода (20 об. %) при температуре 298 К и давлении 1 атм. Газы считать идеальными.

26. Найти изменение энтропии при добавлении 200 г льда, имеющего температуру 273 К, к 200 г жидкой воды, имеющей температуру 363 К, в изолированном сосуде. Теплоту плавления льда считать не зависящей от температуры и равной 6,0 кДж · моль⁻¹; теплоемкости льда и жидкой воды принять равными $c_{p,298}^{\circ}$.

27. Рассчитать изменение энтропии в результате фазового превращения TiO_{2,анатаз} в TiO_{2,рутил} при температуре 900 К: а) считая теплоту полиморфного превращения не зависящей от температуры; б) считая теплоемкости рутила и анатаза не зависящими от температуры и равными стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^{\circ}$; в) с использованием истинных изобарных теплоемкостей $c_{p,T}^{\circ}$. Сравнить полученные результаты.

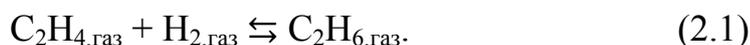
28. 50 г оксида свинца (II) нагрели от температуры 300 К до температуры 900 К при постоянном давлении, равном 1 атм. Определить изменение энтропии в ходе процесса, если известно, что при $T < 762$ К устойчивой формой оксида свинца является PbO_{красн} (свинцовый глет), а при $T > 762$ К – PbO_{желт} (массикот). Теплоту полиморфного превращения PbO_{красн} → PbO_{желт}, а также теплоемкости свинцового глета и массикота считать не зависящими от температуры.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Константа равновесия, способы ее выражения для гомо- и гетерогенных реакций. Расчет константы равновесия химической реакции с помощью справочных данных

Основной характеристикой химического равновесия является константа равновесия химической реакции, или константа химического равновесия, которая представляет собой отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных реагентов, при этом концентрации всех участников химической реакции берутся в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Выражаемая таким образом константа химического равновесия обозначается K_C и называется также концентрационной константой равновесия.

Для обратимой реакции



K_C выражается уравнением (2.2):

$$K_C = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_6}^*}{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^* C_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.2)$$

где $C_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$, $C_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $C_{\text{H}_2}^*$ – равновесные* концентрации веществ – участников химической реакции.

Для газофазных реакций, протекающих при небольших давлениях (в этом случае газы можно считать идеальными) константу равновесия удобнее выражать через парциальные давления участников реакции. Так, для приведенной выше реакции (2.1):

* Верхним индексом (*) обозначают равновесные характеристики участников химической реакции: C_i^* – равновесная концентрация i -го реагента, p_i^* – его равновесное парциальное давление и т. д.

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}^*}{p_{\text{C}_2\text{H}_4}^* p_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.3)$$

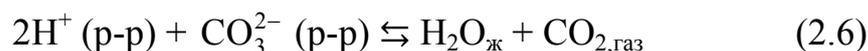
где $p_{\text{C}_2\text{H}_6}^*$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$ и $p_{\text{H}_2}^*$ – равновесные парциальные давления участников реакции; K_p – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные парциальные давления реагентов.

Если в обратимой реакции, протекающей при небольшом давлении, помимо газообразных веществ участвуют также чистые индивидуальные вещества в твердом или жидком состоянии, то в выражение для константы равновесия такой гетерогенной реакции входят парциальные давления (в случае K_p) или концентрации (в случае K_C) только газообразных веществ. Так, для гетерогенной реакции (2.4)



$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_2}^*}{p_{\text{H}_2}^*}, \quad K_C = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_2}^*}{C_{\text{H}_2}^*}. \quad (2.5)$$

Если реакция протекает в растворе, то в выражение для K_C такой реакции входят концентрации только тех веществ (молекул, ионов), которые находятся в растворе. Так, например, для реакции



выражение для K_C имеет вид

$$K_C = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^*}{C_{\text{H}^+}^{*2} C_{\text{CO}_3^{2-}}^*}. \quad (2.7)$$

Константы равновесия K_p и K_C зависят *только* от природы участников реакции и от температуры и *не зависят* от общего давления в реакционной системе, а также от концентраций или парциальных давлений участников реакции. Константы K_p и K_C безразмерны, однако их численное значение может зависеть от формы записи уравнения реакции, от того, через какой параметр выражена константа равновесия (p_i^* или C_i^*), а также единиц измерения этого параметра (парциальное давление можно выражать в Па, атм и т. д., концентрацию – в моль · л⁻¹, моль · м⁻³ и т. д.).

Чтобы избежать недоразумений, нужно указывать, какой форме записи уравнения реакции соответствует значение K_p (K_C), а также приводить *так называемую формальную размерность* константы равновесия химической реакции:

$$[K_C] = [C]^{\Delta v}, \text{ например } [K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta v},$$

$$[K_p] = [p]^{\Delta v}, \text{ например } [K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v},$$

где Δv – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробега химической реакции:

$$\Delta v = \sum_{\text{прод}} \nu_j - \sum_{\text{исх}} \nu_i. \quad (2.8)$$

Например, для реакции (2.1) $[K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{-1}$, а $[K_p] = [\text{атм}]^{-1}$.

Помимо равновесных концентраций (C^*) и равновесных парциальных давлений (p^*), константа равновесия газофазных реакций может быть выражена также через равновесные молярные (мольные) доли (x^*) участников реакции. Так, для реакции (2.1)

$$K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^* x_{\text{H}_2}^*}, \quad (2.9)$$

где K_x – константа равновесия химической реакции, выраженная через равновесные молярные доли реагентов; $x_{\text{C}_2\text{H}_6}^*$, $x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$ – равновесные молярные доли участников реакции,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (2.10)$$

Константа равновесия K_x – безразмерная величина, зависящая от природы участников реакции, температуры, а также от общего давления в реакционной смеси.

Константу равновесия химической реакции можно выражать различными способами – в виде K_p , K_C или K_x – при этом каждая из констант может быть выражена через другую. В общем виде уравнения, связывающие между собой K_p , K_C и K_x имеют вид:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta v}, \text{ или } K_C = K_p (RT)^{-\Delta v}, \quad (2.11)$$

$$K_p = K_x P^{\Delta v}, \text{ или } K_x = K_p P^{-\Delta v}, \quad (2.12)$$

где Δv – изменение числа молей газообразных участников реакции в результате одного пробега реакции.

Если, используя выражения (2.11), связывают между собой K_p , выраженную в атмосферах ($[K_p] = [\text{атм}]^{\Delta v}$) и K_C , выраженную в моль \cdot л $^{-1}$ ($[K_C] = [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]^{\Delta v}$), то для упрощения расчетов в эти формулы подставляют $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (при этом рассчитываемая константа (K_p или K_C) автоматически приобретает соответствующую формальную размерность).

Численное значение константы равновесия химической реакции (K_p , K_C или K_x) можно определить двумя способами: 1) экспериментально найдя значения равновесных характеристик участников химической реакции (p_i^* , C_i^* или x_i^*); 2) при помощи содержащихся в справочниках термодинамических характеристик ($\Delta H_{f,298,i}^\circ$, $S_{298,i}^\circ$, $C_{p,298,i}^\circ$ и т. д.) участников химической реакции.

Величину K_p во втором случае рассчитывают по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p, \quad K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}} \quad ** \quad (2.13)$$

где ΔG_T° – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции ($p_{0,i} = 1 \text{ атм}$) при температуре T ; $[\Delta G_T^\circ] = \text{Дж}$; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура.

Величина ΔG_T° может быть найдена различными способами.

Если $T = 298 \text{ К}$, то значение ΔG_{298}° можно найти либо по формуле

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta S_{298}^\circ, \quad (2.14)$$

значения ΔH_{298}° и ΔS_{298}° в которой рассчитывают по уравнениям (1.19), (1.20) и (1.59) соответственно, либо при помощи уравнения (2.15)

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta G_{f,298,j}^\circ - \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta G_{f,298,i}^\circ, \quad (2.15)$$

где $\Delta G_{f,298}^\circ$ – стандартная энергия Гиббса образования химического соединения из простых веществ, кДж \cdot моль $^{-1}$; ν – химические количества веществ, отвечающие стехиометрическим коэффициентам участников реакции (j – продукты реакции, i – исходные реагенты), моль.

** Найденная по уравнению (2.13) безразмерная термодинамическая константа равновесия K_p численно равна размерной практической K_p , выраженной в атмосферах.

Если $T \neq 298 \text{ K}$, то значение ΔG_T° определяют различными способами (с различной степенью точности).

1. Пренебрегая зависимостью $\Delta G_T^\circ = f(T)$, считают, что

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta G_{298}^\circ \quad (2.16)$$

2. Учитывают, что $\Delta G_T^\circ = f(T)$, но пренебрегают зависимостями $\Delta H_T^\circ = f(T)$ и $\Delta S_T^\circ = f(T)$, считая, $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ$, $\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ$ и находя ΔG_T° по формуле

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (2.17)$$

3. Учитывая зависимости $\Delta H_T^\circ = f(T)$ и $\Delta S_T^\circ = f(T)$, пренебрегают зависимостью $\Delta c_p^\circ = f(T)$, принимая, что $\Delta c_p^\circ = \Delta c_{p,298}^\circ$. Величину ΔG_T° при этом находят при помощи уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (2.18)$$

значения ΔH_T° и ΔS_T° в котором определяют по формулам (1.25) и (1.62) соответственно, а величину $\Delta c_{p,298}^\circ$ рассчитывают с помощью уравнения (1.26).

4. Учитывают зависимость $\Delta c_p^\circ = f(T)$, принимая, что $\Delta c_p^\circ = \Delta c_{p,298-T}^\circ$, и находя величину ΔG_T° по уравнению (2.18), значения ΔH_T° , ΔS_T° в котором вычисляют по формулам соответственно (1.27) и (1.63), а значение $\Delta c_{p,298-T}^\circ$ определяют с помощью соотношения (1.28).

5. Учитывают зависимость $\Delta c_p^\circ = f(T)$ в явном виде. При этом ΔG_T° вычисляют по уравнению (2.18), значения ΔH_T° и ΔS_T° находят по формулам (1.29), (1.30) и (1.64), (1.65) соответственно, а значения Δa , Δb , $\Delta c'$ и Δc рассчитывают по формулам (1.31–1.34).

Наиболее точным является способ 5, однако ввиду его трудоемкости на практике, если не требуется высокой точности результатов, величину ΔG_T° определяют обычно по способу 3 (уравнение (2.18)).

Для наиболее важных в практическом отношении газофазных реакций температурную зависимость константы равновесия K_p выражают в виде полинома (2.19)

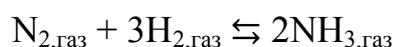
* Данный способ расчета наименее точен, и им имеет смысл пользоваться только для грубых, оценочных расчетов, либо в случае, если для использования других способов не хватает справочных данных.

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta a}{R} \cdot \lg T + \frac{\Delta b}{2 \cdot 2,303 \cdot R} \cdot T + \quad (2.19)$$

$$+ \frac{\Delta c'}{2 \cdot 2,303 \cdot R \cdot T^2} + \frac{\Delta c}{6 \cdot 2,303 \cdot R} \cdot T^2 + \text{const},$$

численные значения коэффициентов $\Delta H_0^\circ / (2,303R)$, $\Delta a / R$, $\Delta b / (4,606R)$, $\Delta c' / (4,606R)$, $\Delta c / (13,818R)$ и const в котором приводятся в справочной литературе (например, в табл. 41 справочника [9]).

Так, например, для реакции



уравнение (2.19) имеет вид

$$\lg K_p = \frac{4189,0}{T} - 6,028 \cdot \lg T + 0,964 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,126 \cdot 10^5}{T^2} + 6,491,$$

а рассчитанная с его помощью величина константы равновесия K_p при температуре 750 К равна $2,79 \cdot 10^{-5}$ (атм⁻²).

2.2. Уравнение изотермы химической реакции, его использование для определения направления протекания химической реакции при различных условиях

Термодинамическим критерием равновесия и направления протекания процесса при изобарно-изотермических условиях является изменение энергии Гиббса процесса: если $\Delta G_{p,T} < 0$, то процесс может самопроизвольно протекать в прямом направлении и не может протекать в обратном; если $\Delta G_{p,T} = 0$, то в системе установилось химическое равновесие; если $\Delta G_{p,T} > 0$, то процесс может самопроизвольно протекать в обратном направлении и не может протекать в прямом.

Для химической реакции, протекающей при p , $T = \text{const}$, изменение энергии Гиббса ΔG_T можно найти при помощи уравнения

изотермы химической реакции, которое для газофазной реакции типа



имеет вид (2.26)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{p_{0,C}^{v_C} p_{0,D}^{v_D}}{p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}}, \quad (2.21)$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса химической реакции при заданных парциальных начальных давлениях участников реакции, Дж; ΔG_T° – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции или изменение энергии Гиббса химической реакции при стандартных условиях ($p_{0,i} = 1$ атм); $[\Delta G_T^\circ] = \text{Дж}$; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура; $p_{0,A}$, $p_{0,B}$, $p_{0,C}$, $p_{0,D}$ – безразмерные величины, численно равные начальным парциальным давлениям исходных реагентов (А и В) и продуктов (С и D) реакции, выраженным в атмосферах.

В общем виде для газофазной реакции уравнение изотермы можно записать следующим образом:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}, \quad (2.22)$$

где $p_{0,i}$ – безразмерные величины, численно равные начальным парциальным давлениям участников реакции, выраженным в атмосферах; v_i – их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ($v_i > 0$ для продуктов реакции и $v_i < 0$ для исходных реагентов).

Величина ΔG_T химической реакции зависит от температуры, природы участников реакции и их начальных парциальных давлений ($p_{0,i}$). Таким образом, на величину изменения энергии Гиббса конкретной химической реакции ΔG_T можно влиять как изменением температуры системы, так и изменением начальных парциальных давлений участников реакции ($p_{0,i}$).

Чтобы судить о направлении протекания химической реакции или о наступлении в системе химического равновесия, необходимо с помощью уравнения (2.22) рассчитать величину ΔG_T химической реакции, вначале при помощи формулы (2.18) найдя величину изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG_T° . Величина ΔG_T° является критерием равновесия и направле-

ния протекания химической реакции при стандартных, а ΔG_T – при произвольных условиях (величины $p_{0,i}$ имеют произвольные, не равные 1 атм, значения).

Рассмотрим вид уравнения изотермы химической реакции (2.22) при достижении системой состояния химического равновесия. В этом случае $\Delta G_T = 0$, а $p_i \neq p_{0,i} = p_i^*$ (символ «*» указывает на то, что речь идет о равновесном парциальном давлении реагента). Тогда

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i} = -RT \ln K_p, \quad (2.23)$$

поскольку $K_p = \prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}$ ($v_i > 0$ для продуктов реакции и $v_i < 0$ для исходных реагентов).

Уравнение (2.23) имеет глубокий физический смысл, поскольку связывает две принципиально различные величины: ΔG_T° – критерий направления протекания химической реакции при стандартных условиях, и K_p – характеристику системы в состоянии равновесия.

Комбинируя уравнения (2.22) и (2.23), получим выражение

$$\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{\prod_{i=1}^n (p_i^*)^{v_i}} \right) = RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i}}{K_p} \right), \quad (2.24)$$

анализ которого позволяет иным образом сформулировать критерии равновесия и направления протекания химической реакции. Выражение под логарифмом может быть меньше единицы, равно единице или больше единицы. Тогда, если

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} < K_p, \quad \Delta G_T < 0,$$

то реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении (возможно образование продуктов реакции из исходных реагентов);

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} = K_p, \quad \Delta G_T = 0,$$

система будет находиться в состоянии равновесия;

$$\prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} > K_p, \Delta G_T > 0,$$

то реакция может самопроизвольно протекать в обратном направлении (возможно образование исходных реагентов из продуктов реакции).

Из приведенного анализа уравнения изотермы химической реакции видно, что, варьируя соотношение начальных парциальных давлений участников реакции, можно изменять и направление самопроизвольного протекания реакции.

При заданных начальных условиях ($p_{0,i}, T$) химическая реакция может протекать в прямом направлении, если $\Delta G_T < 0$, однако если величина $|\Delta G_T^\circ|$ достаточно велика, можно принять, что $\Delta G_T \approx \Delta G_T^\circ$, и судить о направлении протекания химической реакции по знаку ΔG_T° . Так, если $\Delta G_T^\circ \ll 0$, то реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любых комбинациях начальных давлений реагентов, и наоборот, если $\Delta G_T^\circ \gg 0$, то при любых начальных условиях протекание реакции в прямом направлении невозможно.

Поскольку для большей части практически важных реакций температура и начальные давления реагентов таковы, что $\left| RT \ln \prod_{i=1}^n p_{0,i}^{v_i} \right| \leq 50$ кДж, и величину $|\Delta G_T^\circ|$ можно считать очень большой, то, если $|\Delta G_T^\circ| > 50$ кДж (иногда в качестве критериальной величины $|\Delta G_T^\circ|$ берут 50 кДж или другую величину), в качестве критерия *приближенной* оценки возможности протекания реакции выбирают не ΔG_T , а ΔG_T° :

$$\Delta G_T^\circ < -50 \text{ кДж},$$

реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении при любых начальных условиях (любом соотношении начальных парциальных давлений участников реакции);

$$-50 < \Delta G_T^\circ < 50 \text{ кДж},$$

в зависимости от соотношения начальных парциальных давлений участников реакции реакция может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях;

$$\Delta G_T^\circ > 50 \text{ кДж},$$

реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении при любых начальных условиях (любом соотношении начальных парциальных давлений участников реакции).

В первом случае реакции являются практически необратимыми, во втором – реакции практически неосуществимы*, во втором случае о возможности протекания реакции по знаку ΔG_T° судить нельзя, необходимо учесть величины начальных парциальных давлений участников реакции и рассчитать величину ΔG_T , знак которой и укажет направление (прямое или обратное) протекания реакции.

2.3. Расчет равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции. Влияние различных факторов на положение химического равновесия

Зная величину константы равновесия химической реакции (K_p , K_C или K_x) при определенной температуре, а также начальные условия ($p_{0,i}$, $C_{0,i}$ или $x_{0,i}$), можно определить параметры системы в состоянии равновесия, а именно: состав равновесной смеси (p_i^* , C_i^* или x_i^*), равновесные степени превращения исходных реагентов и равновесные выходы продуктов реакции.

Равновесная степень превращения исходного i -го вещества (чаще обозначаемая как α_i) – это отношение количества вещества,

* Строго говоря, если в исходной реакционной смеси полностью отсутствуют продукты реакции, то, независимо от природы реакции и температуры, какое-то количество продуктов реакции должно образоваться (например, если для реакции (2.20) $p_{0,C}, p_{0,D} = 0$, то $RT \ln(p_{0,C}^{v_C} p_{0,D}^{v_D} / p_{0,A}^{v_A} p_{0,B}^{v_B}) = -\infty$, и при любом значении ΔG_T° величина $\Delta G_T < 0$, т. е. реакция должна протекать в сторону образования продуктов). Однако, если количества образовавшихся продуктов исчезающе малы (аналитически неопределимы), то реакцию можно считать *практически неосуществимой* (аналогичные рассуждения можно привести для *практически необратимых* реакций).

прореагировавшего к моменту установления в системе равновесия, к исходному количеству этого вещества:

$$\alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta n_i}{n_{0,i}} 100\%, \quad (2.25)$$

где α_i , $n_{0,i}$ и Δn_i – степень превращения i -го исходного компонента реакционной смеси, его начальное количество и его расход (в молях) к моменту установления равновесия соответственно.

Величина α_i может меняться в пределах от нуля до единицы ($0 < \alpha_i < 1$) или, выраженная в процентах, от 0 до 100%. Поскольку в результате протекания самопроизвольных процессов любая термодинамическая система с течением времени приходит в состояние равновесия, в котором в системе находятся как исходные реагенты, так и продукты реакции, то всегда $\alpha > 0$ ($\alpha \neq 0$, хотя и может иметь очень малое значение (например $\alpha = 0,0001$) – при этом говорят, что равновесие практически полностью смещено в сторону исходных реагентов) и всегда $\alpha < 1$ ($\alpha \neq 1$, хотя величина α может быть очень близка к 1 (например $\alpha = 0,9999$) – при этом равновесие практически полностью смещено в сторону продуктов реакции).

Степень превращения можно выражать через изменение парциального давления реагента:

$$\alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} = \frac{p_{0,i} - p_i^*}{p_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta p_i}{p_{0,i}} 100\%, \quad (2.26)$$

или, например, через изменение его концентрации:

$$\alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} = \frac{C_{0,i} - C_i^*}{C_{0,i}}, \quad \alpha_i = \frac{\Delta C_i}{C_{0,i}} 100\%, \quad (2.27)$$

где $p_{0,i}$ ($C_{0,i}$) и p_i^* (C_i^*) – соответственно начальное и равновесное парциальное давление (концентрация) i -го исходного реагента.

Равновесный выход i -го продукта реакции (обозначаемый обычно как x_i – молярная доля i -го продукта в реакционной смеси) – это отношение равновесного количества данного вещества к общему количеству вещества в равновесной реакционной смеси. При выражении выхода продукта через единицы давления получаем

$$x_i = \frac{p_i^*}{\sum p_i^*} = \frac{p_i^*}{P^*}, \quad x_i = \frac{p_i^*}{P^*} 100\%, \quad (2.28)$$

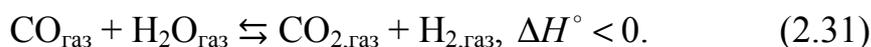
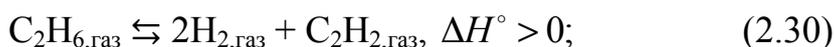
где P^* – общее давление реакционной смеси в состоянии равновесия.

Равновесный выход продукта реакции, как и степень превращения исходного реагента, можно выражать через количество вещества или его концентрацию в системе. Как и α , в равновесии $0 < x < 1$.

Основными факторами, влияющими на положение химического равновесия, являются температура, давление, действующее на систему, а также концентрации (парциальные давления) участников реакции, изменяя которые, можно смещать положение химического равновесия в требуемую сторону (к продуктам реакции или к исходным реагентам). Влияние указанных факторов на положение химического равновесия в качественной форме можно описать при помощи принципа Ле Шателье – Брауна, а более строго и количественно – при помощи различных термодинамических соотношений.

Согласно принципу Ле Шателье – Брауна, при оказании на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, какого-либо внешнего воздействия равновесие в системе смещается таким образом, чтобы ослабить эффект от оказанного воздействия.

Рассмотрим влияние различных факторов на положение химического равновесия на примере нескольких химических реакций:



1. *Влияние температуры.* Зависимость константы равновесия химической реакции K_p от температуры выражается уравнением изобары Вант-Гоффа, дифференциальная форма которого имеет вид **:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}, \quad (2.32)$$

где ΔH_T° – тепловой эффект химической реакции.

** В уравнении изобары Вант-Гоффа, как и в уравнении изотермы химической реакции, величина R имеет размерность Дж · К⁻¹ (без моль).

Как видно из выражения (2.32), влияние температуры на величину константы равновесия химической реакции определяется знаком теплового эффекта этой реакции. Если $\Delta H_T^\circ > 0$ (эндотермическая реакция), то $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$. Следовательно, в случае эндотермической реакции с повышением температуры ($dT > 0$) значение константы равновесия химической реакции будет увеличиваться ($d \ln K_p > 0$), т. е. химическое равновесие будет смещаться в сторону образования продуктов реакции. При $\Delta H_T^\circ < 0$ (экзотермическая реакция) $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$. Следовательно, повышение температуры ($dT > 0$) приведет к уменьшению величины константы равновесия химической реакции ($d \ln K_p < 0$) и смещению равновесия в сторону исходных реагентов.

Реакция (2.29) протекает экзотермически, для нее $\Delta H_T^\circ < 0$, и, согласно (2.32), $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, K_p является убывающей функцией температуры. Рост температуры приводит к уменьшению $K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^{*2}}{p_{\text{N}_2}^* p_{\text{H}_2}^{*3}}$, при этом парциальное давление продукта реакции – аммиака ($p_{\text{NH}_3}^*$) – уменьшается, а парциальные давления исходных реагентов – азота и водорода ($p_{\text{N}_2}^*$ и $p_{\text{H}_2}^*$) – увеличиваются, т. е. равновесие смещается в сторону образования исходных реагентов, равновесная степень превращения исходных веществ и равновесный выход продуктов реакции при этом уменьшаются. Снижение температуры приводит к росту величины константы равновесия K_p экзотермической реакции (2.29), равновесие которой смещается в сторону образования продукта реакции – аммиака.

К аналогичному выводу приводит использование принципа Ле Шателье – Брауна: при повышении температуры в системе должен усиливаться процесс, сопровождающийся поглощением тепла (эндотермический процесс). Поскольку прямая реакция – образование аммиака – является экзотермической, эндотермической будет обратная реакция – разложение аммиака на водород и азот. Таким образом, повышение температуры приводит

к смещению равновесия реакции (2.29) в сторону образования исходных реагентов (в сторону протекания эндотермического процесса).

Таким же образом изменение температуры сказывается и на положении равновесия реакции (2.31), которая также является экзотермической ($\Delta H_T^\circ < 0$): равновесие этой реакции смещается в сторону образования исходных реагентов при повышении температуры и в сторону образования продуктов реакции – при понижении.

Реакция (2.30) является эндотермической ($\Delta H_T^\circ > 0$), в этом случае $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, следовательно, повышение температуры приводит к увеличению K_p реакции (2.30), т. е. к смещению ее равновесия в сторону образования продуктов реакции. Понижение температуры приведет к усилению (интенсификации) экзотермического процесса – обратной реакции, таким образом, при уменьшении температуры равновесие эндотермической реакции (2.30) сместится в сторону образования исходных реагентов.

Интегральную форму уравнения изобары Вант-Гоффа можно получить, взяв неопределенный или определенный (в интервале температур от T_1 до T_2) интеграл от выражения (2.32). Принимая тепловой эффект реакции не зависящим от температуры ($\Delta H_T^\circ \neq f(T) = \Delta H^\circ$), что допустимо для не очень широкого интервала температур, получим:

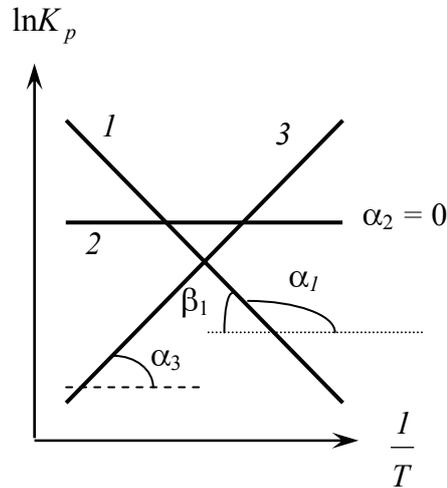
$$\ln K_p = \text{const} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T}; \quad (2.33)$$

$$\ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (2.34)$$

Из соотношения (2.33) видно, что, зная зависимость $K_p = f(T)$, можно графическим методом определить величину теплового эффекта химической реакции (ΔH°). Для определения ΔH° химической реакции по известной зависимости $K_p = f(T)$ строят график зависимости $\ln K_p = f(1/T)$ (рисунок), при этом существуют три варианта:

1) $\Delta H^\circ > 0$ – эндотермическая реакция (теплота поглощается), $\Delta H_1^\circ = -R \operatorname{tg} \alpha_1 = R \operatorname{tg} \beta_1$;

- 2) $\Delta H^\circ = 0$ – тепловой эффект равен нулю, $\Delta H_2^\circ = -R \operatorname{tg} \alpha_2 = 0$;
 3) $\Delta H^\circ < 0$ – экзотермическая реакция (теплота выделяется),
 $\Delta H_3^\circ = -R \operatorname{tg} \alpha_3$.



Графическое определение
теплового эффекта химической
реакции ΔH° с помощью интегральной
формы уравнения изобары Вант-Гоффа

Уравнение (2.34) можно использовать для аналитического определения либо теплового эффекта химической реакции ΔH° по известным значениям константы равновесия (K_{p,T_2} и K_{p,T_1}) при двух различных температурах (T_2 и T_1):

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1}, \quad (2.35)$$

либо константы равновесия химической реакции при одной температуре (например, K_{p,T_2} при T_2), если известна величина ΔH° и значение константы равновесия при другой температуре (например, K_{p,T_1} при T_1):

$$K_{p,T_2} = K_{p,T_1} \exp \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right). \quad (2.36)$$

2. *Влияние давления.* Прологарифмировав и продифференцировав по $\ln P$ уравнение (2.12), получим

$$\frac{d \ln K_p}{d \ln P} = \frac{d \ln K_x}{d \ln P} + \Delta v. \quad (2.37)$$

Поскольку $K_p \neq f(P)$, $d \ln K_p / d \ln P = 0$ выражение (2.37) преобразуется в уравнение

$$\frac{d \ln K_x}{d \ln P} = -\Delta v, \quad (2.38)$$

анализ которого позволяет сделать следующие выводы.

Если $\Delta v < 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с уменьшением числа молей газообразных веществ (реакция (2.29),

$\Delta v = -2$), то из (2.38) для этой реакции $\frac{d \ln K_x}{d \ln P} > 0$. Это значит, что

с ростом общего давления в системе (при $T = \text{const}$) константа

равновесия $K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^{*2}}{x_{\text{N}_2}^* x_{\text{H}_2}^{*3}}$ возрастает, при этом увеличивается мо-

лярная доля продукта реакции – аммиака ($x_{\text{NH}_3}^*$), уменьшаются молярные доли исходных реагентов – азота и водорода ($x_{\text{N}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$), и равновесие смещается в сторону прямой реакции. Следовательно, равновесная степень превращения исходных веществ и равновесный выход продуктов реакции увеличится.

Если $\Delta v > 0$, т. е. реакция протекает в прямом направлении с увеличением числа молей газообразных веществ (реакция (2.30),

$\Delta v = 1$), то из (2.38) для этой реакции $\frac{d \ln K_x}{d \ln P} < 0$. Увеличение об-

щего давления в системе (при $T = \text{const}$) приведет к уменьшению

константы равновесия $K_x = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^* x_{\text{H}_2}^*}{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*}$, уменьшению молярных до-

лей продуктов реакции – ацетилен и водорода ($x_{\text{C}_2\text{H}_2}^*$ и $x_{\text{H}_2}^*$) – и увеличению молярной доли исходного реагента – этилена ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}^*$), т. е. равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Если $\Delta v = 0$, т. е. реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ (реакция (2.31)), то из (2.38) для нее

$\frac{d \ln K_x}{d \ln P} = 0$. Изменение общего давления в системе никак не ска-

жется на величине константы равновесия K_x данной реакции, следовательно, увеличение (или уменьшение) общего давления

в системе никак не будет сказываться на положении химического равновесия.

Используя принцип Ле Шателье – Брауна, можно заключить: на увеличение давления при $T = \text{const}$ система будет стремиться отреагировать уменьшением объема. Поскольку уменьшение объема системы будет происходить за счет уменьшения числа молей газообразных участников реакции, то с ростом давления в системе равновесие в ней будет смещаться в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема, т. е. реакции, для которой $\Delta v < 0$.

3. *Влияние инертных (газообразных) примесей.* Добавление инертных газообразных примесей в систему при $V, T = \text{const}$ приведет к увеличению общего давления, а парциальные давления участников реакции никак не изменятся, неизменными останутся как величина константы равновесия химической реакции K_p , так и положение химического равновесия.

Если же газообразную инертную (индифферентную) примесь добавлять в систему при $p, T = \text{const}$, то это приведет к уменьшению парциальных давлений всех участников химической реакции, что, по сути, равносильно уменьшению общего давления в системе. Иными словами, эффект разбавления системы инертными (индифферентными) примесями при $p, T = \text{const}$ равносильно эффекту уменьшения общего давления.

Для реакции (2.30) $\Delta v > 0$ и добавление инертных газообразных примесей при $p, T = \text{const}$, равносильное уменьшению общего давления, приведет к смещению равновесия реакции в сторону образования продуктов реакции, т. е. в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

В случае реакции, протекающей без изменения числа молей газообразных участников реакции ($\Delta v = 0$, реакция (2.31)), добавление в систему инертной газообразной примеси при $p, T = \text{const}$, как и изменение общего давления в системе, никак не влияет на положение химического равновесия.

Для реакции (2.29) $\Delta v < 0$ введение в систему газообразных инертных примесей при $p, T = \text{const}$, равносильное уменьшению общего давления, приведет к смещению равновесия реакции в сторону образования исходных реагентов. Интересно отметить, что в промышленности синтез аммиака по реакции (2.29) протекает при постепенном накоплении в системе газообразных инертных примесей (Ar, CO и др.), что равносильно уменьшению общего

давления и способствует смещению равновесия реакции в сторону исходных реагентов. Для устранения этого отрицательного эффекта колонны синтеза аммиака периодически «продувают», устраняя эти инертные примеси.

В случае жидкофазных реакций добавление в систему растворителя приводит к смещению равновесия в сторону реакции, протекающей с увеличением *общего числа частиц*; так, равновесие реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе



при уменьшении концентрации раствора смещается в сторону продуктов реакции – степень диссоциации кислоты увеличивается, вследствие чего общая концентрация частиц – молекул (CH_3COOH) и ионов (CH_3COO^- и H^+) – в растворе возрастает.

4. *Влияние концентраций (парциальных давлений) участников реакции.* При добавлении к системе какого-либо участника реакции равновесие в системе, согласно принципу Ле Шателье – Брауна, сместится в сторону реакции, ослабляющей это воздействие, т. е. увеличение концентраций исходных реагентов приведет к смещению равновесия в сторону образования продуктов реакции, а увеличение концентраций продуктов реакции – в сторону образования исходных реагентов.

Так, например, если в систему, в которой протекает реакция (2.29), добавлять исходные реагенты – газообразные азот ($\text{N}_{2,\text{газ}}$) или водород ($\text{H}_{2,\text{газ}}$) (при $V, T = \text{const}$), то равновесие этой реакции будет смещаться в сторону образования аммиака ($\text{NH}_{3,\text{газ}}$). Если в эту же систему при $V, T = \text{const}$ добавлять продукт реакции – $\text{NH}_{3,\text{газ}}$, то равновесие реакции будет смещаться в сторону образования $\text{N}_{2,\text{газ}}$ и $\text{H}_{2,\text{газ}}$.

Иногда равновесие реакции можно сместить в сторону образования продуктов, если эти продукты можно вывести из реакционной смеси. Так, например, если реакцию разложения карбоната кальция

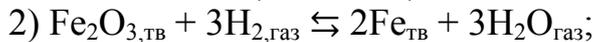


проводить в закрытом сосуде, то с течением времени реакция придет в состояние равновесия, в котором в системе будут находиться три вещества – твердые CaCO_3 и CaO и газообразный CO_2 (имеющий равновесное парциальное давление, соответствующее температуре, при которой проводится разложение карбоната кальция).

Если же реакцию (2.40) проводить в открытом сосуде (на воздухе), то в ходе протекания реакции ее газообразный продукт – CO_2 – будет постоянно удаляться из зоны реакции, вследствие чего эта реакция будет протекать практически до полного разложения $\text{CaCO}_{3,\text{тв}}$.

2.4. Примеры

Пример 1. Установить связь между K_p , K_C и K_x реакций:



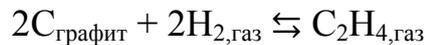
Решение

1) $\Delta\nu_{\text{газ}} = 1 \text{ моль} - 1,5 \text{ моль} = -0,5 \text{ моль}$; $K_p = K_C (RT)^{-0,5} = K_x P_{\text{общ}}^{-0,5}$;

2) $\Delta\nu_{\text{газ}} = 3 \text{ моль} - 3 \text{ моль} = 0 \text{ моль}$; $K_p = K_C = K_x$;

3) $\Delta\nu_{\text{газ}} = 4 \text{ моль} - 2 \text{ моль} = 2 \text{ моль}$; $K_p = K_C (RT)^2 = K_x P_{\text{общ}}^2$.

Пример 2. Для реакции



$K_p = 4,64 \cdot 10^{-7} \text{ (атм}^{-1}\text{)}$ при $T = 1000 \text{ К}$. Выразить K_p в паскалях и рассчитать K_C реакции при этой температуре.

Решение. $\Delta\nu_{\text{газ}} = 1 \text{ моль} - 2 \text{ моль} = -1 \text{ моль}$.

$$K_p \text{ (Па)} = K_p \text{ (атм)} \cdot (101\,325)^{\Delta\nu} = 4,58 \cdot 10^{-12} \text{ (Па)}^{-1}.$$

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}} = \frac{4,64 \cdot 10^{-7} \text{ (атм}^{-1}\text{)}}{((0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})^{-1} \cdot (1000 \text{ К})^{-1})} = 3,80 \cdot 10^{-5} \text{ (л / моль)}.$$

Пример 3. Определить термодинамическую возможность протекания реакции



при $T = 400 \text{ К}$ и стандартных условиях. Установить интервал температур, в котором прямая реакция является термодинамически возможной.

Решение. Выписываем из табл. П.1 значения стандартных теплот образования из простых веществ, стандартных молярных энтропий и стандартных молярных изобарных теплоемкостей участников реакции:

Вещество	$C_2H_{6,газ}$	$H_{2,газ}$	$C_2H_{4,газ}$
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	-84,67	0,00	52,30
S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	229,49	130,52	219,45
$c_{p,298}^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	52,64	28,83	43,56

При помощи уравнений (1.19), (1.59) и (1.26) рассчитываем значения соответственно ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (1 \cdot \Delta H_{f,298,H_2,газ}^\circ + 1 \cdot \Delta H_{f,298,C_2H_4,газ}^\circ) - 1 \cdot \Delta H_{f,298,C_2H_6,газ}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (52,30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) + (1 \text{ моль} \cdot (0,00 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}))) - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot (-84,67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 136\,970 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= (1 \cdot S_{298,H_2,газ}^\circ + 1 \cdot S_{298,C_2H_4,газ}^\circ) - 1 \cdot S_{298,C_2H_6,газ}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 130,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 219,45 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot 229,49 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 120,48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^\circ &= (1 \cdot c_{p,298,H_2,газ}^\circ + 1 \cdot c_{p,298,C_2H_4,газ}^\circ) - 1 \cdot c_{p,298,C_2H_6,газ}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 28,83 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 1 \text{ моль} \cdot 43,56 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &- 1 \text{ моль} \cdot 52,64 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 19,75 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

При помощи формул (1.25) и (1.62) находим значения соответственно ΔH_{400}° и ΔS_{400}° данной реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{400}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298) = 136\,970 \text{ Дж} + \\ &+ 19,75 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot (400 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 138\,984,5 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{400}^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298} = 120,48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 19,75 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{400 \text{ К}}{298 \text{ К}} \right) = 126,29 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

При помощи выражения (2.18) определяем значение ΔG_{400}° :

$$\Delta G_{400}^{\circ} = \Delta H_{400}^{\circ} - T\Delta S_{400}^{\circ} = 136\,984,5 \text{ Дж} - 400 \text{ К} \cdot (126,29 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) = 88\,468 \text{ Дж}.$$

$\Delta G_{400}^{\circ} > 0$, поэтому при температуре 400 К и стандартных условиях ($p_{0,i} = 1 \text{ атм}$) протекание данной реакции в прямом направлении термодинамически невозможно. Более того, поскольку $\Delta G_{400}^{\circ} > 50 \text{ кДж}$, то при $T = 400 \text{ К}$ эта реакция в прямом направлении протекать не может не только при стандартных условиях, но и при любых сочетаниях начальных парциальных давлений участников реакции ($p_{0,i}$).

Определим интервал температур, в котором протекание данной реакции в прямом направлении будет термодинамически возможным ($\Delta G_T^{\circ} < 50 \text{ кДж}$), приняв, что $\Delta H_T^{\circ} \neq f(T)$, $\Delta S_T^{\circ} \neq f(T)$.

В этом случае ΔG_T° рассчитывают по формуле (2.17)

$$\Delta G_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ},$$

подставив в которую значения $\Delta G_T^{\circ} < 50 \text{ кДж}$, ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и выразив из нее температуру T , получим

$$T > \frac{\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_T^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{136\,970 \text{ Дж} - 50\,000 \text{ Дж}}{120,48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} > 721,9 \text{ К}.$$

Таким образом, при $T > 721,9 \text{ К}$ данная реакция является термодинамически возможной.

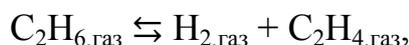
Определим интервал температур, в котором протекание данной реакции в прямом направлении будет термодинамически возможным при любом сочетании начальных парциальных давлений участников реакции ($\Delta G_T^{\circ} < -50 \text{ кДж}$).

Подставив в уравнение (2.17) значения $\Delta G_T^{\circ} < -50 \text{ кДж}$, ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и выразив из нее температуру T , получим

$$T > \frac{\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta G_T^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{136\,970 \text{ Дж} - (-50\,000 \text{ Дж})}{120,48 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} > 1551,9 \text{ К}.$$

Таким образом, при $T > 1551,9 \text{ К}$ данная реакция может протекать в прямом направлении при любом сочетании начальных парциальных давлений участников реакции, а в интервале температур $721,9 \text{ К} < T < 1551,9 \text{ К}$, в зависимости от соотношения $p_{0,i}$ термодинамически возможной будет как прямая, так и обратная реакция.

Пример 4. Определить термодинамическую возможность протекания в прямом направлении при $T = 800$ К реакции



если $p_{0,\text{C}_2\text{H}_6} = 0,70$ атм, $p_{0,\text{H}_2} = 0,01$ атм и $p_{0,\text{C}_2\text{H}_4} = 0,01$ атм.

Решение. Значения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ исследуемой реакции были рассчитаны в примере 3 (с. 54). Используя их, рассчитаем величины ΔH_{800}° , ΔS_{800}° и ΔG_{800}° данной реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{800}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ (T - 298) = 136\,970 \text{ Дж} + \\ &+ 19,75 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (800 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 146\,884,5 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{800}^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \Delta c_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298} = 120,48 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} + \\ &+ 19,75 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{800 \text{ К}}{298 \text{ К}} \right) = 139,48 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{800}^\circ &= \Delta H_{800}^\circ - T \Delta S_{800}^\circ = 146\,884,5 \text{ Дж} - \\ &- 800 \text{ К} \cdot (139,48 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}) = 34\,897,7 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{800}^\circ > 0$, то при температуре 400 К и стандартных условиях ($p_{0,i} = 1$ атм) протекание данной реакции в прямом направлении термодинамически невозможно. Используя формулу (2.22), найдем величину ΔG_{800}

$$\begin{aligned} \Delta G_{800} &= \Delta G_T^\circ + RT \ln \prod_i p_{0,i}^{v_i} = 34\,897,7 \text{ Дж} + \\ &+ 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 800 \text{ К} \cdot \ln \frac{0,01 \cdot 0,1}{0,7} = -8\,674,8 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta G_{800} < 0$, то при заданных начальных условиях и температуре 800 К прямая реакция является термодинамически возможной.

Пример 5. Используя различные способы, рассчитать стандартное изменение Гиббса химической реакции



при $T = 1000$ К. Сравнить полученные результаты.

Решение. Выпишем из табл. П.1 значения стандартных энергий Гиббса образования химических соединений из простых веществ $\Delta G_{f,298}^\circ$ для участников химической реакции.

Вещество	CaCO _{3,ТВ}	CaO _{ТВ}	CO _{2,газ}
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль ⁻¹	-1128,35	-603,46	-394,37

Используя уравнение (2.15), рассчитаем величину ΔG_{298}° :

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= (1 \cdot \Delta G_{f,298, \text{CaO}_{\text{ТВ}}}^{\circ} + 1 \cdot \Delta G_{f,298, \text{CO}_{2, \text{газ}}}^{\circ}) - (1 \cdot \Delta G_{f,298, \text{CaCO}_{3, \text{ТВ}}}^{\circ}) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-603,46) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + \\ &\quad + 1 \text{ моль} \cdot (-394,37 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) - \\ &\quad - (1 \text{ моль} \cdot (-1128,35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})) = 130,52 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Эту же величину можно рассчитать по формуле (2.14), воспользовавшись рассчитанными в примерах 4 (с. 21) и 8 (с. 26) значениями ΔH_{298}° и ΔS_{298}° исследуемой реакции

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} = 178\,230 \text{ Дж} - \\ &\quad - 298 \text{ К} \cdot (160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) = 130,54 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Как видно, значения ΔG_{298}° , рассчитанные по уравнениям (2.14) и (2.15), практически совпадают.

Пренебрегая зависимостью $\Delta G_T^{\circ} = f(T)$ для исследуемой реакции, величину ΔG_{1000}° можно найти по формуле (2.16)

$$\Delta G_{1000}^{\circ} \approx \Delta G_{298}^{\circ} = 130,54 \text{ кДж}.$$

Учтя зависимость $\Delta G_T^{\circ} = f(T)$ и пренебрегая зависимостями $\Delta H_T^{\circ} = f(T)$ и $\Delta S_T^{\circ} = f(T)$, найдем ΔG_{1000}° реакции по уравнению (2.17):

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - 1000 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} = 178\,230 \text{ Дж} - \\ &\quad - 1000 \text{ К} \cdot (160,02 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) = 18,21 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Рассчитаем величину ΔG_{1000}° при помощи соотношения (2.18) по способам 3–5 (см. с. 40), используя рассчитанные в примерах 4 (с. 21–22) и 8 (с. 26) значения ΔH_{1000}° и ΔS_{1000}° исследуемой реакции:

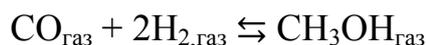
$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{1000}^{\circ} - 1000 \cdot \Delta S_{1000}^{\circ} = 175\,200 \text{ Дж} - \\ &\quad - 1000 \text{ К} \cdot (154,80 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) = 20,40 \text{ кДж (способ 3)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{1000}^{\circ} - 1000 \cdot \Delta S_{1000}^{\circ} = 169\,330 \text{ Дж} - \\ &\quad - 1000 \text{ К} \cdot (144,67 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) = 24,66 \text{ кДж (способ 4)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^{\circ} &= \Delta H_{1000}^{\circ} - 1000 \cdot \Delta S_{1000}^{\circ} = 169\,330 \text{ Дж} - \\ &\quad - 1000 \text{ К} \cdot (146,49 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) = 22,84 \text{ кДж (способ 5)}. \end{aligned}$$

Как видно, значение ΔG_{1000}° , определенное без учета зависимости $\Delta G_T^\circ = f(T)$ (способ 1, формула (2.16)), в несколько раз отличается от правильного значения (способ 5), величина ΔG_{1000}° , рассчитанная по способу 2 (уравнение 2.17), на 4,63 кДж (20,3%) меньше; значения ΔG_{1000}° , вычисленные при помощи соотношения (2.18) с использованием стандартных молярных изобарных теплоемкостей (способ 3) и средних изобарных теплоемкостей (способ 4) участников реакции, отличаются от величины ΔG_{1000}° , определенной с учетом зависимости $c_p^\circ = f(T)$ в явном виде, соответственно на 2,44 к Дж (10,7%) и 1,82 кДж (7,97%). Таким образом, оценить величину ΔG_T° химической реакции позволяет способ 2, а численное значение ΔG_T° , применимое в дальнейшем для расчета K_p и ΔG_T химической реакции, вполне можно находить по способу 3 (полагая, что изменение теплоемкости в ходе реакции не зависит от температуры $\Delta c_p^\circ \neq f(T) = \Delta c_{p,298}^\circ$).

Пример 6. Для реакции



значения константы равновесия (K_p) составляют 1,95 и $1,16 \cdot 10^{-4}$ (атм⁻²) при температурах $T_1 = 400$ и $T_2 = 600$ К соответственно. Рассчитать тепловой эффект химической реакции, а также величину ее K_p при $T_3 = 500$ К.

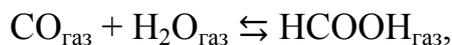
Решение. Используя уравнение (2.35), получим:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \frac{RT_1 T_2 \ln \left(\frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} \right)}{T_2 - T_1} = \\ &= \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 400 \text{ К} \cdot 600 \text{ К} \cdot \ln \left(\frac{1,16 \cdot 10^{-4}}{1,95} \right)}{600 - 400} = -97,38 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Из выражения (2.36) рассчитаем K_p при температуре 500 К:

$$\begin{aligned} K_{p,T_2} &= K_{p,T_1} \exp \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} \right) = \\ &= 1,95 \text{ атм}^{-2} \cdot \exp \left(\frac{-97380 \text{ Дж}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}} \frac{500 \text{ К} - 400 \text{ К}}{400 \text{ К} \cdot 500 \text{ К}} \right) = 5,58 \cdot 10^{-3} \text{ (атм}^{-2}\text{)}. \end{aligned}$$

Пример 7. Определить равновесный выход НСООН и равновесные степени превращения СО и Н₂О в химической реакции



если начальные парциальные давления участников реакции составляют: $p_{0,\text{СО}} = 0,55$ атм, $p_{0,\text{Н}_2\text{О}} = 0,45$ атм, $p_{0,\text{НСООН}} = 0,00$ атм, а $K_p = 10,2$ (атм⁻¹).

Решение. Начальные давления реагентов ($p_{0,i}$) заданы в условии задачи. Обозначим равновесные давления участников реакции как p_i ($p_{\text{СО}}$, $p_{\text{Н}_2\text{О}}$ и $p_{\text{НСООН}}$), а изменения их парциальных давлений к моменту установления в системе равновесия – как Δp_i (расход исходных реагентов – $\Delta p_{\text{СО}}$ и $\Delta p_{\text{Н}_2\text{О}}$, а приход продукта реакции – $\Delta p_{\text{НСООН}}$).

Из уравнения химической реакции следует, что приход продукта реакции (НСООН) равен расходу каждого из исходных реагентов (СО или Н₂О), т. е. $\Delta p_{\text{НСООН}} = \Delta p_{\text{СО}} = \Delta p_{\text{Н}_2\text{О}}$. Поскольку продукт реакции до начала реакции в смеси отсутствовал (по условию $p_{\text{НСООН}} = 0,0$ атм), то его приход совпадает с его равновесным парциальным давлением: $\Delta p_{\text{НСООН}} = p_{\text{НСООН}}$. Таким образом, $\Delta p_{\text{СО}} = \Delta p_{\text{Н}_2\text{О}} = p_{\text{НСООН}}$.

Устанавливаем равновесные давления участников реакции. Равновесное давление исходного реагента, очевидно, представляет собой разность между его начальным содержанием в реакционной смеси и расходом к моменту установления в системе химического равновесия. Поэтому

$$p_{\text{СО}} = p_{0,\text{СО}} - \Delta p_{\text{СО}} = p_{0,\text{СО}} - p_{\text{НСООН}} = 0,6 - p_{\text{НСООН}};$$

$$p_{\text{Н}_2\text{О}} = p_{0,\text{Н}_2\text{О}} - \Delta p_{\text{Н}_2\text{О}} = p_{0,\text{Н}_2\text{О}} - p_{\text{НСООН}} = 0,4 - p_{\text{НСООН}}.$$

Учитывая выражения, полученные для равновесных парциальных давлений участников реакции, составляем таблицу.

Участники реакции	Давление, атм		
	$p_{0,i}$	Δp_i	p_i
СО	0,55	$p_{\text{НСООН}}$	$0,55 - p_{\text{НСООН}}$
Н ₂ О	0,45	$p_{\text{НСООН}}$	$0,45 - p_{\text{НСООН}}$
НСООН	0,0	$p_{\text{НСООН}}$	$p_{\text{НСООН}}$

Записываем уравнение для константы равновесия химической реакции и определяем $p_{\text{НСООН}}$:

$$K_p = \frac{p_{\text{НСООН}}}{p_{\text{СО}} p_{\text{Н}_2\text{О}}};$$

$$10,2 = \frac{p_{\text{НСООН}}}{(0,55 - p_{\text{НСООН}})(0,45 - p_{\text{НСООН}})},$$

откуда $p_{\text{НСООН}} = 0,317$ атм.

Таким образом, равновесное парциальное давление НСООН составляет $p_{\text{НСООН}} = 0,317$ атм, равновесные давления СО и Н₂О равны соответственно: $p_{\text{СО}} = 0,550$ атм – $0,317$ атм = $0,233$ атм и $p_{\text{Н}_2\text{О}} = 0,450$ атм – $0,317$ атм = $0,133$ атм.

Делаем проверку:

$$K_p = \frac{p_{\text{НСООН}}}{p_{\text{СО}} p_{\text{Н}_2\text{О}}} = \frac{0,317}{0,233 \cdot 0,133} = 10,2,$$

что согласуется с условием задачи. Таким образом, расчеты проделаны верно.

Определяем равновесный выход НСООН, используя соотношение (2.28). Общее равновесное давление смеси составляет

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{СО}} + p_{\text{Н}_2\text{О}} + p_{\text{НСООН}} = \\ = 0,233 \text{ атм} + 0,133 \text{ атм} + 0,317 \text{ атм} = 0,683 \text{ атм};$$

$$x_{\text{НСООН}} = \frac{p_{\text{НСООН}}}{p_{\text{общ}}} 100\% = \frac{0,317 \text{ атм}}{0,683 \text{ атм}} 100\% = 46,4\%.$$

Рассчитываем равновесные степени превращения СО и Н₂О, используя формулу (2.26):

$$\alpha_{\text{СО}} = \frac{\Delta p_{\text{СО}}}{p_{0,\text{СО}}} 100\% = \frac{0,317 \text{ атм}}{0,55 \text{ атм}} 100\% = 57,6\%;$$

$$\alpha_{\text{Н}_2\text{О}} = \frac{\Delta p_{\text{Н}_2\text{О}}}{p_{0,\text{Н}_2\text{О}}} 100\% = \frac{0,317 \text{ атм}}{0,45 \text{ атм}} 100\% = 70,4\%.$$

Пример 8. Константа равновесия химической реакции



при температуре 673 К равна $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ (атм⁻²). Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N₂ и H₂, чтобы 10% N₂ превратилось в NH₃? Газы считать идеальными.

Решение. Пусть прореагировало α молей N_2 . Тогда

Участники реакции	N_2	H_2	NH_3
Исходное количество молей	1	1	0
Равновесное количество молей	$1 - \alpha$	$1 - 3\alpha$	2α
Равновесная молярная доля	$\frac{1 - \alpha}{2 - 2\alpha}$	$\frac{1 - 3\alpha}{2 - 2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2 - 2\alpha}$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^{*2}}{x_{N_2}^* x_{H_2}^{*3}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{2-2\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{2-2\alpha} \cdot \left(\frac{1-3\alpha}{2-2\alpha}\right)^3} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3}.$$

$$K_p = K_x P^{-2} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3 P^{-2}}.$$

По условию $\alpha = 0,1$ (10%). Подставляя это значение, а также величину K_p в формулу, выразим отсюда P и получим

$$P = \frac{2\alpha(2-2\alpha)}{\sqrt{K_p(1-\alpha)(1-3\alpha)^3}} = \frac{2 \cdot 0,1 \cdot (2 - 2 \cdot 0,1)}{\sqrt{1,64 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - 0,1)(1 - 0,3)^3}} = 50,6 \text{ атм.}$$

Пример 9. Величина константы равновесия реакции



равна $K_p = 2,8$ (атм). Под каким общим давлением необходимо взять эквимольную смесь PCl_3 и Cl_2 , чтобы давление PCl_5 в состоянии равновесия было равно 0,3 атм.

Решение. Выражение для константы равновесия K_x этой реакции имеет вид

$$K_p = \frac{p_{PCl_3}^* p_{Cl_2}^*}{p_{PCl_5}^*}.$$

Пусть $p_{PCl_3}^* = p_{Cl_2}^* = a$. Тогда, подставляя эти значения в выражение для K_p и выражая отсюда a , получим

$$a = \sqrt{K_p \cdot p_{PCl_5}^*} = \sqrt{2,8 \text{ атм} \cdot 0,3 \text{ атм}} = 0,9165 \text{ атм.}$$

Заполним таблицу, учтя, что $p_{0,PCl_5} = 0$, а $\Delta p_i = p_{PCl_5}^* = 0,3$ атм.

Участники реакции	Давление, атм		
	$p_{0,i}$	Δp_i	p_i^*
PCl_5	0	0,3	0,3
PCl_3	x	0,3	0,9165
Cl_2	x	0,3	0,9165

Из условия материального баланса получаем, что $x = 1,2165$ атм. Тогда

$$P_{0,\text{общ}} = p_{0,\text{PCl}_5} + p_{0,\text{PCl}_3} + p_{0,\text{Cl}_2} = 2,433 \text{ атм.}$$

Пример 10. При 1100 К общее равновесное давление идеальных газов, взаимодействующих по уравнению



равно 3 атм. Используя необходимые справочные данные, рассчитать K_p , K_x и равновесную степень диссоциации CH_4 .

Решение. Выпишем из табл. П.1 значения стандартных теплот образования из простых веществ, стандартных молярных энтропий и стандартных молярных изобарных теплоемкостей участников реакции.

Вещество	$\text{CH}_{4,\text{газ}}$	$\text{C}_{\text{графит}}$	$\text{H}_{2,\text{газ}}$
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	74,85	0,0	0,0
S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	186,27	5,74	130,52
$c_{p,298}^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	35,71	8,54	28,83

При помощи уравнений (1.19), (1.59) и (1.26) рассчитываем значения соответственно ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и $\Delta c_{p,298}^\circ$ исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{C}_{\text{графит}}}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{f,298,\text{H}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{CH}_{4,\text{газ}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 0,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} + 2 \text{ моль} \cdot 0,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot (74,85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -74\,850 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= (1 \cdot S_{298,\text{C}_{\text{графит}}}^\circ + 2 \cdot S_{298,\text{H}_{2,\text{газ}}}^\circ) - 1 \cdot S_{298,\text{CH}_{4,\text{газ}}}^\circ = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 5,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &\quad + 2 \text{ моль} \cdot 130,52 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 186,27 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 80,51 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_{p,298}^{\circ} &= (1 \cdot c_{p,298,C_{\text{графит}}}^{\circ} + 2 \cdot c_{p,298,H_{2,газ}}^{\circ}) - 1 \cdot c_{p,298,CH_{4,газ}}^{\circ} = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 8,54 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} + 1 \text{ моль} \cdot 28,83 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) - \\ &\quad - 1 \text{ моль} \cdot 35,71 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 30,49 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Применяя формулы (1.25) и (1.62), находим значения соответственно ΔH_{1100}° и ΔS_{1100}° исследуемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1100}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} (T - 298) = 74\,850 \text{ Дж} + \\ &+ (30,49 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot (1100 \text{ К} - 298 \text{ К}) = 99\,303 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{1100}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta c_{p,298}^{\circ} \ln \frac{T}{298} = 80,51 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} + \\ &+ 30,49 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \ln \left(\frac{1000 \text{ К}}{298 \text{ К}} \right) = 120,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Далее, используя выражение (2.18), вычисляем ΔG_{1100}° этой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1100}^{\circ} &= \Delta H_{1100}^{\circ} - 1100 \cdot \Delta S_{1100}^{\circ} = 99\,303 \text{ Дж} - \\ &- 1100 \text{ К} \cdot 120,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} = -33\,027 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

По уравнению (2.13) находим величину $K_{p,1100}$:

$$\ln K_{p,1100} = -\frac{\Delta G_{1100}^{\circ}}{R \cdot 1000} = -\frac{33\,027 \text{ Дж}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 1000 \text{ К}} = -3,61;$$

$$K_{p,1100} = 37,0 \text{ (атм)}.$$

Используя соотношение (2.12), найдем величину K_x

$$K_x = \frac{K_p}{P_{\text{общ}}} = \frac{37,0 \text{ атм}}{3 \text{ атм}} = 12,3.$$

Пусть был взят 1 моль CH_4 , а прореагировало α молей CH_4 .

Участники реакции	$CH_{4,газ}$	$H_{2,газ}$
Исходное количество молей	1	0
Изменение количества молей	α	2α
Равновесное количество молей	$1 - \alpha$	2α
Равновесная молярная доля	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$

Тогда

$$K_x = \frac{x_{\text{H}_2}^{*2}}{x_{\text{CH}_4}^*} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2},$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_x}{4 + K_x}} = 0,864 \text{ или } 86,4\%.$$

2.5. Задачи

1. Для реакции



$K_p = 93,0$ (атм) при $T = 1200$ К. При помощи уравнения изотермы химической реакции рассчитать изменение энергии Гиббса реакции и сделать заключение о направлении ее самопроизвольного протекания при этой температуре, если начальные парциальные давления участников реакции равны: $p_{0,\text{CH}_4} = 0,4$ атм, $p_{0,\text{H}_2} = 0,6$ атм.

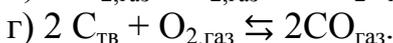
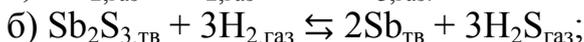
Установить, как следует изменить парциальные давления участников реакции, чтобы термодинамически возможным стало самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении.

2. Оценить термодинамическую возможность протекания реакции



при $T = 400$ К и стандартных условиях. Рассчитать K_p реакции при этой температуре.

3. Установить связь между K_p , K_C и K_x реакций:

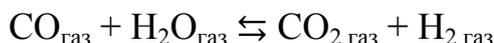


4. Для реакции



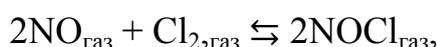
$K_p = 9,35$ (атм²) при $T = 500$ К. Выразить K_p в паскалях и рассчитать K_C реакции при $T = 500$ К.

5. Константа равновесия K_p химической реакции



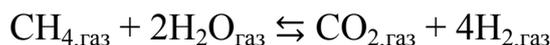
при температуре 298 К равна $1 \cdot 10^5$, а при 600 К – 4,17. Рассчитать величину теплового эффекта этой реакции и определить значение константы равновесия K_p при температуре 1200 К.

6. Определить равновесный выход NOCl и равновесные степени превращения NO и Cl₂ в химической реакции



если начальные парциальные давления реагентов составляют: $p_{0,\text{NO}} = 0,4$ атм, $p_{0,\text{Cl}_2} = 0,6$ атм, $p_{0,\text{NOCl}} = 0,0$ атм, а $K_p = 0,2$ (атм⁻¹).

7. Как изменится равновесный выход водорода в реакции



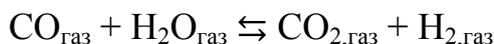
при повышении общего давления в системе (при $T = \text{const}$)? Участников реакции считать идеальными газами.

8. Уравнение газофазной реакции имеет вид



$T = 1000$ К. До начала реакции концентрации веществ были равны $C_{0,\text{A}} = 0,02$ моль · л⁻¹, $C_{0,\text{B}} = 0,01$ моль · л⁻¹. В состоянии равновесия общее давление в системе составило 10 атм, а равновесная концентрация вещества С – 0,001 моль · л⁻¹. Рассчитать K_p , K_C и K_x реакции.

9. В каком направлении идет реакция



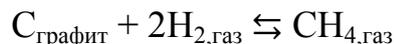
при температуре 1000 К и общем начальном давлении 1 атм, если начальный состав смеси составлял: CO – 10 мол. %, H₂O – 25 мол. %, CO₂ – 3 мол. %, H₂ – 10 мол. %, N₂ – 52 мол. %?

10. Для реакции



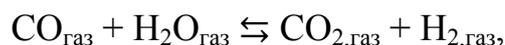
при $T = 500$ К $K_p = 0,128 \cdot 10^{-5}$ (Па⁻¹). Определить равновесную степень превращения этилена, если для проведения реакции было взято 2 моля C₂H₄ и 1 моль HCl, а общее давление в системе в момент равновесия составило $10,13 \cdot 10^5$ Па.

11. При температуре 600 К для гетерогенной реакции



$K_p = 1,53 \cdot 10^{-5}$ (Па⁻¹). Определить равновесный выход метана, если общее давление в равновесной смеси равно $10,13 \cdot 10^5$ Па. Как будет изменяться равновесный выход метана: а) с ростом температуры; б) при повышении давления; в) при добавлении в систему инертного газа (при постоянном общем давлении)?

12. Для газовой реакции



протекающей при температуре 800 К, $K_p = 4,12$. Определить равновесный состав газовой смеси, если до начала реакции в реакционный сосуд были введены все четыре газа в соотношении $CO:H_2O:CO_2:H_2 = 1,8:1,2:1,0:1,0$ при общем исходном давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

13. Используя уравнения зависимости константы равновесия от температуры для реакций

$$2Cl_{2,\text{газ}} + 2H_2O_{\text{газ}} = 4HCl_{\text{газ}} + O_{2,\text{газ}} \left(K_p(\text{атм}) = 6,69 - \frac{5990}{T} \right)$$

и

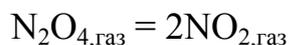
$$CO_{\text{газ}} + Cl_{2,\text{газ}} = COCl_{2,\text{газ}} \left(K_p(\text{атм}) = -6,89 + \frac{5880}{T} \right),$$

найти уравнение для расчета константы равновесия реакции:



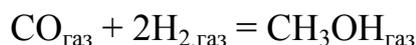
Рассчитать ΔH_T° и ΔS_T° этой реакции при температуре 500 К и сравнить полученные значения с рассчитанными по справочным термодинамическим данным.

14. Для реакции



константа равновесия K_p при 700 К составляет 7,1 (атм). Рассчитать значение K_p , выраженное в паскалях, а также значения K_C и K_x , если общее давление реакционной смеси составляет 2 атм.

15. Для реакции



константа равновесия (выраженная в атмосферах) составляет 2,1 (400 К) и $5,1 \cdot 10^{-6}$ (700 К). По уравнению изобары Вант-Гоффа

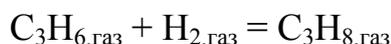
определить значение теплового эффекта химической реакции в интервале температур 400–700 К. С использованием уравнения Кирхгоффа рассчитать ΔH_{550}° (считать теплоемкости участников реакции не зависящими от температуры и равными $C_{p,298}^{\circ}$). Сравнить полученные значения.

16. Под общим давлением 2 атм по уравнению



NO_2 распадается на 15%. Определить K_p и K_x .

17. Рассчитать равновесный выход продукта реакции ($x_{\text{C}_3\text{H}_8}^*$), а также равновесную степень превращения исходного реагента ($\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6}^*$), если реакция



протекает при 1000 К, начальные давления исходных реагентов C_3H_6 и H_2 составляют 1,2 атм и 0,2 атм соответственно, а начальное давление продукта реакции (C_3H_8) равно 0. Как повлияет на равновесный выход продукта: а) повышение температуры; б) повышение давления; в) введение в систему газообразных инертных примесей (при постоянном общем давлении)?

18. На основании справочных термодинамических данных рассчитать константу равновесия K_p химической реакции при температуре T .

Вариант	Уравнение реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$	$T, \text{ К}$
1	$\text{C}_2\text{H}_{6,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{газ}} + \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}}$	1050
2	$\text{C}_3\text{H}_{8,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} + \text{CH}_{4,\text{газ}}$	650
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4,\text{газ} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	450
4	$\text{CHCl}_{3,\text{газ}} + \text{Cl}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CCl}_{4,\text{газ}} + \text{HCl}_{\text{газ}}$	1900
5	$\text{C}_2\text{H}_{4,\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{\text{газ}}$	450
6	$\text{N}_2\text{O}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2,\text{газ}}$	320
7	$\text{CH}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}}$	1050
8	$2\text{NO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4,\text{газ}}$	400
9	$\text{MgCl}_{2,\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{MgO}_{\text{тв}} + 2\text{HCl}_{\text{газ}}$	600
10	$\text{C}_{\text{графит}} + \text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{\text{газ}}$	890

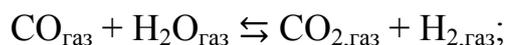
По уравнению изотермы химической реакции вычислить изменение энергии Гиббса данной реакции при температуре T , если начальные парциальные давления газообразных участников реакции А, В, С и D равны соответственно $p_{0,A}$, $p_{0,B}$, $p_{0,C}$, $p_{0,D}$ (атм). Сделать вывод о направлении протекания реакции.

Вариант	Начальное давление $p_{0,i}$, атм			
	$p_{0,A}$	$p_{0,B}$	$p_{0,C}$	$p_{0,D}$
1	0,5	–	1,1	0,7
2	0,7	–	0,3	0,4
3	0,5	–	0,3	0,7
4	0,9	1,1	0,7	0,8
5	0,7	0,5	0,8	–
6	0,6	–	0,7	–
7	0,5	–	1,0	–
8	0,5	–	0,5	–
9	–	0,8	–	0,4
10	–	1,0	0,5	–

Определить равновесный выход продукта реакции С и величину равновесной степени превращения вещества А, если начальные парциальные давления исходных реагентов А и В равны соответственно $p_{0,A}$ и $p_{0,B}$, а начальные парциальные давления продуктов реакции С и D равны нулю.

Указать, как влияет на величину равновесного выхода продукта реакции – вещества С: а) увеличение общего давления; б) повышение температуры; в) введение в систему газообразных инертных примесей (при постоянном общем давлении); г) увеличение парциального давления исходного реагента А (при $V = \text{const}$).

19. Парциальные давления CO_2 , H_2 , CO и H_2O в состоянии равновесия соответственно равны 0,35, 0,15, 0,25 и 0,25 атм. Определить: а) константу равновесия реакции



б) число молей водорода, находящегося в равновесии с 3 молями CO , 3 молями H_2O и 2 молями CO_2 .

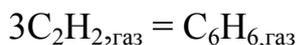
20. Гетерогенная реакция протекает при температуре T .

Реакция	T , К
$\text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{ТВ}} + 3\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{\text{ТВ}} + 3\text{CO}_{2,\text{газ}}$	1300
$\text{MgCO}_{3,\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{MgO}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{2,\text{газ}}$	950
$\text{Al}_2\text{O}_{3,\text{ТВ}} + 3\text{SO}_{3,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3,\text{ТВ}}$	1050
$\text{PbS}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Pb}_{\text{ТВ}} + \text{COS}_{\text{газ}}$	1130
$\text{SnO}_{2,\text{ТВ}} + 2\text{CO}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Sn}_{\text{ТВ}} + 2\text{CO}_{2,\text{газ}}$	900
$\text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{CaO}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	850

$\text{SiO}_{2,\text{ТВ}} + 4\text{HF}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{SiF}_{4,\text{газ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$	950
$2\text{FeS}_{2,\text{ТВ}} + 5,5\text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{ТВ}} + 4\text{SO}_{2,\text{газ}}$	2500
$\text{CaC}_{2,\text{ТВ}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_{2,\text{ТВ}} + \text{C}_2\text{H}_2,\text{газ}$	750
$\text{PbCO}_{3,\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{PbO}_{\text{ТВ}} (\text{желтый}) + \text{CO}_{2,\text{газ}}$	550

Необходимо: 1) при помощи справочных данных определить стандартное изменение энергии Гиббса для данной реакции при температуре T (ΔG_T°). При расчетах принять, что теплоемкости участников реакции не зависят от температуры и по величине равны стандартным молярным изобарным теплоемкостям $c_{p,298}^\circ$; 2) записать выражение для константы равновесия K_p этой реакции; 3) на основании термодинамических данных (ΔG_T°) вычислить значения констант равновесия K_p и K_C этой реакции при температуре T .

21. Для реакции



константа равновесия K_p при 800 К составляет $4,6 \cdot 10^{20}$ (атм⁻²). Рассчитать значение K_p , выраженное в паскалях, а также значения K_C и K_x , если общее давление реакционной смеси составляет 2 атм.

22. Записать выражение K_p реакции, указать, является реакция гомогенной или гетерогенной.

№	Химическая реакция
1	$\text{N}_{2,\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3,\text{газ}}$
2	$\text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_{\text{газ}}$
3	$\text{N}_2\text{O}_{4,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2,\text{газ}}$
4	$\text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2,\text{газ}} + \text{H}_{2,\text{газ}}$
5	$\text{C}_6\text{H}_{6,\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12,\text{газ}}$
6	$\text{CO}_{\text{газ}} + 2\text{H}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}$
7	$\text{CH}_{4,\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{газ}} + 3\text{H}_{2,\text{газ}}$
8	$\text{CaO}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3,\text{ТВ}}$
9	$2\text{CO}_{\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2,\text{газ}}$
10	$2\text{H}_{2,\text{газ}} + \text{O}_{2,\text{газ}} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$

По известным значениям K_p (атм) этой реакции при различных температурах построить график зависимости $\ln K_p = f(1/T)$ и определить графически тепловой эффект реакции в данном интервале температур.

№	Температура, К				Константа равновесия K_p (атм)			
	T_1	T_2	T_3	T_4	K_{p,T_1}	K_{p,T_2}	K_{p,T_3}	K_{p,T_4}
1	350	400	450	500	$2,28 \cdot 10^3$	385	1,51	0,107

2	350	450	550	650	$5,69 \cdot 10^{-4}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$5,41 \cdot 10^{-6}$
3	400	500	600	700	48,6	$1,43 \cdot 10^3$	$1,30 \cdot 10^4$	$6,13 \cdot 10^4$
4	700	800	900	1000	9,31	4,16	2,26	1,41
5	400	500	600	700	$3,16 \cdot 10^8$	559	$6,37 \cdot 10^{-2}$	$8,12 \cdot 10^{-5}$
6	400	500	600	700	1,95	$6,09 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$6,40 \cdot 10^{-6}$
7	700	800	900	1000	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-2}$	1,89	44,5
8	800	900	1000	1100	$2,29 \cdot 10^3$	121	11,6	1,72
9	900	1200	1500	1800	$9,71 \cdot 10^{23}$	$7,50 \cdot 10^{15}$	$1,13 \cdot 10^{11}$	$7,75 \cdot 10^{-7}$
10	700	1000	1300	1600	$1,50 \cdot 10^{31}$	$1,37 \cdot 10^{20}$	$1,34 \cdot 10^{14}$	$2,80 \cdot 10^{10}$

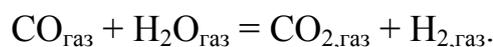
Установить, как влияет на величину равновесного выхода продуктов реакции понижение температуры. Ответ обосновать, используя принцип Ле Шателье.

23. При 303 К K_p реакции



равна $2,9 \cdot 10^{-2}$ (атм). Вычислить степень диссоциации SO_2Cl_2 при 303 К и общем давлении 0,8 атм.

24. В газовой смеси, состоящей из 2 молей CO, 2 молей H_2 , 0,5 моля H_2O и 0,5 моля CO_2 протекает реакция



Число молей CO в состоянии равновесия равно 0,6. Найти константу равновесия реакции K_x .

3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Основные понятия и определения. Правило фаз Гиббса

Гомогенными называют системы, состоящие из одной фазы, а *гетерогенными* – из двух и более фаз. Под *фазой* понимают совокупность гомогенных (однородных) частей системы, имеющих одинаковый состав, химические и физические свойства и отделенных от других частей системы *поверхностью раздела*.

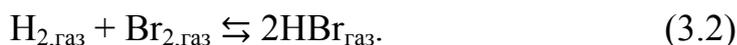
Равновесие в гетерогенной системе, состоящей из нескольких фаз, называют *гетерогенным*, или *фазовым*. *Составляющие систему вещества (компоненты)* – это все те химические вещества, которые входят в состав системы, могут быть выделены из нее и существовать вне системы длительное время*. В зависимости от числа составляющих систему веществ различают одно-, двух-, трех- и многокомпонентные системы. Под *независимыми компонентами* понимают вещества, число которых необходимо и достаточно для образования всех фаз системы, находящейся в равновесии. *Число независимых компонентов* – это наименьшее количество составляющих систему веществ, с помощью которых можно выразить состав каждой фазы системы. Состав системы чаще всего выражают в массовых или молярных долях или в соответствующих процентах. Число независимых компонентов k может быть равным числу составляющих систему веществ s или быть меньше s , если в системе протекают какие-либо химические реакции:

$$k = s - r, \quad (3.1)$$

где r – число уравнений связи, т. е. уравнений, связывающих между собой концентрации каких-либо веществ в равновесной системе.

Пусть в системе в равновесии находится три газа – водород (H_2), бром (Br_2) и бромистый водород (HBr), такая система является гомогенной (однофазной) и состоит из трех компонентов – составляющих веществ ($s = 3$). В системе возможна следующая реакция:

* Так, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются NaCl и H_2O , из которых можно составить данную систему (но не ионы Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^-).



При равновесии в системе между концентрациями (парциальными давлениями) участников реакции выполняется следующее соотношение (уравнение связи):

$$K_C = \frac{C_{\text{HBr}}^{*2}}{C_{\text{H}_2}^* C_{\text{Br}_2}^*} \left(\text{или } K_p = \frac{P_{\text{HBr}}^{*2}}{P_{\text{H}_2}^* P_{\text{Br}_2}^*} \right). \quad (3.3)$$

Таким образом, зная концентрации двух веществ (величина K_p (или K_C) задается природой участников реакции и температурой), можно найти концентрацию третьего вещества. Поэтому в данной системе будет два независимых компонента ($k = s - r = 3 - 1 = 2$).

В общем случае состояние каждой фазы определяется давлением, температурой и ее составом (например, молярной долей каждого компонента x_i), при этом давление и температура являются *внешними параметрами*.

Уравнения состояния представляют собой термодинамические соотношения, выражающие взаимосвязь параметров p , T , x_i , определяющих состояние отдельных фаз равновесной системы. С учетом этого можно дать другое определение фазы. *Фаза* представляет собой совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, для которых справедливо одно и то же уравнение состояния, отличающееся от уравнений состояния других фаз. Знание уравнений состояния входящих в систему фаз позволяет дать полное термодинамическое описание системы.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) гетерогенной системы – это графическое выражение взаимосвязи между p , T и составами отдельных фаз равновесной системы. На диаграммах состояния различают фигуративные и фазовые точки. *Фазовая точка* на диаграмме состояния характеризует давление, температуру и состав отдельной фазы. *Фигуративная точка* системы – это точка на диаграмме состояния, которая выражает давление, температуру и состав всей системы в целом. Любая фигуративная точка на диаграмме состояния дает полное представление о фазовом состоянии системы определенного состава при определенных p и T .

Гетерогенная система находится в равновесии при условии равенства температур всех фаз, их давлений, а также равенства химических потенциалов каждого компонента в каждой фазе. Для равновесной системы справедливо *правило фаз Гиббса*, которое

можно сформулировать следующим образом: число степеней свободы (f) равновесной гетерогенной системы, на которую влияют только температура (T) и давление (p), равно числу независимых компонентов системы (k) минус число фаз (Φ) плюс два. Правило фаз Гиббса обычно записывают в виде:

$$f = k - \Phi + 2. \quad (3.4)$$

Число степеней свободы (вариантность) системы – это число независимых переменных (p , T , концентрации компонентов), которые необходимо указать для полного и однозначного описания данной термодинамической системы. С другой стороны, *число степеней свободы* – это число *независимых переменных*, которые можно изменять *независимо друг от друга* в некоторых пределах без изменения числа и природы образующих систему фаз. В зависимости от величины f может быть: невариантной (безвариантной), $f = 0$; моновариантной (одновариантной), $f = 1$; бивариантной (двухвариантной), $f = 2$ и т. д.

Из правила фаз Гиббса следует, что число степеней свободы f возрастает с ростом числа независимых компонентов k и убывает с ростом числа фаз Φ . Максимальное число фаз, которое может находиться в равновесии в гетерогенной системе, можно определить, выразив Φ из формулы (3.4):

$$\Phi = k - f + 2. \quad (3.5)$$

При этом, как видно из (3.5), максимального значения Φ будет достигать при минимальном значении $f = 0$, т. е.

$$\Phi_{\max} = k + 2. \quad (3.6)$$

Так, в однокомпонентной системе в равновесии может находиться не более трех фаз, в двухкомпонентной – не более четырех и т. д.

На практике часто рассматривают влияние на систему только одного внешнего параметра (т. е. рассматривают систему при $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$). При этом $n = 1$ и правило фаз Гиббса имеет вид:

$$f = k - \Phi + 1. \quad (3.7)$$

Если рассматривать поведение системы при фиксированных температуре и давлении (т. е. p , $T = \text{const}$, $n = 0$), то:

$$f = k - \Phi. \quad (3.8)$$

3.2. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Фазовые превращения в однокомпонентных системах, имеющие различную природу (плавление, испарение и т. д.), количественно описываются при помощи *уравнения Клапейрона – Клаузиуса*, дифференциальная форма которого имеет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}, \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T_{\text{ф.п}} \Delta V_{\text{ф.п}}}{\Delta H_{\text{ф.п}}}, \quad (3.9)$$

где dp / dT – температурный коэффициент давления для соответствующего фазового перехода, Па · К⁻¹; $\Delta H_{\text{ф.п}}$ – молярная энтальпия (теплота) фазового перехода, кДж · моль⁻¹ (или Дж · моль⁻¹), $T_{\text{ф.п}}$ – температура фазового перехода, К; $\Delta V_{\text{ф.п}}$ – изменение молярного объема вещества при фазовом переходе, м³ · моль⁻¹; dT / dp – барический коэффициент температуры для фазового перехода, К · Па⁻¹.

Для процессов парообразования (сублимация и испарение) уравнение Клапейрона – Клаузиуса записывают в виде

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{парообр}}}{RT^2}, \quad (3.10)$$

так как поскольку $\rho_{\text{г}}, \rho_{\text{ж}} \gg \rho_{\text{г}}$ и для парообразования можно считать, что

$$\Delta V_{\text{парообр}} \approx \bar{V}_{\text{г}} = \frac{RT}{p}.$$

Для практических расчетов используют *интегральные формы уравнения Клапейрона – Клаузиуса*, которые легко получить, взяв неопределенный или определенный (в интервале температур от T_1 до T_2) интеграл от выражения (3.10), принимая, что теплота фазового перехода не зависит от температуры ($\Delta H_{\text{ф.п}} \neq f(T)$):

$$\ln p = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \frac{1}{T}, \quad (3.11)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (3.12)$$

Уравнение (3.11) показывает, как зависит давление насыщенного пара от температуры. Оно представляет собой уравнение прямой линии в координатах $\ln p = f(1/T)$. На рис. 3.1 прямая 1 соответствует процессу сублимации, а прямая 2 – процессу испарения. Определив графически $\operatorname{tg}\alpha_1$ ($\operatorname{tg}\beta_1$), $\operatorname{tg}\alpha_2$ ($\operatorname{tg}\beta_2$), легко вычислить $\Delta H_{\text{субл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\Delta H_{\text{субл}} = -R\operatorname{tg}\alpha_1 = R\operatorname{tg}\beta_1,$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = -R\operatorname{tg}\alpha_2 = R\operatorname{tg}\beta_2.$$

Уравнение (3.12) применяют для аналитического определения либо теплового эффекта фазового перехода (например, теплоты испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ по известным значениям давления насыщенного пара (p_2 и p_1) при двух различных температурах (T_2 и T_1) (3.13), либо давления насыщенного пара при какой-либо температуре (например p_2 при T_2), если известна величина $\Delta H_{\text{исп}}$ и значение давления насыщенного пара при какой-либо другой температуре (например p_1 при T_1) (3.14):

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1}, \quad (3.13)$$

$$p_2 = p_1 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right). \quad (3.14)$$

Если в равновесии находится три фазы одного и того же вещества (например, твердое, жидкость и пар), то это будет так называемая *тройная точка*, для которой выполняется соотношение (3.15):

$$\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}. \quad (3.15)$$

С помощью формулы (3.15), по известным значениям теплот сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ и испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ вещества определяют теплоту плавления вещества $\Delta H_{\text{пл}}$ в тройной точке.

Типичная диаграмма состояния однокомпонентной системы в $p - T$ координатах приведена на рис. 3.2. На рисунке имеются три фазовые области (поля): «кристалл», «жидкость» и «пар». Кристаллическое состояние вещества («кристалл») устойчиво при высоких давлениях и низких температурах (выше и левее *АОВ*). При высоких температурах и низких давлениях (ниже и

правее $АОК$) устойчивой фазой вещества является газ («пар»). В среднем интервале температур и давлений (между линиями $ОВ$ и $ОК$) наиболее устойчиво жидкое состояние вещества («жидкость»).

В этих областях (полях) число фаз $\Phi = 1$ и, согласно правилу фаз Гиббса (3.4), $f = k - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$, т. е. система бивариантна. Таким образом, для описания однофазной системы (например, кристалла – фигуративная точка «а») необходимо указать оба характеризующих ее параметра – температуру и давление (T_a и p_a). С другой стороны, наличие у системы двух степеней свободы ($f_a = 2$) позволяет (внутри фазового поля «кристалл») независимо друг от друга изменять оба параметра (p и T) без изменения числа ($\Phi = 1$) и природы («кристалл») составляющих систему фаз.

Разделяющая области «кристалл» и «пар» кривая $АО$ выражает зависимость давления насыщенного пара над твердым телом от температуры и называется *кривой возгонки (сублимации)*. Кривая $ОК$, разделяющая области «жидкость» и «пар», – это кривая зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры, т. е. это *кривая испарения*. Поскольку $\Delta H_{\text{субл}} > \Delta H_{\text{исп}}$, из соотношения (3.10) следует, что $(dp/dT)_{\text{субл}} > (dp/dT)_{\text{исп}}$, т. е. кривая сублимации идет круче, чем кривая испарения. Кривая $ОВ$, разделяющая фазовые области «кристалл» и «жидкость», выражает зависимость температуры плавления вещества

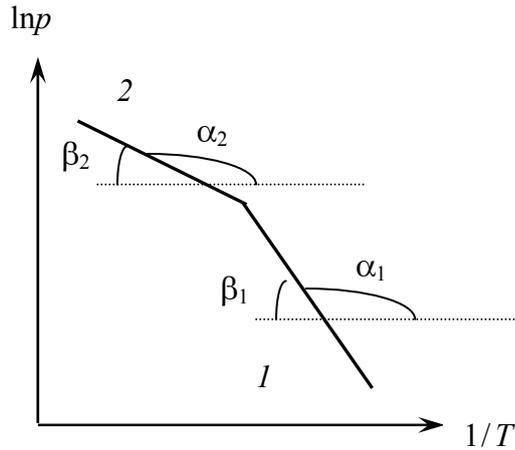


Рис. 3.1. Графическое определение теплот сублимации (1) и испарения (2) с помощью уравнения Клапейрона – Клаузиуса

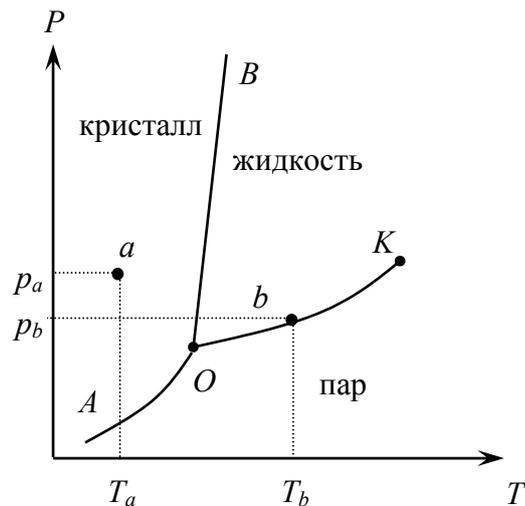


Рис. 3.2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

в зависимости от внешнего давления и называется *кривой плавления*. Для большинства веществ $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ и $dp/dT > 0$, поэтому кривая OB имеет положительный наклон к оси температур (рис. 3.2)*. Кривые AO , OK и OB соответствуют двухфазным равновесиям: «кристалл» – «пар», «жидкость» – «пар» и «кристалл» – «жидкость» соответственно. При этих условиях $\Phi = 2$ и $f = 3 - 2 = 1$, т. е. система является моновариантной. Для описания такого состояния системы необходимо указать только один параметр: температуру или давление, величину второго можно найти из уравнения Клапейрона – Клаузиуса. С другой стороны, если мы хотим, чтобы фигуративная точка системы оставалась на фазовой линии (например, точка « b » на кривой испарения), то, изменяя температуру системы, мы должны соответствующим образом изменять и давление – увеличивать при возрастании T и наоборот.

Точка O на рис. 3.2 называется *тройной точкой* и выражает условия, при которых в системе в равновесии находится одновременно три фазы – твердая, жидкая и газообразная. Так как $\Phi = 3$, то $f = 3 - 3 = 0$, т. е. система в этой точке невариантна. Это означает, что в однокомпонентной системе три фазы («кристалл», «жидкость» и «пар») в равновесии будут находиться только при определенных значениях температуры ($T_{\text{тр.т}}$) и давления ($p_{\text{тр.т}}$). При изменении хотя бы одного параметра в системе произойдет процесс, приводящий к исчезновению одной или двух фаз. Т. е. в тройной точке мы не можем изменить ни один параметр системы без уменьшения числа фаз в системе. С другой стороны, параметры тройной точки (температура – $T_{\text{тр.т}}$, и давление – $p_{\text{тр.т}}$) зависят *только* от природы вещества, что позволяет использовать температуры тройных точек различных веществ в качестве реперных при построении практических температурных шкал.

Точка K называется *критической* и отвечает состоянию системы, в котором исчезают различия между жидкостью и паром. Это состояние (*критическое состояние*) характеризуется *критическими параметрами* (температура – $T_{\text{крит}}$, и давление – $p_{\text{крит}}$)** , которые, как и параметры тройной точки, являются важными свойствами вещества.

* Для воды, висмута и некоторых других веществ $\Delta V_{\text{пл}} < 0$, $dp/dT < 0$ и кривая OB имеет отрицательный наклон к оси температур. Температура плавления таких веществ при увеличении давления не возрастает, а уменьшается.

** В закритическом состоянии ($p > p_{\text{крит}}$, $T > T_{\text{крит}}$) вещество приобретает особые свойства. Так, закритическая вода способна в больших количествах растворять в себе стекло, фарфор и даже некоторые металлы.

3.3. Диаграммы состояния типа «жидкость – пар», «жидкость – жидкость» двухкомпонентных систем. Правило рычага. Законы Коновалова. Экстракция

Если две жидкости (А и В) неограниченно растворимы друг в друге, то при любых соотношениях они образуют двухкомпонентные растворы, примерами которых могут служить системы вода – этанол, вода – уксусная кислота. Такие смеси, в зависимости от условий, могут быть двухфазными (раствор в равновесии со своим насыщенным паром) или однофазными (раствор или ненасыщенный пар).

Состав жидкой и паровой фаз удобнее всего выражать через молярную (или массовую) долю компонентов, причем обычно используют следующие обозначения: x_i – молярный состав раствора, y_i – молярный состав пара по i -му компоненту.

$$x_A + x_B = 1, \quad (3.16)$$

из которого следует, что для однозначного определения состава фазы достаточно знать величину молярной доли только одного (любого) компонента.

Помимо состава фаз состояние двухкомпонентных смесей летучих жидкостей характеризуется также значениями температуры и давления, поэтому в общем случае параметрами состояния таких систем являются: а) T, p и x_A (x_B) – когда имеется только раствор; б) T, p и y_A (y_B) – когда имеется только ненасыщенный пар; в) T, p, x_A (x_B) и y_A (y_B) – когда в равновесии находятся раствор и его насыщенный пар.

На практике двухкомпонентные летучие смеси изучают либо при $p = \text{const}$, либо при $T = \text{const}$, изображая результаты в виде изотермических («давление – состав») или изобарических («температура – состав») диаграмм состояния. При этом число параметров, характеризующих систему, уменьшается на единицу, и для изотермических диаграмм ими являются давление и состав фаз, а для изобарических – температура и состав фаз; правило фаз Гиббса имеет вид (3.7).

Типичные изобарические диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость – пар» приведены на рис. 3.3.

Нижняя линия на диаграмме состояния выражает зависимость температуры кипения раствора от состава раствора при постоянном давлении $T = f(x_B)$ и называется *линией жидкости*. Верхняя – выражает зависимость температуры кипения раствора от состава пара при постоянном давлении $T = f(y_B)$ и называется *линией пара*. Точка экстремума на зависимости $T = f(x_B)^*$ называется *азеотропной точкой (точкой азеотропа)*, а отвечающие ей температура и состав (при $p = \text{const}$) – *температурой* и *составом азеотропа (азеотропным составом)* соответственно. Учитывая это, системы со значительными (сильными) отклонениями от идеальности называют также *азеотропными (нераздельнокипящими) системами* или системами с азеотропной точкой.

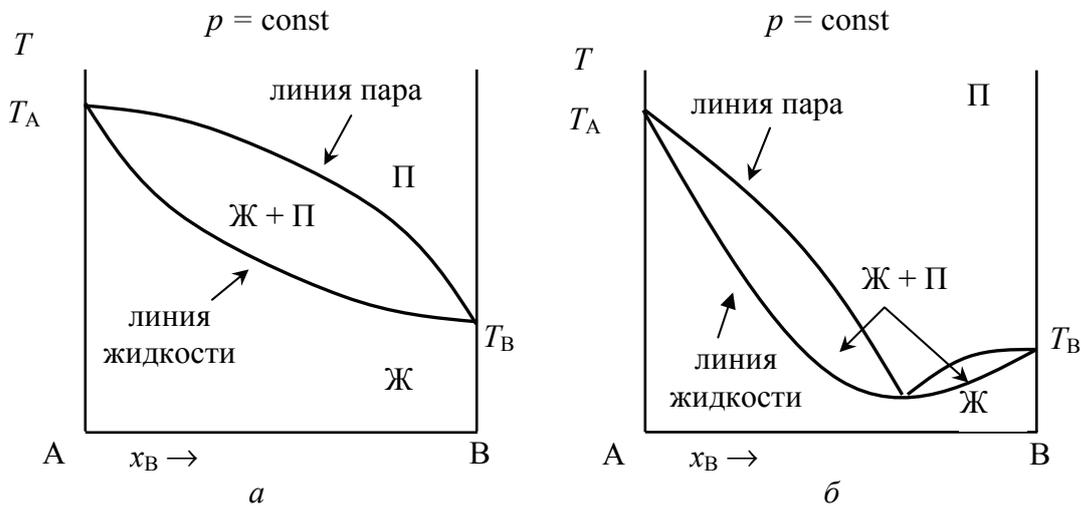


Рис. 3.3. Изобарические диаграммы состояния «жидкость – пар» двухкомпонентных систем с незначительными (а) и значительными (б) положительными отклонениями от идеальности

Область (Ж), лежащая ниже линии жидкости ($T = f(x_B)$), соответствует случаю, когда устойчивой фазой является жидкость, т. е. это область существования *жидкой гомогенной системы (Ж)*. При повышенной температуре устойчивой фазой является пар, поэтому область (П), лежащая выше линии пара ($T = f(y_B)$) – это область существования *парообразной гомогенной системы (П)*. Область на диаграмме, лежащая между линиями жидкости и пара, является областью суще-

* Минимума для систем со значительными положительными (рис. 3.3, б) и максимума для систем со значительными отрицательными отклонениями от идеальности.

ствования *гетерогенных систем*, состоящих из двух сосуществующих фаз – жидкого раствора и насыщенного пара (Ж + П).

Для определения количеств (масс) фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе, применяют *правило рычага*: *отношение количеств (масс) двух фаз, находящихся в равновесии, обратно пропорционально отношению расстояний от соответствующих фазовых точек до фигуративной точки системы*:

$$\frac{n_{\text{ж}}}{n_{\text{п}}} = \frac{l_{\text{п}}}{l_{\text{ж}}}, \text{ или } n_{\text{ж}}l_{\text{ж}} = n_{\text{п}}l_{\text{п}}. \quad (3.17)$$

Взаимосвязь между составами находящихся в равновесии в гетерогенной системе насыщенного пара и жидкости, выражается при помощи *законов Коновалова*.

Согласно *первому закону Коновалова*, насыщенный пар над жидким раствором обогащен по сравнению с этим раствором тем компонентом, добавление которого к раствору приводит к уменьшению температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) или повышению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$).

Второй закон Коновалова формулируется следующим образом: экстремумы на зависимостях температур кипения (при $p = \text{const}$) или общего давления насыщенного пара (при $T = \text{const}$) отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара над ним, при котором составы обеих фаз одинаковы. Математическое выражение второго закона Коновалова имеет вид:

$$x_i = y_i. \quad (3.18)$$

Поскольку второй закон Коновалова является уравнением связи, наложенным на систему в азеотропной точке, число независимых компонентов в этом случае отличается от числа составляющих систему веществ (компонентов). В данном случае число компонентов равно двум ($s = 2$, вещества А и В), число уравнений связи равно единице ($r = 1$), откуда $k = s - r = 2 - 1 = 1$, т. е. система ведет себя как однокомпонентная и правило фаз Гиббса имеет вид $f = k - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Таким образом, в азеотропной точке система невариантна.

В системах с положительными отклонениями от идеальности может наблюдаться ограниченная взаимная растворимость компонентов друг в друге в жидком состоянии, которая зависит от температуры, причем в одних системах взаимная растворимость

жидкостей с ростом температуры увеличивается (системы с *верхней критической температурой растворения** – ВКТР), а в других – уменьшается (системы с *нижней критической температурой растворения* – НКТР). Примеры диаграмм состояния типа «жидкость – жидкость» или *диаграмм растворимости* приведены на рис. 3.4.

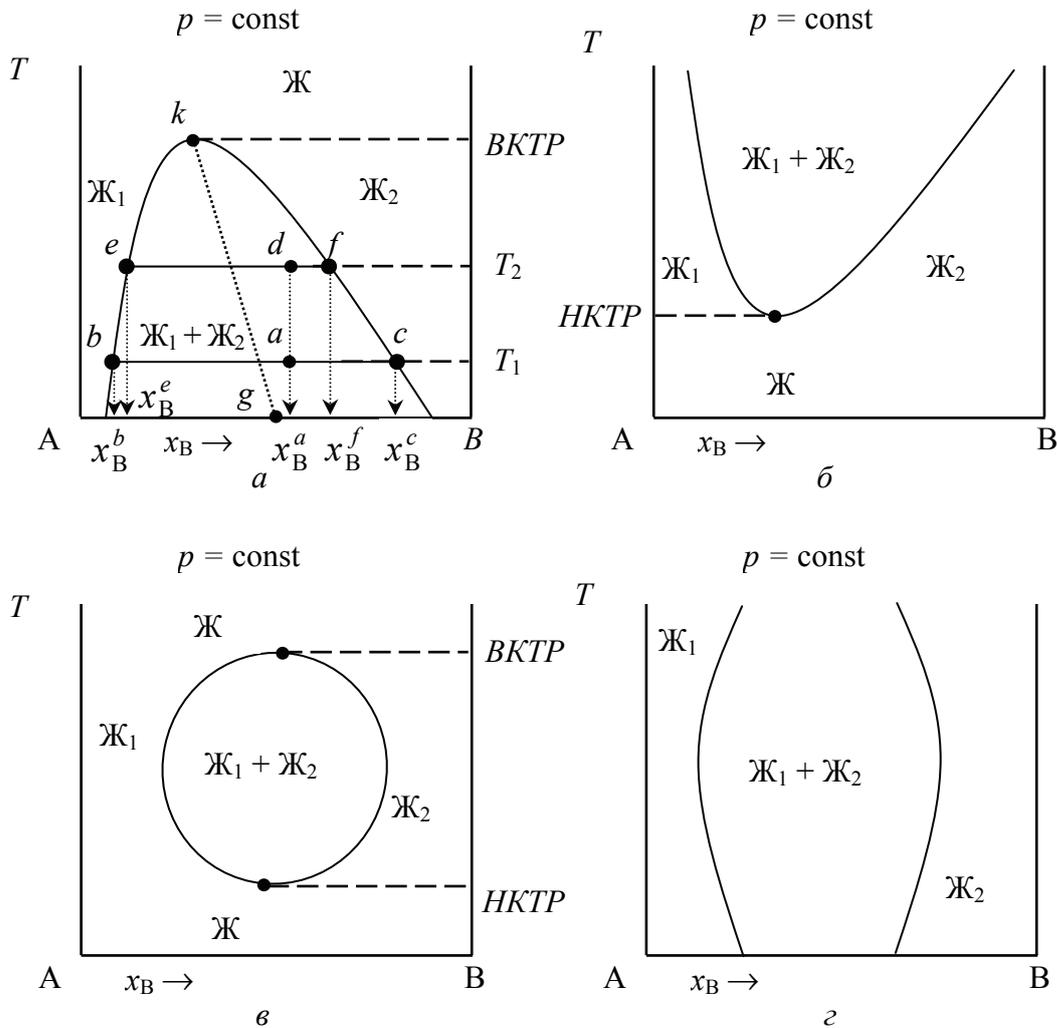


Рис. 3.4. Изобарические диаграммы растворимости двухкомпонентных систем с верхней (а), нижней (б) критической температурой растворения, верхней и нижней (в) критическими температурами растворения, а также систем, в которых критические температуры растворения не достигаются (г)

* При достижении критической температуры растворения (при нагревании (ВКТР) или охлаждении (НКТР)) составы двух находящихся в равновесии жидких фаз становятся одинаковыми, а смесь двух жидкостей становится однородной.

Диаграмма растворимости двухкомпонентной системы с ВКТР приведена на рис. 3.4, а. На этой диаграмме кривая bkc , или *кривая расслоения*, делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой расслоения, и гетерогенную, находящуюся под ней. Фигуративные точки над кривой расслоения отвечают однофазной бивариантной системе ($f = 2 - 1 + 1 = 2$), а под кривой расслоения (например, точки a или d) – двухфазной моновариантной системе ($f = 2 - 2 + 1 = 1$).

Чтобы найти составы жидких фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной системе, через фигуративную точку системы проводят *ноду*, которая на данной диаграмме проходит параллельно оси составов.

Так, система, характеризующаяся фигуративной точкой a (и имеющая состав x_B^a), при температуре T_1 расслаивается на две равновесные жидкие фазы b и c , имеющие составы соответственно x_B^b и x_B^c . Изменение температуры приводит к изменению состава равновесных жидких фаз.

Так, при повышении температуры от T_1 до T_2 состав слоя $Ж_1$ изменяется по линии be (от x_B^b до x_B^e), а слоя $Ж_2$ – по линии cf (от x_B^c до x_B^f). При критической температуре (ВКТР) составы находящихся в равновесии жидких фаз становятся тождественными, и система, обозначенная на диаграмме точкой k , является инвариантной ($f = (2 - 1) - 2 + 1 = 0$).

Положение критической точки k на диаграмме можно найти с помощью *правила Алексеева*: середины нод, соединяющих фазовые точки равновесных жидких фаз при различных температурах, лежат на прямой линии, заканчивающейся в критической точке (линия gk на рис. 3.4, а).

В случае, если температура ВКТР превышает температуру начала кипения жидкости, двухфазные области «Ж – П» и « $Ж_1 - Ж_2$ » перекрываются и вид диаграмм состояния усложняется (рис. 3.5).

Температура T^* на диаграммах состояния, приведенных на рис. 3.5, является температурой трехфазного равновесия, которое описывается уравнениями (3.19) и (3.20) для диаграмм, приведенных на рис. 3.5, а и рис. 3.5, б соответственно:

$$x_B^a + y_B^c \rightleftharpoons x_B^b, \quad (3.19)$$

$$y_B^e \rightleftharpoons x_B^d + x_B^f, \quad (3.20)$$

причем во втором случае (3.5, б) температура T^* называется *температурой гетероазетропа*, поскольку состав жидкости ($Ж_1 + Ж_2$) совпадает с составом насыщенного пара над ней.

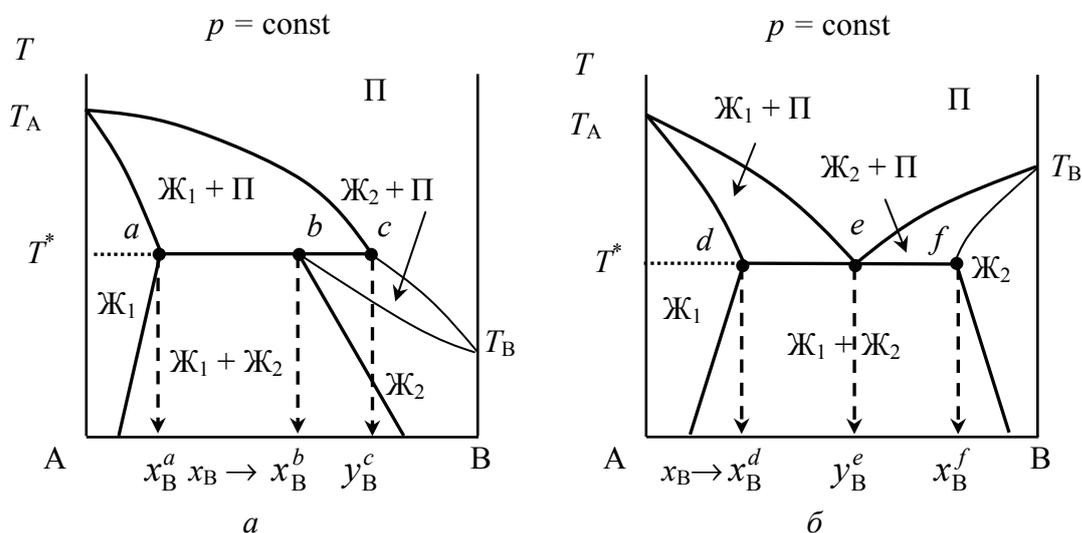


Рис. 3.5. Изобарические диаграммы состояния «жидкость – пар» двухкомпонентных систем с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с незначительными (а) и значительными (б) положительными отклонениями от идеальности

Если в систему, состоящую из двух нерастворимых или ограниченно растворимых друг в друге жидкостей, добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то после достижения равновесия это вещество распределится между двумя жидкостями, образуя растворы различной концентрации.

Отношение равновесных концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях есть постоянная величина, зависящая от температуры и природы веществ и не зависящая от состава системы:

$$K = \frac{C_2}{C_1}, \quad (3.21)$$

где K – коэффициент распределения, C_1 и C_2 – равновесные концентрации растворенного вещества в жидкостях 1 и 2 соответственно.

Уравнение (3.21) представляет собой математическую запись закона распределения Нернста – Шилова для разбавленных растворов. Этот закон лежит в основе широко используемого на

практике явления *экстракции*, или извлечения растворенного вещества из раствора при помощи второго растворителя (*экстрагента*), практически не смешивающегося с первым. Экстрагент вместе с извлеченным им веществом называют *экстрактом*, а очищенный от растворенного в нем вещества исходный раствор – *рафинатом*. Как видно из закона распределения Нернста – Шилова, экстракция протекает тем эффективнее, чем сильнее коэффициент распределения K отличается от единицы в пользу второго растворителя (экстрагента).

3.4. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость»

При описании равновесий «твердое тело – жидкость» используют те же подходы, что и при описании фазовых равновесий «жидкость – пар» и «жидкость – жидкость». Отличие диаграмм плавкости от диаграмм кипения (растворимости) заключается в различной природе фаз, находящихся в равновесии в этих случаях, что приводит к появлению на диаграммах плавкости новых геометрических образов, а также к некоторым изменениям в терминологии.

Диаграмму состояния равновесной системы, состоящей из жидкой и кристаллической (твердой) фаз (*диаграмму плавкости*), получают при помощи термического анализа, экспериментально изучая, как изменяется температура системы при ее медленном охлаждении от расплава, т. е. при помощи *кривых охлаждения*, на основании которых строят диаграммы плавкости, выражающие зависимость температур плавления смесей от их состава.

В качестве примера рассмотрим кривую охлаждения чистого вещества (рис. 3.6). На участке 1–2 происходит охлаждение жидкости, система однокомпонентна и однофазна. Применяя для ее описания правило фаз Гиббса, получим $f_{1-2} = k - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$, т. е. система моновариантна. На участке 2–3 происходит кристаллизация жидкости, температура при этом остается постоянной: система в данном случае двухфазна (жидкость и кристаллы) и

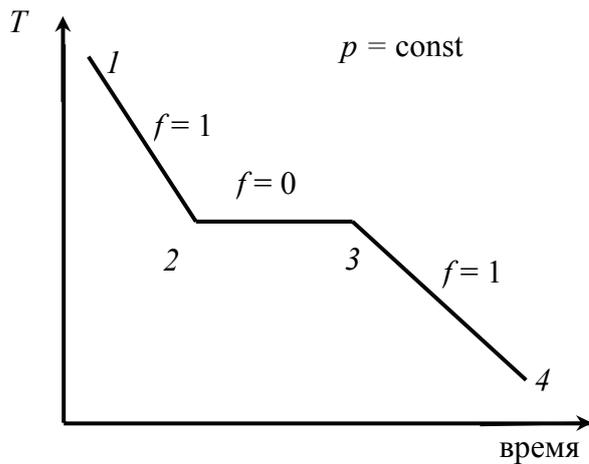


Рис. 3.6. Кривая охлаждения чистого расплавленного вещества

наблюдаться изломы (точки замедления охлаждения) и площадки (точки остановки охлаждения).

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях приведена на рис. 3.7. Верхняя линия на диа-

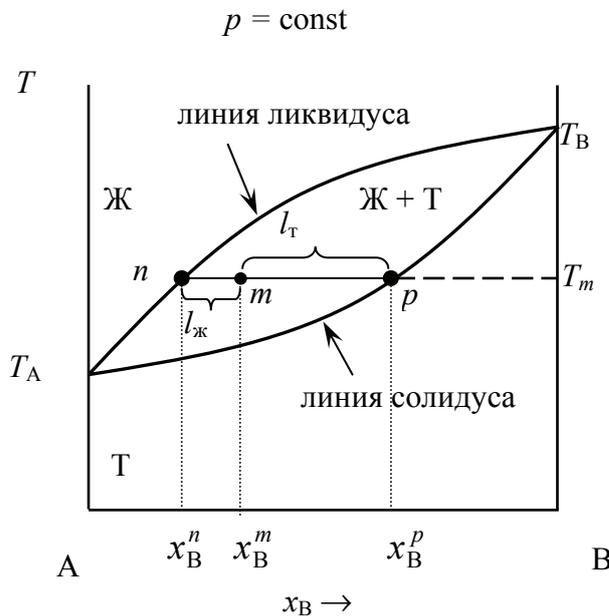


Рис. 3.7. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии при $p = \text{const}$

грамме называется *линией ликвидуса* (или *ликвидусом*), она выражает зависимость *температуры начала кристаллизации* от состава расплава. Нижняя линия – *линия солидуса* (*солидус*), она выражает зависимость *температуры окончания кристаллизации* от состава расплава. Выше ликвидуса система находится в жидком, а ниже солидуса – в твердом состоянии. В области между ликвидусом и солидусом система гетерогенна и состоит в случае

диграммы, изображенной на рис. 3.7, из двух фаз –

нонвариантна: $f_{2-3} = 1 - 2 + 1 = 0$. Участок 3–4 соответствует охлаждению твердой фазы. Здесь, как и на участке 1–2, система однофазна и моно-

вариантна: $f_{3-4} = 1 - 1 + 1 = 1$.

Характер кривых охлаждения двух- и более компонентных систем может быть иным и зависит от свойств компонентов системы. При этом на кривых охлаждения могут

наблюдаться изломы (точки замедления охлаждения) и площадки (точки остановки охлаждения).

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях приведена на рис. 3.7. Верхняя линия на диа-

грамме называется *линией ликвидуса* (или *ликвидусом*), она выражает зависимость *температуры начала кристаллизации* от состава расплава. Нижняя линия – *линия солидуса* (*солидус*), она выражает зависимость *температуры окончания кристаллизации* от состава расплава. Выше ликвидуса система находится в жидком, а ниже солидуса – в твердом состоянии. В области между ликвидусом и солидусом система гетерогенна и состоит в случае

диграммы, изображенной на рис. 3.7, из двух фаз –

нонвариантна: $f_{2-3} = 1 - 2 + 1 = 0$. Участок 3–4 соответствует охлаждению твердой фазы. Здесь, как и на участке 1–2, система однофазна и моно-

вариантна: $f_{3-4} = 1 - 1 + 1 = 1$.

твердого тела и жидкости (Т + Ж). Твердое тело в данном случае представляет собой твердый раствор замещения, или изоморфную смесь веществ А и В в твердом состоянии. Как видно из рис. 3.7, температуры начала и окончания кристаллизации зависят от состава расплава, при этом состав выпадающих кристаллов не совпадает с составом жидкости ($x_B^n \neq x_B^p$ при температуре T_m). Для определения состава фаз, находящихся в равновесии в гетерогенной области диаграммы, проводят *коноды* (конода *ntr*), а для расчета количеств (масс) фаз, находящихся в равновесии, применяют правило рычага.

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с простой эвтектикой представлена на рис. 3.8. Данная диаграмма состоит из четырех фазовых областей, смысл которых пояснен на диаграмме, и двух фазовых линий – ликвидуса и солидуса. Солидус для данной системы проходит горизонтально и соответствует особому трехфазному равновесию, называемому эвтектическим (эвтектикой).

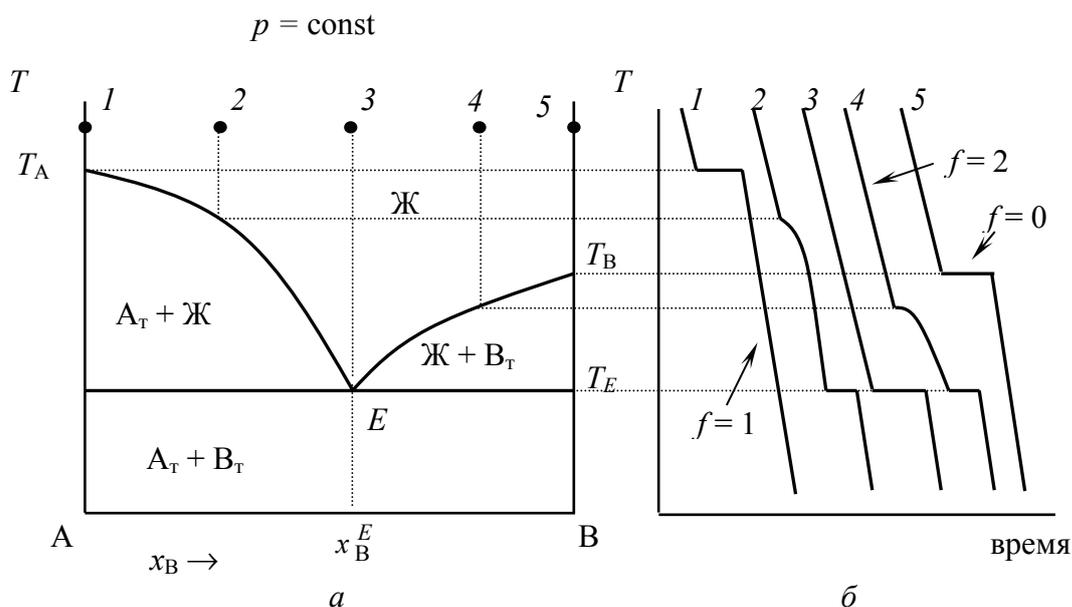


Рис. 3.8. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с простой эвтектикой (а) и кривые охлаждения в системе А – В (б)

При температуре эвтектики T_E в равновесии находятся три фазы: две твердые (A_T и B_T) и одна жидкая – *эвтектический расплав* ($Ж_E$) состава x_B^E . Температура эвтектики ниже температур плавления обоих чистых компонентов ($T_A > T_B > T_E$), а эвтектический расплав

имеет состав, промежуточный между составами чистых компонентов. При температуре эвтектики в системе протекает эвтектическая реакция:



при охлаждении системы идущая в прямом, а при нагреве – в обратном направлении. При кристаллизации эвтектической смеси компонентов А и В одновременно выпадают кристаллы компонентов А и В ($A_T + B_T$). Эвтектическое равновесие является инвариантным: $f_E = k - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, его температура (при заданном давлении) однозначно задается природой образующих систему компонентов.

Особенностью диаграммы плавкости систем эвтектического типа является то, что кривая охлаждения смеси состава 3 (смесь эвтектического состава) такая же, как и для чистых компонентов А (кривая 1) и В (кривая 5) (рис. 3.8, б). При кристаллизации этой смеси происходит *одновременное* выпадение кристаллов А и В. При кристаллизации смеси неэвтектического состава (точки 2 и 4) вначале выпадают кристаллы только того компонента, которого в данной смеси больше по сравнению с эвтектическим составом (в точках 2 и 4 – кристаллы А и В соответственно), при этом жидкость постепенно обогащается другим компонентом, а ее состав приближается к эвтектическому. Температура кристаллизации остающейся жидкости с изменением ее состава понижается. Когда температура достигнет эвтектической (T_E), образуется эвтектический расплав, и в системе начинает протекать эвтектическая реакция (3.22).

Другим видом трехфазного равновесия, наблюдаемого в двухкомпонентных системах с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком и ограниченном – в твердом состоянии, является *перитектическое равновесие* (*перитектика*) (рис. 3.9). При таком равновесии в системе сосуществуют две твердые фазы и одна жидкая, однако при этом температура перитектического равновесия является промежуточной между температурами плавления чистых компонентов А и В, а перитектический расплав ($Ж_P$) обогащен одним из компонентов (и обеднен другим) по сравнению с обеими твердыми фазами, находящимися с ним в равновесии при перитектической температуре T_P ($T_B > T_P > T_A$, $x_B^B > x_B^A > x_B^P$). Перитектическая реакция имеет вид:



В ходе перитектической реакции при охлаждении одна твердая фаза (β_T^b состава x_B^b) взаимодействует с перитектическим расплавом $Ж_P$ состава x_B^P с образованием другой твердой фазы (α_T^a состава x_B^a), а при нагревании происходит распад твердой фазы α_T^a на перитектический расплав состава x_B^P и другую твердую фазу β_T^b .

На рис. 3.10 приведена типичная диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения, которая наблюдается для системы, состоящей из двух компонентов А и В, образующих химическое соединение A_xB_y , не способное образовывать твердые растворы с этими компонентами.

Соединение A_xB_y плавится конгруэнтно (без разложения в твердом состоянии) и состав расплава совпадает с составом твердого химического соединения A_xB_y . Кривая охлаждения этого химического соединения имеет вид, аналогичный

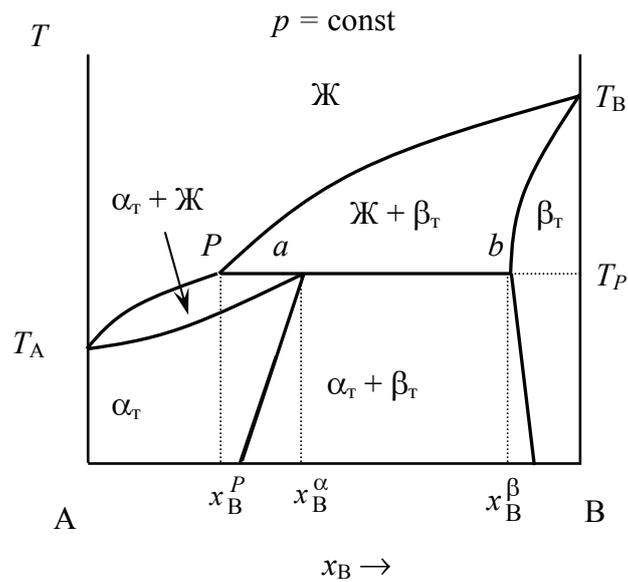


Рис. 3.9. Изобарическая диаграмма плавкости двухкомпонентной системы перитектического типа

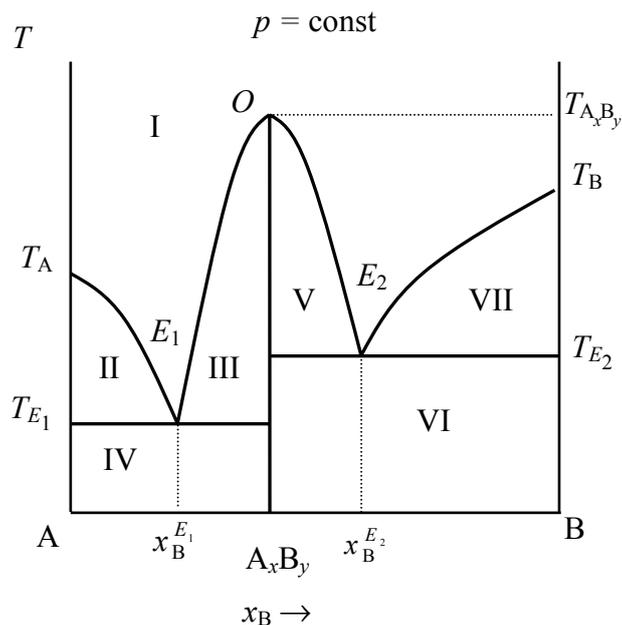


Рис. 3.10. Диаграмма плавкости ($p = \text{const}$) двухкомпонентной системы с образованием конгруэнтно плавящегося химического соединения. Области:
 I — Ж; II — $A_T + Ж$; III — $Ж + A_xB_{y,T}$;
 IV — $A_T + A_xB_{y,T}$; V — $A_xB_{y,T} + Ж$;
 VI — $A_xB_{y,T} + B_T$; VII — $Ж + B_T$

кривой охлаждения чистого вещества (рис. 3.6). Диаграмма состоит из семи фазовых областей (рис. 3.10), в системе наблюдается два эвтектических равновесия при T_{E_1} и T_{E_2} с эвтектическими расплавами состава $x_B^{E_1}$ и $x_B^{E_2}$ соответственно. Как видно, эту систему можно рассматривать как сочетание двух диаграмм плавкости систем с простой эвтектикой (т. е. системы $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$). Фигуративная точка O характеризует температуру плавления химического соединения A_xB_y . Само химическое соединение A_xB_y обозначается на диаграмме вертикальной линией.

3.5. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах. Треугольники Гиббса – Розебома

Для построения полной диаграммы состояния трехкомпонентной системы необходима четырехмерная система координат для отображения на ней внешних условий (p и T) и состава (мольных долей x_1 и x_2 двух из трех компонентов). При описании фазовых равновесий в конденсированных системах давление можно считать постоянным, пар отсутствующим, а диаграмму состояния строить в виде объемной модели в трехмерном пространстве (при $p = \text{const}$). Состав такой системы обычно изображают на плоскости, а в направлении, перпендикулярном ей, откладывают температуру (при построении изобарических диаграмм состояния) либо давление (для изотермических диаграмм состояния).

При описании фазовых равновесий в трехкомпонентных системах при $p, T = \text{const}$ широко используют *треугольные диаграммы (треугольники) Гиббса – Розебома* (рис. 3.11). В таком треугольнике вершины отвечают чистым веществам A, B и C . Стороны треугольника соответствуют двухкомпонентным системам $A - B, B - C$ и $C - A$, на них откладываются составы (в мольных или массовых долях, или %) соответствующих двухкомпонентных систем. Точки внутри треугольника выражают составы трехкомпонентных систем. Содержание каждого компонента в системе тем больше, чем ближе данная точка расположена к соответствующей вершине. На практике оказалось более удобным опреде-

ление содержания компонента не по близости точки к вершине, а по ее удаленности от стороны, противолежащей вершине, в которой содержание компонента равно единице.

Гиббс для определения состава трехкомпонентных систем предложил пользоваться перпендикулярами, опущенными из фигуративной точки системы на каждую из сторон треугольника. Метод Гиббса основан на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, является постоянной величиной, равной высоте этого треугольника. Если разделить каждую из высот треугольника на несколько частей и провести через эти деления линии, параллельные сторонам треугольника, то вся площадь треугольника окажется разбитой масштабной сеткой, при помощи которой можно легко определить длины соответствующих перпендикуляров. Так, система, которой на рис. 3.11 отвечает фигуративная точка m , содержит 20 мол. % вещества А ($x_A = 0,20$), 60 мол. % вещества В ($x_B = 0,60$) и 20 мол. % вещества С ($x_C = 0,20$).

Розебом вместо перпендикуляров предложил пользоваться линиями, параллельными сторонам треугольника, и рассматривать отрезки этих линий, проходящих от данной точки m до пересечения с каждой из сторон треугольника. Сумма этих отрезков является постоянной величиной, равной стороне треугольника. Если каждую из сторон разделить на несколько частей, то длины отрезков сразу дают содержание каждого компонента в долях (%) от общей суммы. Из подобия треугольников следует, что отрезки Розебома пропорциональны

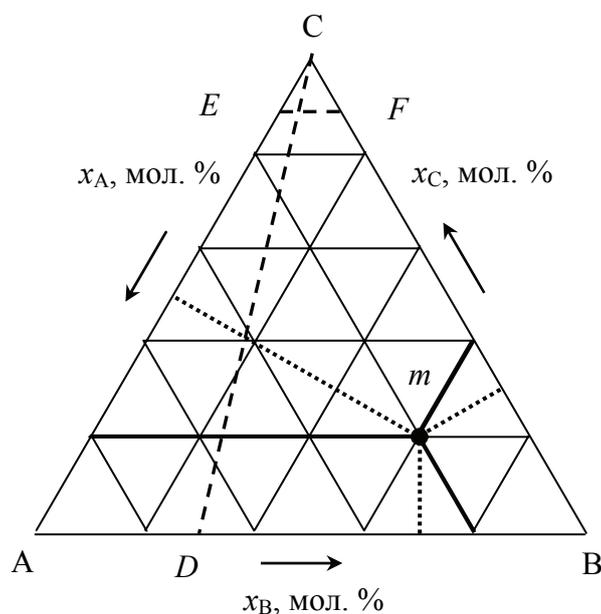


Рис. 3.11. Треугольная диаграмма Гиббса – Розебома для выражения состава трехкомпонентной системы (А – В – С). Пунктирные линии – перпендикуляры Гиббса, сплошные линии – отрезки Розебома

перпендикулярам Гиббса; таким образом, состав системы в одной и той же точке внутри треугольника по Гиббсу и Розебому одинаков.

При работе с треугольниками Гиббса – Розебома полезно помнить две теоремы, касающиеся равносторонних треугольников. Первая гласит: *прямая, проведенная из вершины треугольника на противоположную сторону, отражает состав смесей, в которых соотношение двух компонентов остается неизменным*. Так, для всех систем, фигуративные точки которых лежат на линии CD , соотношение компонентов А и В остается постоянным ($n_A:n_B = 7:3$). Вторая теорема: *линии, параллельные одной из сторон треугольника, отвечают ряду смесей с постоянным содержанием компонента, расположенного в вершине, лежащей напротив этой стороны треугольника*. Так, для всех точек на линии EF содержание компонента С постоянно ($x_C = 0,90$).

С помощью треугольников Гиббса – Розебома изображают диаграммы, отражающие равновесия между различными конденсированными фазами (равновесия «жидкость – жидкость», «жидкость – твердое тело» и «твердое тело – твердое тело») в трехкомпонентных системах.

3.6. Примеры

Пример 1. Рассчитать число степеней свободы трехкомпонентной системы, в которой в равновесии находится три фазы (две твердых и одна жидкая). Пояснить полученный результат.

Решение. В соответствии с правилом фаз Гиббса (3.4)

$$f = k - \Phi + 2.$$

По условию $k = 3$, $\Phi = 3$. Подставив эти числа в формулу (3.4), получим

$$f = 3 - 3 + 2 = 2,$$

то есть система является бивариантной (имеет две степени свободы).

Бивариантность системы, с одной стороны, означает, что для ее полного описания следует указать всего два параметра (например, температуру и давление или температуру и состав одной из сосуществующих фаз). С другой стороны, не изменяя число и при-

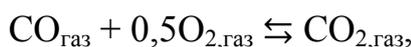
роду находящихся в равновесии фаз, в некоторых пределах независимо друг от друга (произвольно) можно изменять два параметра, характеризующих систему (например, температуру и давление).

Пример 2. В закрытом сосуде при постоянных температуре и давлении в равновесии находится смесь трех газов: кислорода (O_2), углекислого газа (CO_2) и угарного газа (CO). Определить вариантность системы.

Решение. Число степеней свободы (вариантность) системы можно найти при помощи правила фаз Гиббса, которое в данном случае (при $p, T = \text{const}$) записывается в виде (3.8):

$$f = k - \Phi.$$

Фаза по условию задачи одна – газ ($\Phi = 1$), число веществ, из которых состоит система, равно трем ($s = 3$), а для расчета числа независимых компонентов необходимо принять во внимание тот факт, что между O_2 , CO_2 и CO в газовой фазе установилось химическое равновесие



которое характеризуется следующим уравнением связи:

$$K_C = \frac{C_{CO_2}^*}{C_{CO}^* C_{O_2}^{*0,5}} \left(\text{или } K_p = \frac{P_{CO_2}^*}{P_{CO}^* P_{O_2}^{*0,5}} \right).$$

Таким образом, $r = 1$, поэтому $k = s - r = 3 - 1 = 2$ и $f = 2 - 1 = 1$, т. е. рассматриваемая система является моновариантной. Это значит, что для ее полного описания необходимо указать только один параметр (парциальное давление любого компонента газовой смеси, например, кислорода). С другой стороны, изменение парциального давления любого компонента равновесной газовой смеси приведет к изменению парциальных давлений двух других компонентов (так, увеличение парциального давления кислорода (при $p, T = \text{const}$) приведет к смещению химического равновесия реакции в сторону образования углекислого газа, в результате чего парциальное давление угарного газа уменьшится, а углекислого газа – увеличится).

Пример 3. Нормальная точка плавления льда равна 0°C ($T_{\text{н.пл}} = 273,15 \text{ K}$ при $p = 1 \text{ атм}$). Молярная теплота плавления льда при этой температуре составляет $6,0024 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, молярные объемы льда и жидкой воды при этих условиях равны

$19,6344 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $18,0036 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Определить давление, при котором температура плавления льда составит $263,15 \text{ К}$ (-10°C).

Решение. Сперва определим изменение молярного объема при плавлении льда:

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} &= (18,0036 \cdot 10^{-6} - 19,6344 \cdot 10^{-6}) \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= -1,6308 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя уравнение Клапейрона – Клаузиуса в виде (3.9), рассчитаем величину температурного коэффициента давления при плавлении (dP / dT):

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{6\,002,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{273,15 \cdot (-1,6308 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})} = \\ &= -13,47 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = \frac{-13,47 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot \text{атм}^{-1}} = -133 \text{ атм} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, для *понижения* температуры плавления льда на 1 К (1°C) необходимо *увеличить* давление на 133 атм . Если мы хотим понизить температуру плавления льда на 10 К ($273,15 - 263,15 \text{ К} = 10 \text{ К}$), то давление в системе необходимо увеличить на 1330 атм ($10 \cdot 133 = 1330 \text{ атм}$).

Пример 4. Нормальная температура кипения воды составляет 100°C ($T_{\text{н.кип}} = 373,15 \text{ К}$ при $p = 1 \text{ атм}$). Вычислить температуру, при которой вода закипит под давлением 380 мм рт. ст. При $p^\circ = 1 \text{ атм}$ и $T_{\text{н.кип.}} = 373,15 \text{ К}$ молярная теплота испарения воды составляет $40,646 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, молярные объемы жидкой воды ($V_{\text{ж}}$) и водяного пара ($V_{\text{пар}}$) равны соответственно $18,78 \cdot 10^{-6}$ и $30,199 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Величину температурного коэффициента давления для процесса испарения воды в рассматриваемом диапазоне температур и давлений принять неизменной.

Решение. Определим изменение молярного объема в результате испарения воды ($\Delta V_{\text{исп}}$):

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{исп}} = V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}} &= (30,199 \cdot 10^{-3} - 18,78 \cdot 10^{-6}) \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= 30,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

При помощи уравнения (3.9) найдем величину dP / dT :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T \Delta V_{\text{исп}}} = \frac{40\,646 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{373,15 \cdot 30,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}} =$$

$$= 3,609 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = \frac{3,609 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1}}{133 \text{ Па} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}} = 27,07 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Обратная величина

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{27,07 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{К}^{-1}} = 0,037 \text{ К} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}.$$

Таким образом, понижение давления на 1 мм рт. ст. приводит к уменьшению температуры кипения воды на 0,037 К, значит, понижение давления на 380 мм рт. ст. (760 мм рт. ст. – 380 мм рт. ст. = 380 мм рт. ст.) приведет к уменьшению температуры кипения воды на 14,06 К ($0,037 \text{ К} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1} \times 380 \text{ мм рт. ст.} = 14,06 \text{ К}$). Под давлением 380 мм рт. ст. вода закипит при температуре 359,09 К ($373,15 - 14,06 = 359,09 \text{ К}$) или 85,94°C.

Пример 5. Давление насыщенного пара уксусной кислоты (CH_3COOH) при температуре 372,15 К составляет 53,33 кПа. Рассчитать нормальную температуру кипения CH_3COOH ($T_{\text{н.кип}}$), если теплота ее испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) равна 34,26 кДж/моль.

Решение. Используем интегральную форму уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процесса испарения (3.12):

$$\ln \frac{p^\circ}{p} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{н.кип}}} \right),$$

выразив из нее искомую величину ($T_{\text{н.кип}}$):

$$\begin{aligned} T_{\text{н.кип}} &= \frac{T}{1 - \frac{RT}{\Delta H_{\text{исп}}} \ln \frac{p^\circ}{p}} = \\ &= \frac{372,15 \text{ К}}{1 - \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 372,15 \text{ К}}{34\,260 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}} \ln \frac{101\,325 \text{ Па}}{53\,330 \text{ Па}}} = \\ &= 395,05 \text{ К} = 121,9^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Пример 6. Давление насыщенного пара над кристаллическим нафталином (C_{10}H_8) при температурах 325,8 К и 348,0 К составляет 133 Па и 667 Па соответственно, а над жидким нафталином при 359,0 К и 374,9 К – 1330 Па и 2660 Па соответственно. Вычислить

теплоты сублимации ($\Delta H_{\text{субл}}$), испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) и плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) нафталина.

Решение. Для нахождения теплот сублимации и испарения бензола воспользуемся интегральной формой уравнения Клапейрона – Клаузиуса в виде (3.13):

$$\Delta H_{\text{субл}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 325,8 \text{ К} \cdot 348,0 \text{ К} \ln \frac{667 \text{ Па}}{133 \text{ Па}}}{348,0 \text{ К} - 325,8 \text{ К}} =$$

$$= 68\,465 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 68,465 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 359,0 \text{ К} \cdot 374,9 \text{ К} \ln \frac{2660 \text{ Па}}{1330 \text{ Па}}}{374,9 \text{ К} - 359,0 \text{ К}} =$$

$$= 48\,781 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 48,781 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Теплоту плавления бензола можно определить при помощи закона Гесса (3.15):

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп}} = 68,465 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} -$$

$$- 48,781 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} = 19,684 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 7. Используя изобарическую ($p = 1 \text{ атм}$) диаграмму двухкомпонентной системы А – В типа «жидкость – пар» (рис. 3.11), необходимо: 1) нанести на диаграмму состояния фигуративную точку, отвечающую системе, состоящей из 4 моль вещества А и 16 моль вещества В, нагретой до температуры 350 К; 2) определить: а) число фаз, находящихся в равновесии в системе при указанных условиях, составы этих фаз и их количества (в молях); б) количество вещества А (в молях), которое находится в каждой из фаз при заданных условиях; в) число степеней свободы системы; 3) рассчитать, сколько молей и какого компонента необходимо добавить к системе, чтобы при постоянной температуре полностью перевести ее в пар.

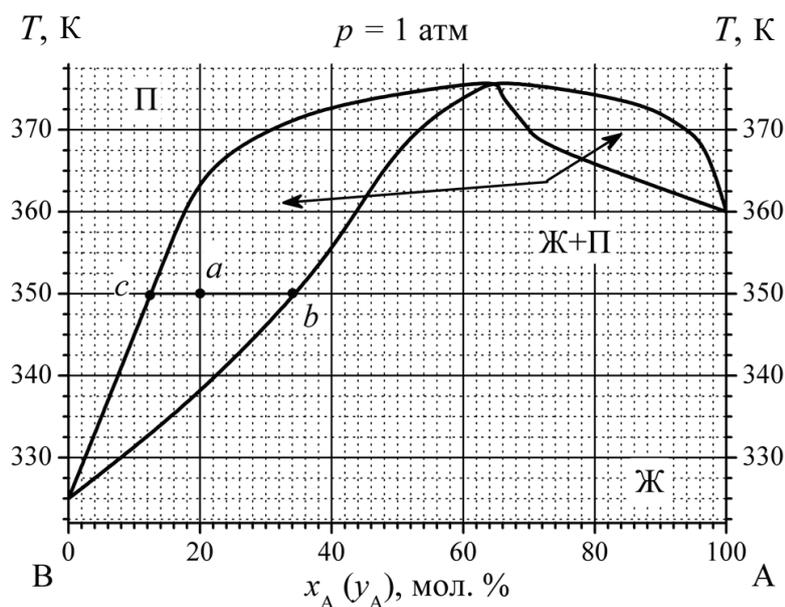


Рис. 3.11. Изобарическая диаграмма состояния типа «жидкость – пар» двухкомпонентной системы А – В с максимумом температуры кипения

Решение. 1. Для того, чтобы нанести фигуративную точку системы на диаграмму состояния, рассчитываем состав системы:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} 100\% = \frac{4 \text{ моль}}{4 \text{ моль} + 16 \text{ моль}} 100\% = 20 \text{ мол. \%}.$$

Находим на диаграмме положение фигуративной точки системы по точке пересечения изотермы $T = 350 \text{ К}$ и перпендикуляра к оси составов, проведенного из точки, соответствующей 20 мол. % А. Обозначаем фигуративную точку буквой a (рис. 3.11).

2. Поскольку фигуративная точка a лежит в области Ж + П, система является гетерогенной и состоит из двух фаз – жидкого раствора и насыщенного пара над ним. Для определения составов сосуществующих фаз через точку a параллельно оси составов проводим отрезок до пересечения с линиями жидкости и пара. Получаем ноду cab (рис. 3.11). Точки пересечения ноды с линиями пара и жидкости являются фазовыми точками соответственно пара (точка c) и жидкости (точка b). По точкам c и b определяем составы находящихся в равновесии фаз: в паре – 12 мол. % А и 88 мол. % В, в жидкости – 34 мол. % А и 66 мол. % В.

Для нахождения количеств фаз (в моль), находящихся в равновесии, используем правило рычага (3.17). Сначала находим

длины плеч рычага: плечо пара $l_{\text{п}} = ca = 20 - 12 = 8$, плечо жидкости $l_{\text{ж}} = ab = 34 - 20 = 14$. Составляем систему уравнений и решаем ее:

$$\begin{cases} n_{\text{ж}}l_{\text{ж}} = n_{\text{п}}l_{\text{п}}, \\ n_{\text{ж}} + n_{\text{ж}} = n_0, \\ n_{\text{ж}} \cdot 14 = n_{\text{п}} \cdot 8, \\ n_{\text{ж}} + n_{\text{п}} = 20, \end{cases}$$

$$n_{\text{ж}} = 7,27 \text{ моль}, n_{\text{п}} = 12,73 \text{ моль}.$$

Вычисляем количества компонентов А и В в каждой из фаз:

$$n_{\text{А,ж}} = x_{\text{А,ж}}n_{\text{ж}} = 0,34 \text{ мол. \%} \cdot 7,27 \text{ моль} = 2,47 \text{ моль};$$

$$n_{\text{В,ж}} = x_{\text{В,ж}}n_{\text{ж}} = 0,66 \text{ мол. \%} \cdot 7,27 \text{ моль} = 4,80 \text{ моль};$$

$$n_{\text{А,п}} = y_{\text{А,п}}n_{\text{п}} = 0,12 \text{ мол. \%} \cdot 12,73 \text{ моль} = 1,53 \text{ моль};$$

$$n_{\text{В,п}} = y_{\text{В,п}}n_{\text{п}} = 0,88 \text{ мол. \%} \cdot 12,73 \text{ моль} = 11,20 \text{ моль}.$$

Проверим полученные результаты. Поскольку общее содержание компонента А в системе составляет 4 моль, то суммарное количество вещества А в жидкости и паре должно также быть равно 4 моль. Действительно, $n_{\text{А,ж}} + n_{\text{А,п}} = 2,27 \text{ моль} + 1,73 \text{ моль} = 4 \text{ моль}$.

Для расчета числа степеней свободы системы в точке *a* воспользуемся правилом фаз Гиббса в виде уравнения (3.7) (при $p = \text{const}$ $n = 1$). Система состоит из двух фаз ($\Phi = 2$; Ж + П) и для полного описания ее свойств необходимо указать три параметра: температуру гетерогенного (двухфазного) равновесия (при заданном давлении), а также содержание одного из компонентов (например, А) в жидкости ($x_{\text{А}}$) и в паре ($y_{\text{А}}$). Отметим, что молярную долю другого компонента В в этих фазах дополнительно указывать нет необходимости, поскольку она может быть легко определена из соотношений: $x_{\text{А}} + x_{\text{В}} = 1$ ($y_{\text{А}} + y_{\text{В}} = 1$). Обсуждаемая система является двухкомпонентной ($k = 2$; компоненты А и В), поэтому:

$$f_a = k - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

т. е. система является моновариантной. Это означает, что для полного описания системы в точке *a* необходимо указать только один параметр, чтобы по известной диаграмме состояния определить значения двух других. Например, если известно содержание компонента А в жидкости ($x_{\text{А}}$) в двухфазной системе (Ж + П), то

тем самым однозначно определяется содержание компонента А в паре (y_A), а также температура, при которой эти фазы находятся в равновесии.

3. Согласно диаграмме состояния (рис. 3.11), чтобы систему из точки a полностью перевести в пар, к ней необходимо добавить компонент В, причем в таком количестве, чтобы фигуративная точка системы переместилась в точку c (точнее, в точку, расположенную на бесконечно малую величину левее точки c). Обозначим искомое количество молей компонента В через x , тогда:

$$x_A^a = \frac{n_A}{n}, \quad x_A^c = \frac{n_A}{n+x},$$

откуда

$$x = \frac{x_A^a - x_A^c}{x_A^c} n = \frac{20 \text{ мол. \%} - 12 \text{ мол. \%}}{12 \text{ мол. \%}} \cdot 20 \text{ моль} = 13,33 \text{ моль}.$$

Пример 8. На рис. 3.12 представлена диаграмма плавкости двухкомпонентной системы А – В. Необходимо: 1) определить температуры плавления чистых компонентов А и В; 2) указать молярный состав химических соединений, образующихся в данной системе; установить температуру плавления соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения); определить температуру, при которой неустойчивое соединение плавится с разложением (инконгруэнтно); 3) пояснить смысл всех линий и областей на диаграмме; 4) указать вид фаз и их состав (в мол. % или в виде химической формулы) для систем, обозначенных на диаграмме фигуративными точками E_1 , z , s ; 5) указать наименьшую температуру, при которой в системе возможно существование жидкой фазы; определить состав этого расплава и назвать фазы, находящиеся с ним в равновесии при этой температуре, указав фазовые точки этих фаз; 6) установить температуры начала и окончания плавления твердых смесей, содержащих: а) 50 мол. % вещества А; б) 90 мол. % вещества В; 7) равновесная смесь при температуре 700 К содержит 1 моль вещества В и 9 моль вещества А; определить состав сосуществующих фаз (в мол. %), количество каждой фазы (в молях) и количество вещества А в каждой из фаз (в молях).

Решение. 1. Компонент А плавится при температуре $T_A = 550^\circ\text{C}$, компонент В – при $T_B = 900 \text{ К}$.

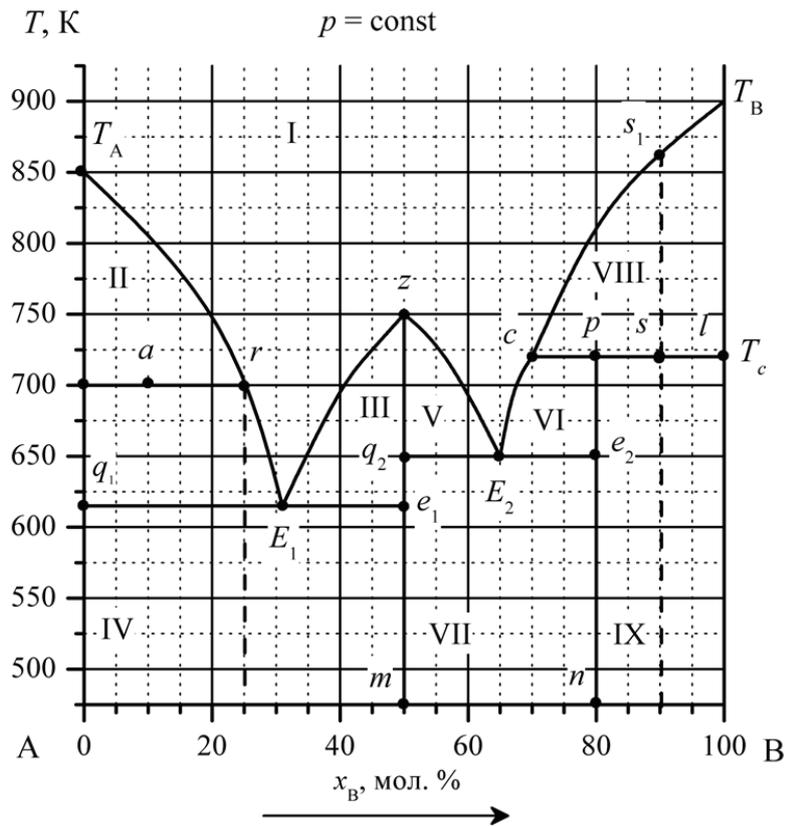


Рис. 3.12. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы А – В

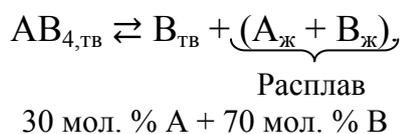
2. В системе образуется два химических соединения. Молярный состав первого: 50 мол. % А и 50 мол. % В ($A:B = 1:1$), а его химическая формула АВ. Существованию соединения АВ отвечает вертикальная линия zm , а максимум в точке z соответствует его температуре плавления, равной 750 К. Это соединение плавится без разложения (конгруэнтно). Второе соединение имеет молярный состав: 20 мол. % А и 80 мол. % В ($A:B = 1:4$), его химическая формула AB_4 . Существованию этого соединения отвечает вертикальная линия pn , которая не заканчивается максимумом, а обрывается в точке p , лежащей на горизонтальной линии $cpsl$. Линия $cpsl$ – изотерма, или перитектическая температура T_c , выше которой неустойчивое соединение AB_4 разлагается в твердой фазе. Таким образом, соединение AB_4 плавится инконгруэнтно (с разложением) при температуре $T_c = 720$ К.

3. Области на диаграмме: I – расплав; II – расплав + $A_{ТВ}$; III – расплав + $AB_{ТВ}$; IV – $A_{ТВ}$ + $AB_{ТВ}$; V – расплав + $AB_{ТВ}$; VI – расплав + $AB_{4,ТВ}$; VII – $AB_{ТВ}$ + $AB_{4,ТВ}$; VIII – расплав + $B_{ТВ}$; IX – $AB_{4,ТВ}$ + $B_{ТВ}$. Линии на диаграмме: $T_A E_1$ – температурная зависимость состава

расплава, равновесного с твердой фазой вещества А; E_1z – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой соединения АВ (для исходных смесей, содержащих менее 50 мол. % компонента В); E_2z – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой соединения АВ (для исходных смесей, содержащих более 50 мол. % компонента В); E_2c – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердой фазой соединения АВ₄; cs_1T_B – температурная зависимость состава расплава, равновесного с твердым веществом В; горизонтальная *эвтектическая линия* $q_1E_1e_1$ – геометрическое место фигуративных точек *инвариантных эвтектических систем*, содержащих три равновесные фазы: эвтектический расплав состава E_1 (E_1 – фазовая точка расплава), кристаллическое вещество А (q_1 – фазовая точка твердого вещества А) и кристаллическое химическое соединение АВ (e_1 – фазовая точка вещества АВ); вторая горизонтальная *эвтектическая линия* $q_2E_2e_2$ – геометрическое место фигуративных точек *инвариантных эвтектических систем*, содержащих три равновесные фазы: эвтектический расплав состава E_2 (E_2 – фазовая точка расплава), кристаллическое химическое соединение АВ (q_2 – фазовая точка вещества АВ) и кристаллическое химическое соединение АВ₄ (e_2 – фазовая точка вещества АВ₄); горизонтальная *перитектическая линия* $cpsl$ – геометрическое место фигуративных точек *инвариантных систем*, содержащих три равновесные фазы: перитектический расплав состава c (c – фазовая точка перитектического расплава), кристаллическое вещество В (l – фазовая точка твердого вещества В) и кристаллическое химическое соединение АВ₄ (p – фазовая точка соединения АВ₄), для которого перитектическая температура T_c – максимальная температура, при которой оно может существовать в твердой фазе; вертикальная линия zm соответствует существованию устойчивого химического соединения АВ вплоть до температуры его плавления, обозначенной точкой z ; вертикальная линия pn соответствует существованию неустойчивого химического соединения АВ₄ вплоть до температуры его перитектического плавления с разложением, обозначенной точкой p , при которой вещество АВ₄ исчезает, образуя расплав состава c и твердую фазу компонента В.

4. Точка E_2 – фигуративная точка гетерогенной системы, состоящей из трех фаз: эвтектического расплава, состав которого выражается фазовой точкой E_2 , кристаллического устойчивого

соединения АВ (фазовая точка q_2) и кристаллического неустойчивого соединения АВ₄ (фазовая точка e_2). Состав эвтектического расплава: 35 мол. % А и 65 мол. % В. Точка z – точка плавления устойчивого химического соединения АВ, характеризующая двухфазную гетерогенную однокомпонентную систему, в которой сосуществуют две фазы: кристаллическое соединение АВ и расплав того же состава. Точка s – фигуративная точка трехфазной гетерогенной системы, находящейся при перитектической температуре T_c и состоящей из перитектического расплава (фазовая точка c), кристаллического неустойчивого соединения АВ₄ (фазовая точка p) и твердого вещества В (фазовая точка l). Состав перитектического расплава: 30 мол. % А и 70 мол. % В. Из диаграммы видно, что при температуре T_c , когда неустойчивое соединение АВ₄ плавится с разложением в твердой фазе, состав равновесного с ним расплава не совпадает с составом самого соединения. Иными словами, когда АВ₄ плавится, оно находится в равновесии с твердым В и жидкостью, не являющейся расплавом соединения АВ₄, а просто гомогенной смесью исходных компонентов А и В перитектического состава:

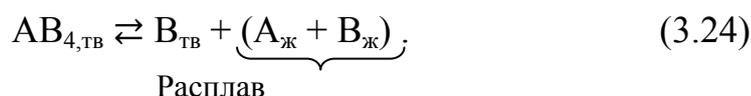


Такое плавление называется инконгруэнтным (составы плавящегося соединения и равновесного с ним расплава не являются *подобными*).

5. Самая низкая температура, при которой в системе еще может существовать жидкая фаза, – это температура 615 К, отвечающая горизонтальной *эвтектической линии* $q_1E_1e_1$. Состав эвтектического расплава при 615 К выражается фазовой точкой E_1 (69 мол. % А и 31 мол. % В). Эвтектический расплав находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами – компонентом А и химическим соединением АВ.

6. *a*) Твердая смесь, содержащая 50 мол. % В (и 50 мол. % А), является химическим соединением состава АВ. Температура его плавления 750 К выражается максимумом на диаграмме, обозначенным точкой z , это соединение начинает и полностью заканчивает плавиться при 750 К, плавление происходит без разложения (конгруэнтно); *б*) твердая смесь, содержащая 90 мол. % В

(и 10 мол.% А), отмечена на диаграмме фигуративной точкой s , она содержит три фазы и начинает плавиться при перитектической температуре $T_c = 870$ К; при плавлении этой смеси образуется расплав перитектического состава (фазовая точка c), содержащий 30 мол. % А и 70 мол. % В, твердая фаза компонента В (фазовая точка l) и твердая фаза инконгруэнтно плавящегося соединения AB_4 (фазовая точка p). Температура будет оставаться постоянной до тех пор, пока не исчезнет «последний кристаллик» соединения AB_4 в соответствии с *перитектической реакцией*



Равновесие (3.24) имеет место только при перитектической температуре T_c . При нагревании системы выше T_c равновесие (3.24) полностью смещается вправо и происходит распад неустойчивой твердой фазы $AB_{4,ТВ}$ на перитектический расплав состава c и другую твердую фазу – компонент В. При $T > T_c$ в равновесии останутся две фазы – расплав и твердый компонент В. При дальнейшем нагревании фигуративная точка системы будет перемещаться вверх по прямой линии ss_1 , а фазовая точка расплава – по линии cs_1 . Когда фазовая точка расплава при $T = 870$ К достигнет положения s_1 , в системе останется «последний кристаллик» компонента В. Достаточно повысить температуру на бесконечно малую величину dT , чтобы окончательно исчезла твердая фаза. Следовательно, исходная твердая смесь, содержащая 90 мол. % компонента В, полностью расплавится при температуре 870 К.

7. Определяем состав системы в целом в молярных долях компонентов, которые обозначим через x'_A и x'_B . Количество веществ n_0 (моль) во всей системе равно:

$$n_0 = n(A) + n(B) = 9 \text{ моль} + 1 \text{ моль} = 10 \text{ моль};$$

$$x'_A = \frac{n(A)}{n_0} = \frac{9}{10} \cdot 100\% = 90 \text{ мол. \%};$$

$$x'_B = \frac{n(B)}{n_0} = \frac{1}{10} \cdot 100\% = 10 \text{ мол. \%}.$$

Найдем положение фигуративной точки системы на диаграмме. Для этого определяем точку пересечения изотермы 700 К с вертикальной пунктирной линией, выходящей из оси составов

при 10 мол. % В. Получаем фигуративную точку a , которая находится в области II существования двухфазных гетерогенных систем, содержащих расплав и твердый компонент А. Определяем составы сосуществующих фаз. Для этого через точку a проводим ноду dar . Точки пересечения ноды с линиями, ограничивающими гетерогенную область на диаграмме, являются *фазовыми точками*, так как указывают на состав равновесных фаз. Фазовая (\cdot) r лежит на линии расплава, поэтому состав расплава:

$$x_A = 75 \text{ мол. \%}, x_B = 25 \text{ мол. \%}.$$

Фазовая (\cdot) d лежит на линии, которая соответствует существованию твердого компонента А, поэтому состав твердой фазы – 100 мол. % компонента А.

Рассчитываем количество каждой фазы в молях. Вначале записываем правило рычага: $n_{\text{тв}} \cdot da = n_{\text{р-в}} \cdot ar$, где da и ar – плечи рычага. Находим длины отрезков da и ar , которые проще и точнее выразить как разность относительного положения фазовых точек d и r и фигуративной точки a при проецировании их на ось составов: точка d – 0, точка a – 10, точка r – 25. Тогда $da = 10 - 0 = 10$, $ar = 25 - 10 = 15$.

Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 10 = n(\text{р-в}) + n(\text{тв}) \\ n(\text{р-в}) \cdot 15 = n(\text{тв}) \cdot 10. \end{cases}$$

Решая ее, получим:

$$n(\text{р-в}) = 4,0 \text{ моль}, n(\text{тв}) = 6,0 \text{ моль}.$$

Обратим внимание на то, что чем меньше плечо рычага, тем больше количество фазы, соответствующей этому плечу: $da < ar$ и $n_{\text{р-в}} > n_{\text{тв}}$.

Рассчитываем количество компонента А в расплаве. В нем содержится 75 мол. % А, поэтому $n(\text{А, р-в}) = n(\text{р-в}) \cdot x_A = 4,0 \text{ моль} \times 0,75 = 3,0 \text{ моль}$. Твердая фаза включает только компонент А, поэтому $n(\text{А, тв}) = 6,0 \text{ моль}$. Таким образом, в расплаве содержится 3,0 моль А, в твердой фазе – 6,0 моль А. Выполним проверку. Поскольку в исходной смеси содержалось 9 моль компонента А, то его суммарное количество в обеих равновесных фазах также должно быть равно 9 моль. В самом деле, $3,0 \text{ моль} + 6,0 \text{ моль} = 9,0 \text{ моль}$.

3.7. Задачи

1. Определить число степеней свободы четырехкомпонентной системы при постоянном давлении.

2. Какое максимальное число фаз может находиться в равновесии в трехкомпонентной системе при постоянной температуре ($p \neq \text{const}$)?

3. В закрытый сосуд внесли $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{ТВ}}$ и нагрели сосуд до некоторой температуры. Рассчитать вариантность систем после установления в ней химического равновесия



при $p, T = \text{const}$. Пояснить полученный результат.

4. В четырехкомпонентной системе при некоторых постоянных температуре и давлении установлено наличие пяти фаз. Находится ли данная система в состоянии равновесия? Ответ поясните.

5. Давление насыщенного пара над жидким аммиаком (NH_3) составляет 13,33 кПа и 26,66 кПа при температурах 204,8 К и 216,2 К соответственно. Рассчитав теплоту испарения аммиака, определите его нормальную температуру кипения.

6. Давление насыщенного пара над кристаллическим иодом составляет 1,333 кПа и 2,666 кПа при температурах 346,4 К и 357,9 К соответственно, а над жидким иодом – 26,66 кПа и 53,33 кПа при температурах 410,5 К и 433,0 К соответственно. Определить теплоты сублимации, испарения и плавления иода.

7. Нормальная температура кипения воды составляет $T_{\text{н.кип}} = 373,15 \text{ К}$ (100°C). Рассчитайте давление, при котором температура кипения воды составит 293,15 К (20°C). Молярную теплоту испарения воды принять равной $40,646 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а молярные объемы жидкой воды ($V_{\text{ж}}$) и водяного пара ($V_{\text{пар}}$) считать равными $18,78 \cdot 10^{-6}$ и $30,199 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Величину температурного коэффициента давления для процесса испарения воды в рассматриваемом диапазоне температур и давлений принять постоянной.

8. При давлении 1 атм в точке плавления ($T = 234,28 \text{ К}$) жидкая ртуть имеет плотность $13,69 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а твердая – $14,19 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Рассчитать температуру плавления ртути при давлении $3,5 \cdot 10^7 \text{ Па}$, если молярная теплота плавления ртути составляет $2,30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9. Давление насыщенного пара над $\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{ж}}$ при 451,2 К составляет 666 Па, а при 484,7 К – 2 666 Па. Определите давление насыщенного пара над жидкой H_2SO_4 при температуре 520 К.

10. На какую величину следует повысить давление, чтобы ртуть плавилась при температуре 236,3 К, если при температуре тройной точки (234,3 К) теплота плавления составляет $2,30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а молярные объемы твердой и жидкой фаз составляют соответственно $14,14 \cdot 10^{-6}$ и $15,65 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$?

11. До какого значения нужно снизить давление, чтобы температура кипения диэтиланилина составила 463,2 К, если при давлении 1 атм он кипит при температуре 488,7 К, а его теплота испарения составляет $48,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

12. Используя данные о составах жидкости (x_A , мол. %) и насыщенного пара (y_A , мол. %), находящихся в равновесии в двухкомпонентной системе, состоящей из веществ А и В, при различных температурах и постоянном давлении ($p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$), построить изобарическую диаграмму состояния двухкомпонентной системы А – В в координатах «температура – состав».

x_A , мол. %	y_A , мол. %	T , К	x_A , мол. %	y_A , мол. %	T , К
0	0,0	376,0	20	47,5	364,0
5	16,0	373,0	25	53,0	361,0
10	29,0	370,0	30	58,0	358,5
15	40,0	366,6	35	62,5	356,0
40	64,8	354,0	72	74,0	344,4
45	67,5	351,8	75	75,0	344,0
50	69,5	350,0	80	76,0	344,6
55	71,0	348,0	85	77,3	345,6
60	72,0	346,6	90	79,0	346,4
65	72,5	345,8	95	85,0	348,0
70	73,0	344,8	100	100	350,0

Нанести на диаграмму состояния фигуративную точку, соответствующую системе, состоящей из h моль вещества А и q моль вещества В, нагретой до температуры T .

Вариант	h , моль	q , моль	T , К	Вариант	h , моль	q , моль	T , К
1	2,0	18,0	372	6	12,0	8,0	350
2	4,0	12,0	368	7	6,5	3,5	350
3	2,5	7,5	364	8	9,0	11,0	354
4	4,0	6,0	360	9	5,5	4,5	356
5	2,0	3,0	358	10	3,5	6,5	360

Определить в этой точке: а) число степеней свободы системы; б) число фаз, находящихся в равновесии в системе, составы этих фаз и их количества (моль); в) количество вещества А (моль), которое находится в каждой из фаз при заданных условиях.

Какая смесь называется азеотропной? Каковы температура и состав азеотропа? Сколько степеней свободы имеет азеотропная смесь при температуре азеотропа?

13. Используя данные по составам жидкости (x_A , мол. %) и насыщенного пара (y_A , мол. %), находящихся в равновесии в двухкомпонентной системе А – В при различных температурах и постоянном давлении ($p = 101\,325$ Па), построить изобарическую диаграмму состояния системы А – В в координатах «температура – состав». Пояснить смысл фазовых областей, линий и особых точек на этой диаграмме.

Вариант	Состав фаз, мол. %		T, К	Состав фаз, мол. %		T, К
	x_A	y_A		x_A	y_A	
1	А – HNO ₃ (азотная кислота), В – H ₂ O (вода)					
	0,0	0,0	373,0	38,3	38,3	393,0
	13,9	2,1	382,4	48,5	73,0	389,1
	17,5	4,2	384,8	54,7	85,0	383,8
	18,3	5,1	385,3	65,1	94,2	375,9
	22,5	9,0	387,8	71,9	97,2	369,1
	27,7	16,0	390,5	76,5	98,8	365,0
	34,1	25,9	392,4	81,6	99,3	361,4
	37,4	36,5	392,9	100,0	100,0	356,4
2	А – HF (фтороводород), В – H ₂ O (вода)					
	0,0	0,0	373,0	44,4	63,3	381,7
	5,0	0,8	374,6	50,3	81,0	374,7
	9,2	1,8	375,8	56,0	92,2	363,9
	18,9	6,4	379,8	60,0	94,5	355,0
	22,8	10,6	381,4	64,7	97,1	345,0
	27,9	17,8	383,3	69,8	98,7	334,1
	34,4	32,0	385,0	79,8	99,2	318,1
	35,8	35,8	385,4	87,9	99,5	306,5
	39,7	47,5	384,4	100,0	100,0	292,5
3	А – H ₂ O (вода), В – N ₂ H ₄ (гидразин)					
	0,0	0,0	386,5	54,6	66,6	391,6
	11,0	6,3	389,0	59,9	76,7	389,6

Вариант	Состав фаз, мол. %		T, K	Состав фаз, мол. %		T, K
	x_A	y_A		x_A	y_A	
	18,3	13,0	390,3	68,3	88,0	386,6
	23,9	17,3	391,2	73,8	93,4	383,3
	28,4	22,6	391,8	80,8	97,3	379,8
	32,6	25,9	392,2	84,7	98,6	377,5
	36,7	34,1	392,7	89,3	99,3	375,8
	41,5	41,5	393,1	95,5	99,9	374,1
	51,7	62,1	392,1	100,0	100,0	373,0

При помощи диаграммы состояния проследить фазовые превращения, имеющие место при изобарическом нагревании жидкой смеси, содержащей a мол. % вещества А при температуре T_a , до температуры, при которой эта жидкость полностью перейдет в пар. Указать температуру начала кипения жидкой смеси a и состав первого пузырька пара, температуру исчезновения последней капли раствора и ее состав.

Пар, содержащий b мол. % вещества В, изобарически охлаждаются от температуры T_b . Указать температуру начала конденсации пара и состав первой капли жидкости, температуру окончания конденсации и состав последнего пузырька пара.

Вариант	a , мол. % А	T_a, K	b , мол. % В	T_b, K	c , моль А	d , моль В	T_e, K
1	10,0	360,0	20,0	390,0	12,0	8,0	385,0
2	90,0	290,0	80,0	390,0	7,5	7,5	380,0
3	80,0	374,0	90,0	392,0	18,0	2,0	380,0

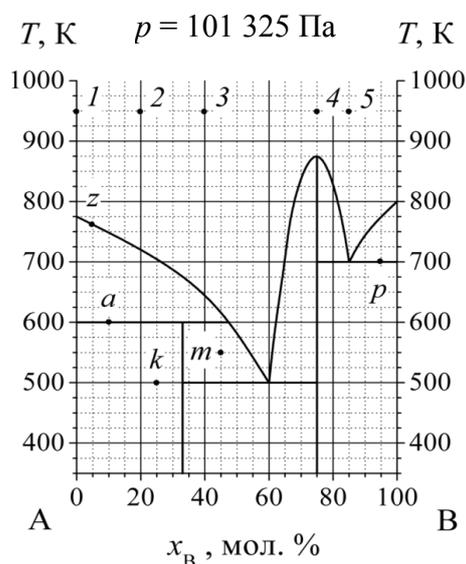
Смесь из c моль вещества А и d моль вещества В нагрета при постоянном давлении ($p = 101\,325$ Па) до температуры T_e . Определить, сколько молей вещества А будет находиться при этой температуре в жидкости, а сколько – в паре.

Рассчитать вариантность следующих систем: а) азеотропная смесь компонентов А и В при температуре азеотропа; б) смесь из c моль вещества А и d моль вещества В при температуре T_e ; в) пар, содержащий b мол. % вещества В, находящийся при температуре T_b ; г) компонент А в точке его кипения при $p = 101\,325$ Па. Пояснить результаты.

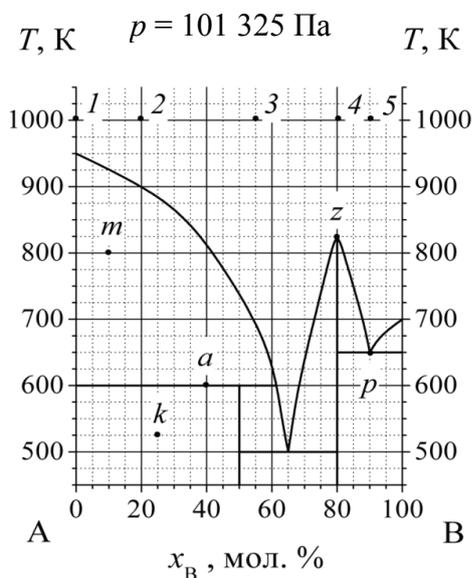
14. Используя изобарическую диаграмму плавкости двухкомпонентной системы А – В, ответить на следующие вопросы.

Каковы температуры плавления чистых компонентов А и В? Сколько химических соединений образуется в данной системе, ка-

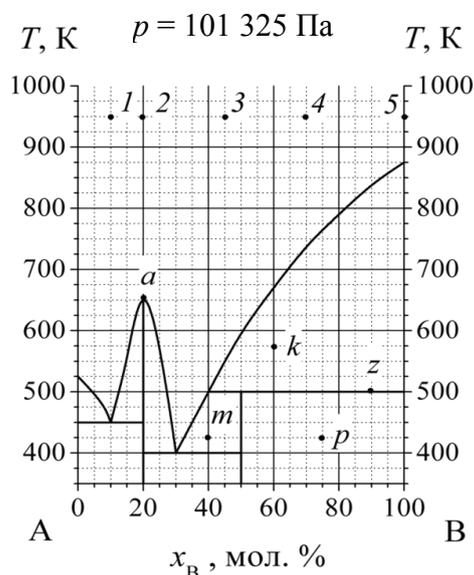
ков химический состав этих соединений (химическая формула)? Для устойчивого в твердом состоянии (конгруэнтно плавящегося) соединения указать температуру плавления, для неустойчивого (плавящегося инконгруэнтно) – температуру, выше которой оно начинает распадаться в твердом состоянии.



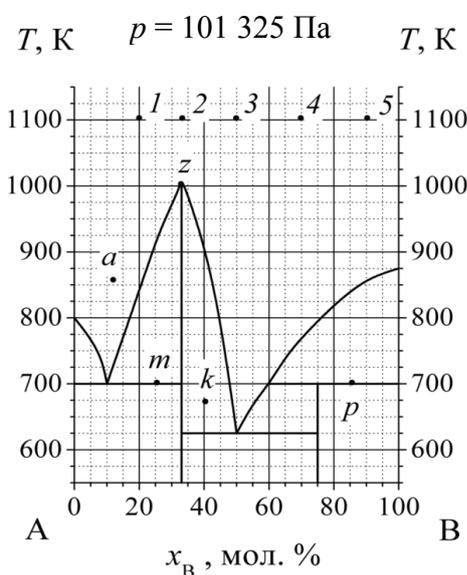
Вариант 1



Вариант 2



Вариант 3



Вариант 4

Указать смысл фазовых областей и линий на диаграмме состояния.

Обозначив буквами E_1, E_2 эвтектические точки на диаграмме состояния, указать состав (в мол. %) эвтектических расплавов, а также фазы, находящиеся в равновесии с этими расплавами.

Установить, сколько равновесных фаз сосуществует в системах, которым на диаграмме состояния отвечают фигуративные точки a, k, m, p, z ? Чему равно число степеней свободы систем и что это означает?

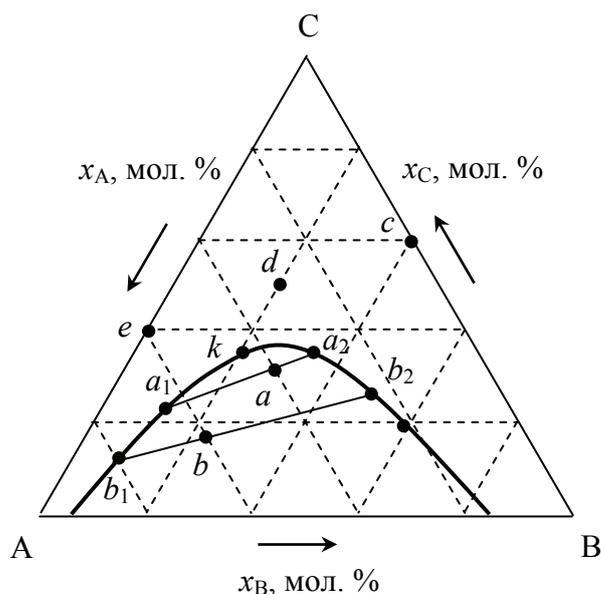
Указать самую низкую температуру, при которой в системе А – В еще возможно существование расплава.

Определить, при какой температуре начнется и при какой закончится плавление твердой смеси, содержащей b мол. % компонента В?

Вариант	b , мол. % В	q , моль А	d , моль В	T_1 , К
1	70,0	0,5	19,5	725,0
2	30,0	12,0	8,0	700,0
3	15,0	5,0	15,0	550,0
4	45,0	16,0	4,0	750,0

Равновесная смесь, состоящая из q моль вещества А и d моль вещества В, находится при температуре T_1 . Определить, сколько моль вещества А содержится при этой температуре в расплаве и сколько – в твердой фазе.

15. Опишите приведенную ниже диаграмму растворимости трехкомпонентной системы А – В – С, указав смысл областей, линий и точек ($a-e, k$), отмеченных на ней. Рассчитайте число степеней свободы системы в точках b, e, k .



Используя диаграмму растворимости, опишите процессы, протекающие при перемещении фигуративной точки системы: а) из точки e в точку b ; б) из точки d в точку a ; в) из точки c в точку b .

Дайте полное количественное описание системы (рассчитав количества молей каждого компонента системы в системе в целом и в каждой из образующих систему фаз), если фигуративной точкой системы является точка d (a , e , b), а общее количество вещества в системе составляет 20 (15, 40, 60) молей.

Система состоит из: а) 3 молей компонента А, 4 молей компонента В и 3 молей компонента С; б) 2 молей вещества А, 3 молей вещества В и 5 молей вещества С; в) 12 молей вещества А, 4 молей вещества В и 2 молей вещества С. Рассчитав состав системы, нанесите на диаграмму состояния ее фигуративную точку. Рассчитайте количество молей каждого вещества (А, В и С) в каждой из образующих систему фаз.

Ответьте на следующие вопросы: а) какой компонент (и в каком количестве) необходимо добавить к системе, которая на диаграмме состояния обозначена фигуративной точкой b , чтобы сделать ее гомогенной, если общее количество вещества в системе составляет 25 молей; б) какие вещества (и в каких количествах) следует добавить к системе, обозначенной на диаграмме состояния точкой c и содержащей 3 моля вещества В, чтобы фигуративная точка системы переместилась в точку b ; в) сколько молей и какого вещества нужно добавить к системе, отмеченной на диаграмме точкой d и содержащей 2 моля вещества В, чтобы система имела состав: 40 мол. % вещества А, 45 мол. % вещества В и 15 мол. % вещества С.

4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1. Калориметрия

4.1.1. Описание калориметра с изотермической оболочкой

Тепловые эффекты различных процессов экспериментально определяют при помощи специальных приборов – калориметров, имеющих, в зависимости от назначения, различную конструкцию. Схема калориметра, применяемого при проведении лабораторных работ 5.1, 5.4, приведена на рис. 4.1.

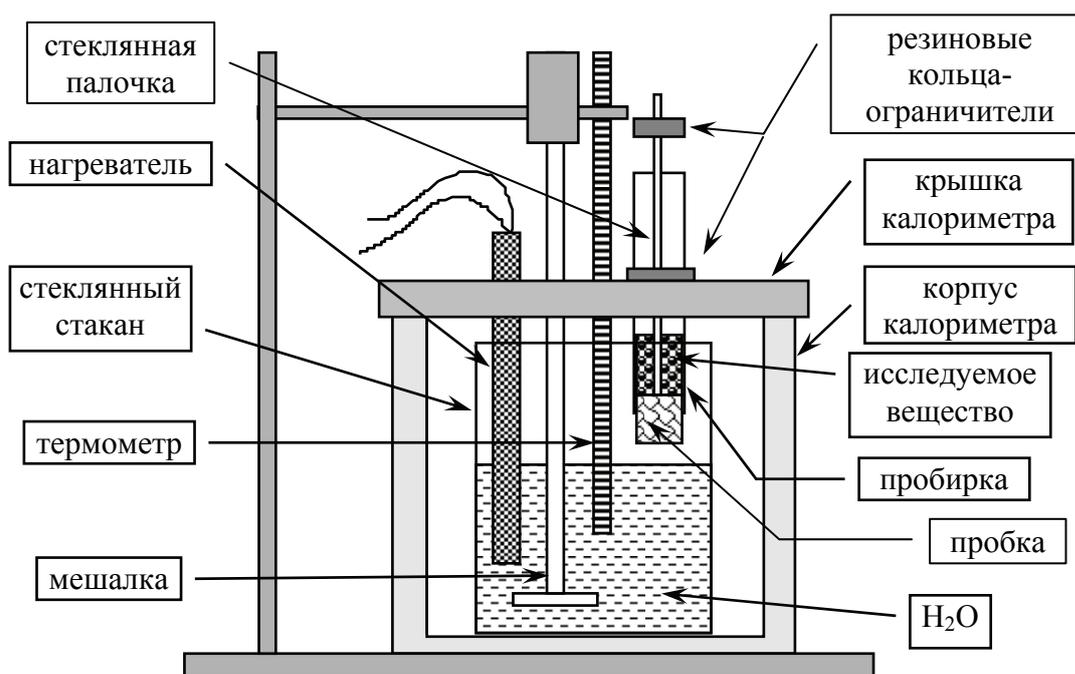


Рис. 4.1. Схема лабораторного калориметра, содержащего ячейку для определения теплоты растворения вещества

Внутренний стеклянный сосуд (стакан), в который помещается определенное количество калориметрической жидкости (например, дистиллированной воды), вставляется во внешний сосуд (корпус) калориметра. Калориметр закрывается крышкой, в отверстия которой вставлены термометр, мешалка, пробирка с исследуемым веществом.

дваемым веществом, а также нагреватель. Крышка калориметра жестко укреплена на штативе и не передвигается.

Изменение температуры, вызванное процессом, происходящим в калориметре ($\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$), связано с тепловым эффектом процесса (ΔH при $p = \text{const}$) соотношением*

$$\Delta H = -k \cdot \Delta T, \quad (4.1)$$

где k – константа калориметра, Дж · К⁻¹.

Константа калориметра k , или теплоемкость калориметра, представляет собой величину, численно равную количеству теплоты, которое необходимо сообщить участвующей в теплообмене части калориметра, чтобы повысить ее температуру на 1 К.

Значение константы калориметра на практике определяют обычно при помощи трех различных способов: расчетного (1), с использованием стандартного вещества (2) и электрического (3).

1. Приближенный расчет константы калориметра проводят по уравнению (4.2)

$$k = \sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i, \quad (4.2)$$

где m_i и c_i – соответственно массы и теплоемкости всех частей калориметра, участвующих в процессе теплообмена (калориметрической жидкости, исследуемого вещества, термометра, нагревателя, мешалки и т. д.),

2. В этом случае константу калориметра определяют по уравнению (4.1), проведя в калориметре процесс, тепловой эффект которого можно точно рассчитать, используя справочные данные.

3. При помощи электрического метода константу калориметра определяют, пропуская через нагреватель в течение определенного количества времени определенное количество электричества и определяя повышение температуры калориметрической жидкости (ΔT^*), вызванное этим процессом.

* Знак «←» в формуле (4.1) появляется из-за того, что величины ΔH и ΔT для любых процессов, протекающих в калориметре, различаются по знаку (так, например, при протекании в калориметре экзотермического процесса $\Delta H < 0$ (теплота выделяется), а $\Delta T > 0$), вследствие чего всегда $\Delta H / \Delta T < 0$; константа калориметра – напротив, величина положительная.

4.1.2. Определение константы калориметра электрическим методом

Для определения константы калориметра во внутренний калориметрический сосуд наливают 300 мл дистиллированной воды и вставляют сосуд во внешний металлический стакан, после чего калориметр на штативе поднимают и плотно прижимают к крышке, в которую вставлены нагреватель, термометр, мешалка и пробирка с исследуемым веществом. Затем включают мешалку, для чего напряжение на лабораторном автотрансформаторе (ЛАТРе) плавно повышают до установления скорости вращения мешалки, соответствующей хорошему перемешиванию жидкости (40–50 В).

Через 2–3 мин после начала перемешивания калориметрической жидкости начинают измерение ее температуры, каждые 30 с записывая показания термометра (10–12 показаний – «начальный период опыта»). Затем при помощи переключателя начинают пропускать ток через электрический нагреватель, погруженный в калориметрическую жидкость, продолжая производить запись температуры (каждые 30 с – «главный период»). Через 3 мин ток выключают, а запись температуры продолжают вести еще 5–7 мин, каждые 30 с записывая показания термометра («конечный период»). Если в течение «начального» и «конечного» периодов температура калориметрической жидкости не изменялась, то изменение ее температуры за счет нагрева электрическим током (ΔT^*) определяют по формуле

$$\Delta T^* = T_2 - T_1, \quad (4.3)$$

где T_1 и T_2 – температуры калориметрической жидкости до (в «начальном периоде») и после (в «конечном периоде») нагрева ее электрическим током.

На основании показаний амперметра и вольтметра по закону Джоуля – Ленца рассчитывают количество сообщенной системе теплоты:

$$-\Delta H = I \cdot U \cdot \tau, \quad (4.4)$$

где I – сила тока, проходящего через нагреватель ($\approx 1,5$ А); U – падение напряжения на нагревателе (10–15 В); τ – время пропускания тока через нагреватель (180 с).

Далее по уравнению (4.5) находят константу калориметра

$$k = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{\Delta T^*}. \quad (4.5)$$

4.2. Колориметрия

Колориметрическую методику применяют при определении содержания в растворе (концентрации) окрашенного, т. е. поглощающего свет, вещества (в молекулярной или ионной форме). Методика применима для систем, в которых выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера, согласно которому оптическая плотность окрашенного раствора пропорциональна концентрации поглощающего свет вещества и толщине поглощающего слоя:

$$D = \epsilon Cl, \quad (4.6)$$

где D – оптическая плотность; ϵ – молярный коэффициент поглощения; C – молярная концентрация поглощающего свет вещества; l – толщина слоя поглощающего свет раствора.

Величина ϵ зависит от природы вещества, длины волны падающего света и температуры. Молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность раствора с единичной концентрацией при единичной толщине поглощающего слоя; если C и l измеряют в моль \cdot л⁻¹ и см, то ϵ измеряется в л \cdot моль⁻¹ \cdot см⁻¹ (в СИ размерность ϵ – м² \cdot моль⁻¹).

Для повышения чувствительности методики оптическую плотность раствора определяют в том диапазоне длин волн, в котором вещество наиболее сильно поглощает свет; если раствор содержит несколько поглощающих свет веществ, то стараются выбирать интервал длин волн, в котором поглощающая способность окрашенных компонентов раствора различается наиболее сильно.

4.2.1. Описание фотометра КФК-3-01

Рабочий диапазон длин волн КФК-3-01 составляет 315–990 нм при выделяемом спектральном интервале 5 нм. Диапазон измерений составляет 1–100% для коэффициента пропускания (T) и 0–2 для оптической плотности (D). Время установления рабочего режима (прогрев прибора) для КФК-3-01 составляет 10 мин.

Принцип действия фотометра основан на сравнении потока излучения Φ_0 , прошедшего через «холостую пробу» (растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому проводится

измерение) и потока излучения Φ , прошедшего через исследуемый раствор. Коэффициент пропускания T и оптическая плотность раствора D рассчитываются по выражениям

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100\%; \quad D = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi}. \quad (4.7)$$

Общий вид фотометра КФК-3-01 приведен на рис. 4.2. Кюветное отделение закрывается крышкой 2. Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется перемещением ручки 7 до упора влево или вправо. В первом случае в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой» (задняя кювета), во втором – кювета с исследуемым раствором. При открытой крышке кюветного отделения шторка автоматически перекрывает световой поток. Ручка 6 служит для поворота дифракционной решетки и установки требуемой длины волны.

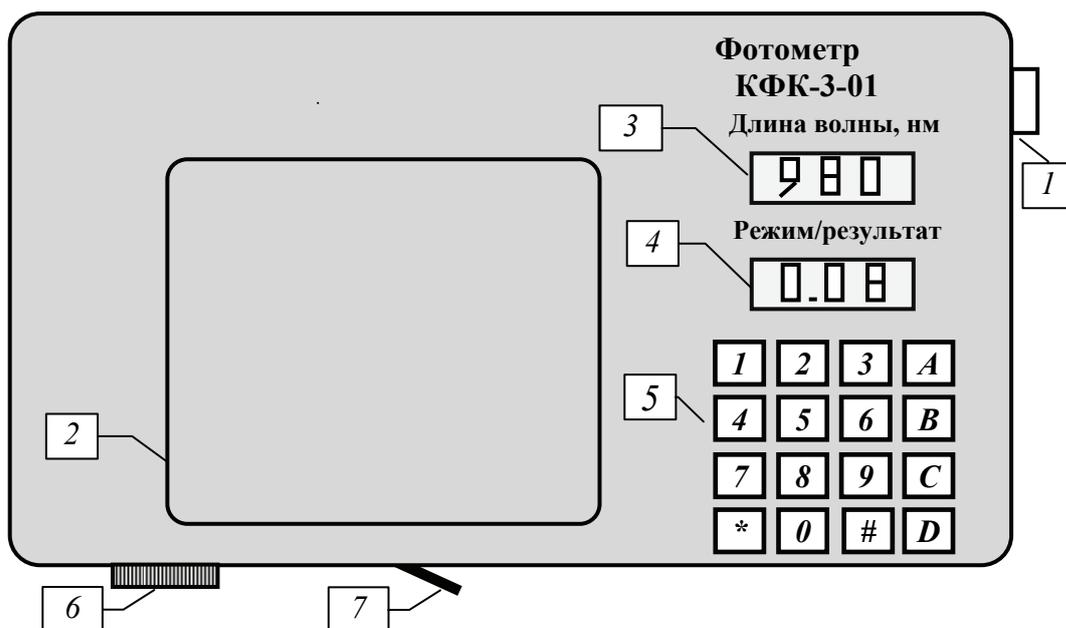


Рис. 4.2. Общий вид фотометра КФК-3-01:

- 1 – тумблер «СЕТЬ»; 2 – крышка кюветного отделения;
- 3 – жидкокристаллический дисплей (индикация длины волны);
- 4 – жидкокристаллический дисплей (индикация режима и результата измерений); 5 – кнопки управления фотометром; 6 – ручка установки длины волны; 7 – ручка перемещения кювет

Клавиатура КФК-3-01 состоит из 16 кнопок, предназначенных для выполнения различных режимов работы.

Кнопка «D» предназначена для выбора режима работы (τ – коэффициент пропускания, A – оптическая плотность и др.), кнопка «#» используется для градуировки фотометра по «холостой пробе».

4.2.2. Измерение оптической плотности

Включить тумблер «СЕТЬ» и открыть крышку кюветного отделения*, подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме: на верхнем дисплее отображается символ завода-изготовителя «ОАО ЗОМЗ», на нижнем – «ПРОГРЕВ ПРИБОРА» и показания таймера; через 2,5 мин на верхнем дисплее отображается надпись – шифр фотометра «КФК-3-01»; через 5 мин автоматически учитывается «нулевой отсчет», включается источник излучения: на верхнем дисплее отображается значение длины волны в нанометрах, на нижнем – надпись «ПРОГРЕВ ЛАМПЫ» и показания таймера. По истечении 10 мин фотометр выдает звуковой сигнал** готовности к работе, на нижнем дисплее отображается надпись – «ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ». Фотометр готов к работе***.

Ручкой 6 установить требуемую длину волны подводкой со стороны коротких длин волн к более длинным. Если при установке значение длины волны превысило требуемое, надо вернуться на 20–30 нм к более коротким волнам и подвести к требуемому значению длины волны.

Кювету сравнения заполнить дистиллированной водой и установить в дальний, а кювету с исследуемым раствором – в ближний отсек кюветодержателя. Жидкость наливается в кюветы до метки на боковой стороне кюветы или немного выше уровня метки. При заполнении кюветы жидкостью и установке кюветы в кюветодержатель нельзя касаться рабочих участков поверхностей (ниже

* Далее крышку кюветного отделения закрывать при проведении измерений.

** Для его отключения следует нажать кнопку «D».

*** Для сокращения времени подготовки фотометра к работе при закрытой крышке кюветного отделения после включения тумблера «СЕТЬ» последовательно 2 раза с интервалом 20–30 с нажать кнопку «D». После звукового сигнала и появления надписи «ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ» фотометр готов к работе. Погрешность измерений при этом не нормируется.

метки на боковой стороне кюветы), поскольку наличие загрязнений или капель жидкости на рабочей поверхности кюветы приводит к получению неверных результатов измерений.

Ручку перемещения кювет 7 установить в левое положение и закрыть крышку кюветного отделения. Кнопкой «D» выбрать режим измерения – «A – оптическая плотность», нажать кнопку «#», при этом на верхнем дисплее отображается надпись «ГРАДУИРОВКА», которая через 2–3 с исчезает и вместо нее появляется надпись «ИЗМЕРЕНИЕ»; на нижнем дисплее отображается значение «A = 0,000 ± 0,002» (если значение отображается с большим отклонением, необходимо повторно нажать кнопку «#»). Ручку 7 переместить вправо до упора, при этом на нижнем дисплее отображается значение оптической плотности исследуемого раствора. После завершения измерений ручку 7 переместить в левое положение, нажать кнопку «D» и открыть крышку кюветного отделения.

4.3. Поляриметрия (сахариметрия)

Данная методика применяется для определения содержания в растворе оптически активных веществ, способных вращать плоскость поляризации света. Величина угла вращения зависит от природы оптически активного вещества, его концентрации в растворе и от толщины слоя раствора и может быть рассчитана по уравнению (4.8):

$$\alpha = \alpha_M Cl, \quad (4.8)$$

где α_M – молярный коэффициент вращения; C – молярная концентрация вещества; l – толщина слоя раствора.

Величина α_M зависит от природы вещества, длины волны падающего света, природы растворителя и температуры, при этом α_M убывает приблизительно обратно пропорционально квадрату длины волны поляризованного света (вращательная дисперсия). Молярный коэффициент вращения представляет собой угол вращения плоскости поляризации света определенной длины волны раствором оптически активного вещества с единичной концентрацией.

цией при единичной толщине поглощающего слоя; если C и l измеряют в моль \cdot л $^{-1}$ и см, то α_M измеряется в градус($^\circ$) \cdot л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$ (в СИ размерность α_M – градус($^\circ$) \cdot м 2 \cdot моль $^{-1}$).

Оптически активные вещества могут быть право- и левовращающими: первые поворачивают плоскость поляризации света вправо (вращение по часовой стрелке), вторые – влево (против часовой стрелки). Для правовращающих веществ $\alpha_M > 0$, для левовращающих – $\alpha_M < 0$.

4.3.1. Описание сахариметра универсального СУ-5

Для измерения угла вращения плоскости поляризации используют специальные оптические приборы, называемые поляриметрами (сахариметрами), причем на практике чаще всего применяют полутеневые поляриметры. В таком поляриметре положение плоскости поляризации светового луча определяется по наступлению равной слабой освещенности (установка на полутень). При других положениях анализатора поле зрения в окуляре разделено на две части различной освещенности или все поле освещено ярко. Такое устройство обеспечивает более высокую точность измерений, так как чувствительность глаза к различию в освещенности значительно выше, чем к установлению полного затемнения. Если полутеневое положение найдено правильно (рис. 4.3, б), то малейший поворот анализатора влево (рис. 4.3, а) или вправо (рис. 4.3, в) нарушает равномерность освещения вплоть до резкого контраста в освещенности обеих половин зрения. При отсутствии поляриметрической трубки с рас-

твором, содержащим оптически активное вещество, в желобке поляриметра полутеневое положение должно соответствовать нулю по шкале (нулевое положение поляриметра). При исследовании растворов, содержащих оптически

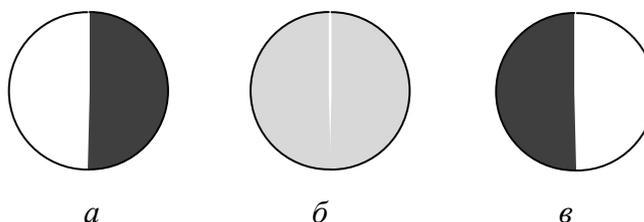


Рис. 4.3. Поле зрения в окуляре полутеневого сахариметра (поляриметра).

Положения анализатора:
a – крайнее левое, *б* – нулевое,
в – крайнее правое

активные вещества, угол вращения плоскости поляризации света определяют при помощи верньера (шкалы Нониуса) (рис. 4.4). Здесь нониус (верхняя шкала) показывает $10,85^\circ$. Целая часть определяется показаниями нулевого деления нониуса, а дробная – номером деления нониуса, совпадающего с делением основной шкалы (стрелка).

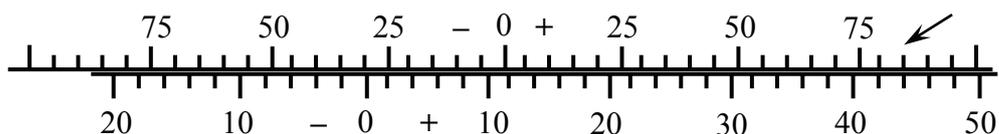


Рис. 4.4. Определение угла вращения плоскости поляризации света при помощи верньера (шкалы Нониуса)

Общий вид полутеневого сахариметра СУ-5 приведен на рис. 4.5.

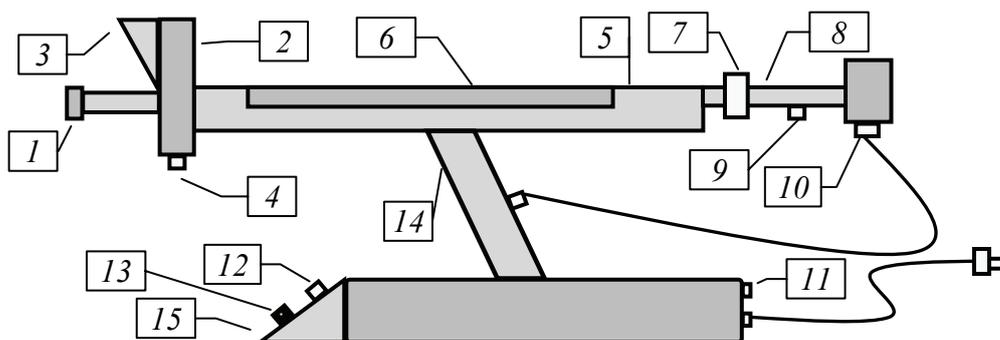


Рис. 4.5. Общий вид сахариметра СУ-5:

- 1 – лупа; 2 – измерительная головка;
 3 – монитор для считывания показаний; 4 – клиновой компенсатор;
 5 – кюветное отделение; 6 – крышка кюветного отделения; 7 – траверса;
 8 – оправа поляризатора; 9 – поворотная обойма; 10 – осветительный узел;
 11 – плавкая вставка; 12 – кнопка включения осветителя;
 13 – ручка регулировки яркости осветителя; 14 – стойка;
 15 – основание стойки

При работе его следует подключить к сети, после чего включить осветитель (кнопка 12). Поляриметрическую трубку заполнить дистиллированной водой таким образом, чтобы в трубке не осталось ни одного пузырька воздуха, и поместить в кюветное отделение. Поворотную обойму 9 установить в положение «С». При помощи ручки 13 добиться оптимальной (максимальной) освещенности зрительного поля. Вращая клиновой компенсатор 4 вправо или влево, добиться того, чтобы яркость правого и левого

полей в окуляре была одинаковой (установка на полутень, рис. 4.3, б). Показания верньера (шкалы Нониуса) при этом (α_0) должны быть равны $0,0^\circ$ (если эти показания несколько отличаются от нуля ($\alpha_0 < 0$ или $\alpha_0 > 0$), то при работе с исследуемым раствором измеренное значение угла вращения плоскости поляризации света ($\alpha_{\text{изм}}$) следует откорректировать с учетом величины α_0 : $\alpha_{\text{р-ра}} = \alpha_{\text{изм}} - \alpha_0$).

После настройки сахариметра поляриметрическую трубку заполнить исследуемым раствором, содержащим оптически активное вещество, трубку поместить в кюветное отделение и при помощи клинового компенсатора добиться одинаковой освещенности левого и правого полей в окуляре (установка на полутень, рис. 4.3, б). По верньеру (шкале Нониуса) считать полученный результат.

4.3.2. Описание поляриметра POLAX-2L

Поляриметр POLAX-2L является автоматизированным прибором, который относится к полутеневым поляриметрам и позволяет измерять угол вращения плоскости поляризации света раствором, содержащим оптически активное вещество ($-179,95^\circ < \alpha < +180,0^\circ$ с шагом $0,05^\circ$), а также непосредственно содержание сахара в растворе. Источником излучения является светоизлучающий диод, генерирующий световой пучок с длиной волны 589 нм. Прибор может функционировать в интервале температур $5-40^\circ\text{C}$ при относительной влажности воздуха не более 80%. Схема поляриметра POLAX-2L приведена на рис. 4.6.

Для работы поляриметр следует подключить к сети, после чего включить при помощи выключателя 3, заполнить поляриметрическую трубку дистиллированной водой* и поместить в кюветное отделение на подставку. Переключить кнопку переключения режима измерений влево (при этом прибор работает в режиме определения угла вращения плоскости поляризации света) и убедиться в том, что калибровочная лампа включена. Если лампа выключена, то одновременно нажимать тумблеры 8 и 9 или 9 и 10 до тех пор,

* Трубка должна быть полностью заполнена водой; если в ней осталось небольшое количество пузырьков, то их необходимо собрать в воздушную ловушку (утолщение на поляриметрической трубке).

пока калибровочная лампа не загорится. В окуляре должна наблюдаться картина, изображенная на рис. 4.3, б (установка на полутень); если правая полуокружность ярче левой (рис. 4.3, в), нажимать тумблер 8, пока яркость полуокружностей не выровняется, если левая полуокружность ярче правой (рис. 4.3, а), яркости полуокружностей выровнять при помощи тумблера 10.

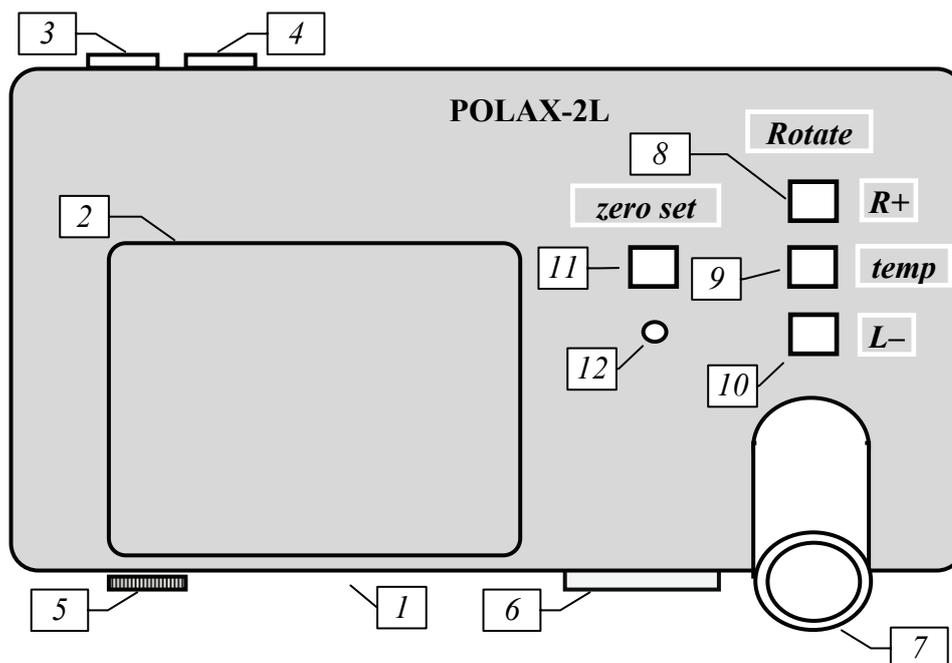


Рис. 4.6. Общий вид поляриметра POLAX-2L:

- 1 – корпус; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – выключатель;
- 4 – гнездо разъема сетевого кабеля; 5 – кнопка переключения режима измерений (влево – индикация угла вращения плоскости поляризации света, вправо – содержание сахара);
- 6 – дисплей; 7 – окуляр; 8 – тумблер правосторонней ротации;
- 9 – тумблер включения режима быстрой ротации/индикации температуры подставки образца; 10 – тумблер левосторонней ротации;
- 11 – тумблер обнуления показаний (настройка на «нуль»);
- 12 – лампа готовности прибора к обнулению

Добившись установки поляриметра на полутень (одинаковая яркость правой и левой полуокружностей в окуляре), нажать тумблер обнуления показаний 11. Прибор готов к работе. Заполнить поляриметрическую трубку раствором, содержащим оптически активное вещество, поместить трубку в кюветное отделение и наблюдать за картиной в окуляре 7. Сверкающие полуокружности будут иметь различную яркость. Если более яркой является правая

окружность, выровнять яркость полей в поле зрения при помощи тумблера 8, если наоборот, использовать тумблер 10*. Показания на дисплее в момент установки одинаковой яркости правой и левой полуокружностей обозначают угол вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором.

Если необходимо узнать температуру подставки для образцов (отвечающей температуре жидкости в поляриметрической кювете), нажать тумблер 9 и удерживать его в течение 2–3 с или дольше. На дисплее высветится температура подставки для образцов. Если тумблер 9 отпустить, на дисплее вновь высветится последнее значение, отвечающее углу вращения плоскости поляризации света исследуемым раствором.

* Для ускорения настройки поляриметра на полутень одновременно с тумблерами 8 или 10 следует нажимать тумблер 9 (включение режима быстрой ротации).

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5.1. Лабораторная работа № 1 Определение теплоты растворения соли

5.1.1. Теоретическая часть

Растворение веществ в растворителях (в частности, солей в воде) обычно сопровождается тепловым эффектом (поглощением или выделением теплоты). Причина этого заключается в следующем. При внесении твердого вещества в воду происходит разрушение его кристаллической решетки и переход ионов (атомов, молекул) в образующийся при этом раствор. Процесс разрушения кристаллической решетки требует энергозатрат и протекает эндотермически ($\Delta H_1 > 0$). Если в растворитель переходят ионы растворяемого вещества, то они, интенсивно взаимодействуя с водой, гидратируются, причем процесс гидратации всегда сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_2 < 0$). В соответствии с законом Гесса, теплоту растворения вещества в растворителе ($\Delta H_{\text{раств}}$) можно представить как сумму тепловых эффектов описанных выше процессов

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_1 + \Delta H_2. \quad (5.1)$$

Из соотношения (5.1) видно, что вещество растворяется экзотермически ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$) в случае, если $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$, и эндотермически ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$), когда $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$. Растворение в воде щелочей (NaOH, KOH), сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl) и некоторых солей (CuSO_4 , NaI) протекает экзотермически. Большинство солей (NaCl , NH_4NO_3 , KNO_3 др.) растворяется в воде эндотермически (с поглощением тепла).

Количественно процесс растворения веществ характеризуют при помощи интегральных молярных или интегральных удельных теплот растворения. *Интегральная молярная (удельная) теплота растворения ΔH_m ($\Delta H_{\text{уд}}$)* – это тепловой эффект, сопровождающий растворение одного моля (1 кг) химического соединения в чистом растворителе (в воде) с образованием раствора определенной мо-

ляльной концентрации (m). ΔH_m измеряется в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а $\Delta H_{\text{уд}}$ – в $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, при этом обе величины зависят от природы растворяющегося вещества, природы растворителя, температуры и концентрации образующегося раствора.

5.1.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: экспериментально определить интегральную молярную ($\Delta H_m^{\text{э}}$) и интегральную удельную ($\Delta H_{\text{уд}}^{\text{э}}$) теплоты растворения исследуемой соли, сравнить полученный результат со справочной величиной ($\Delta H_m^{\text{т}}$).

Приборы, оборудование, реактивы: калориметр с изотермической оболочкой; весы Adventurer; мерный стакан на 400 мл; мерный цилиндр; пробирка с пробкой; исследуемая соль (KCl, KNO₃, NH₄NO₃, KBr, NH₄Cl); дистиллированная вода.

Ход работы

1. В мерный стакан на 400 мл наливают 300 мл дистиллированной воды, отмерив ее при помощи мерного цилиндра, после чего стакан с водой помещают в корпус калориметра.

2. В пробирку с пробкой помещают 4–5 г исследуемой соли (навеску берут с помощью весов Adventurer) таким образом, чтобы стеклянная палочка касалась пробки, закрывающей пробирку снизу, и помещают пробирку с исследуемым веществом в крышку калориметра.

3. Подняв калориметр на штативе, плотно прижимают его к крышке, затем включают мешалку (см. с. 114).

4. По методике, описанной в подпункте 4.1.2 (с. 114), определяют значения константы калориметра, предварительно занеся результаты измерений в табл. 5.1 и построив по ним зависимость $T = f(t)^*$.

Таблица 5.1

Результаты измерений

t , мин														
T , К														

* Если температура калориметрической жидкости в течение «начального» (T_1) или «конечного» (T_2) периодов изменялась, то значение ΔT^* определяют не по формуле (4.3), а по методике, предложенной преподавателем.

5. Не выключая мешалку, продолжают измерение температуры калориметрической жидкости в течение 5–7 мин, записывая показания термометра каждые 30 с (второй «начальный период опыта»), после чего, вытолкнув стеклянной палочкой пробку из пробирки, сбрасывают соль в калориметрическую жидкость. Происходит растворение соли в воде («главный период опыта»), сопровождающееся резким изменением температуры калориметрической жидкости. В течение 5–7 мин продолжают эксперимент, записывая показания термометра каждые 30 с («конечный период опыта»), после чего выключают мешалку, опускают калориметр на штативе, выливают раствор из мерного стакана в раковину и ополаскивают его, пробирку, пробку, а также стеклянные части калориметра, контактировавшие с раствором, дистиллированной водой.

6. Заносят результаты измерений в табл. 5.1 и наносят их на график $T = f(t)$, после чего по формуле (5.2) определяют изменение температуры калориметрической жидкости за счет растворения в ней соли

$$\Delta T_x = T_4 - T_3, \quad (5.2)$$

где T_3 и T_4 – температуры калориметрической жидкости до (во втором «начальном периоде») и после (во втором «конечном периоде») растворения в ней исследуемой соли*.

7. По формуле (4.1) рассчитывают тепловой эффект ΔH_x , сопровождающий растворение взятой навески соли в 300 мл воды.

8. Рассчитав количество молей соли n по формуле

$$n = \frac{m_{\text{соли}}}{M}, \quad (5.3)$$

где $m_{\text{соли}}$ и M – соответственно масса навески соли (г) и молярная масса соли ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), определяют значения интегральной удельной и интегральной молярной теплот растворения исследуемой соли:

$$\Delta H_{\text{уд}}^{\text{э}} = \frac{\Delta H_x}{m_{\text{соли}}}, \quad (5.4)$$

* Если температура калориметрической жидкости в течение второго «начального» (T_3) или второго «конечного» (T_4) периодов изменялась, то значение ΔT_x определяют не по формуле (5.2), а по методике, согласованной с преподавателем.

$$\Delta H_m^{\text{э}} = \frac{\Delta H_x}{n}. \quad (5.5)$$

9. Вычислив моляльную концентрацию образовавшегося раствора m

$$m = \frac{n_{\text{соли}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.6)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса калориметрической жидкости (воды), кг, определяют справочное значение $\Delta H_m^{\text{т}}$ (табл. П.5), при необходимости используя методы графической или аналитической интерполяции.

10. Сравнивают результаты эксперимента со справочными данными, рассчитав абсолютную ($\delta(\Delta H_m^{\text{э}})$) и относительную ($\varepsilon(\Delta H_m^{\text{э}})$) погрешность определения интегральной молярной теплоты растворения соли:

$$\delta(\Delta H_m^{\text{э}}) = \left| \Delta H_m^{\text{э}} - \Delta H_m^{\text{т}} \right|, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (5.7)$$

$$\varepsilon(\Delta H_m^{\text{э}}) = \left| \frac{\Delta H_m^{\text{э}} - \Delta H_m^{\text{т}}}{\Delta H_m^{\text{т}}} \right| \cdot 100\%. \quad (5.8)$$

5.2. Лабораторная работа № 2 Определение теплоты реакции нейтрализации

5.2.1. Теоретическая часть

Для исследования тепловых эффектов химических реакций (или физико-химических процессов), протекающих при сливании растворов (например, реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью), конструкцию калориметра несколько видоизменяют (рис. 5.1).

Если тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью



определяют, сливая некоторые объемы растворов кислоты и щелочи, то необходимо учитывать, что суммарный тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре (ΔH_x), включает в себя как собственно тепловой эффект реакции нейтрализации ($\Delta H_{p.n}$), так и тепловые эффекты разбавления кислоты ($\Delta H_{p.k}$) и щелочи ($\Delta H_{p.щ}$):

$$\Delta H_x = \Delta H_{p.n} + \Delta H_{p.k} + \Delta H_{p.щ} \quad (5.10)$$

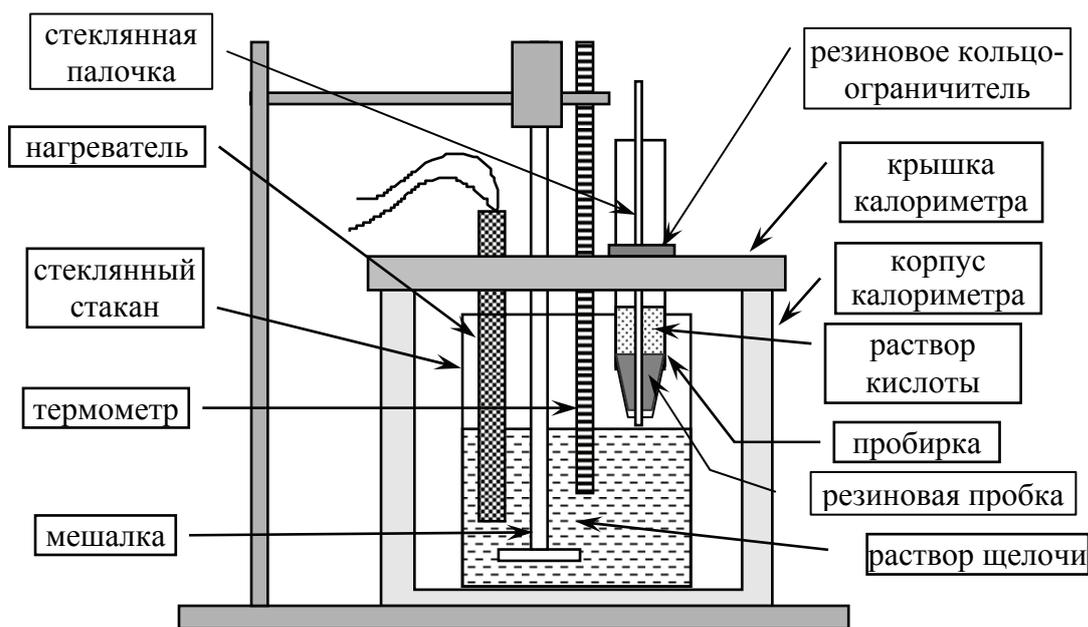


Рис. 5.1. Схема лабораторного калориметра, содержащего ячейку для определения теплоты процесса взаимодействия сильной кислоты со щелочью

Поскольку в данном случае (рис. 5.1) объем раствора щелочи намного больше объема раствора кислоты ($V_{щ} > V_k$), то теплотой разбавления щелочи можно пренебречь ($\Delta H_{p.щ} \approx 0$). Тепловой эффект реакции (5.9) рассчитывается на взаимодействие одного моля кислоты с одним молем щелочи (один пробег реакции), величины же ΔH_x , $\Delta H_{p.n}$ и $\Delta H_{p.k}$ в уравнении (5.10) характеризуют процессы, в которых участвует $\nu_{HCl} < 1^*$. Учитывая это, тепловой эффект реакции (5.9) ($\Delta H_{p.n}^{\ominus}$) может быть найден при помощи соотношения

* Чтобы гарантировать полное прореагирование одного из реагентов, его берут в недостатке, соответственно, второй реагент – в избытке; при изучении реакции (5.9) на практике в избытке удобнее брать щелочь ($\nu_{кон} > \nu_{HCl}$).

$$\Delta H_{\text{р.н}}^{\text{э}} = \frac{\Delta H_{\text{x}} - \Delta H_{\text{р.к}}}{\nu_{\text{HCl}}}. \quad (5.11)$$

Количественно процесс разбавления растворов характеризуют при помощи интегральных молярных теплот разбавления. *Интегральная молярная теплота разбавления* ($\Delta H_{m_1}^{m_2}$) представляет собой тепловой эффект, сопровождающий разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества от большей концентрации m_1 до меньшей концентрации m_2 . $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ измеряется в кДж · моль⁻¹ и зависит от природы вещества, природы растворителя, температуры и концентраций исходного и образующегося раствора. Учитывая, что $\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{\text{р.к}} / \nu_{\text{HCl}}$, выражение (5.11) можно преобразовать к виду

$$\Delta H_{\text{р.н}}^{\text{э}} = \frac{\Delta H_{\text{x}}}{\nu_{\text{HCl}}} - \Delta H_{m_1}^{m_2}, \quad (5.12)$$

величину $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ в котором можно найти экспериментально либо рассчитать по уравнению (1.22).

5.2.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: экспериментально определить теплоту реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью $\Delta H_{\text{р.н}}^{\text{э}}$ и сравнить полученный результат с рассчитанным по справочным данным $\Delta H_{\text{р.н}}^{\text{T}}$.

Приборы, оборудование, реактивы: калориметр с изотермической оболочкой; мерный стакан на 400 мл; мерный цилиндр; мерные пипетки на 5 и 10 мл; пробирка; раствор щелочи (KOH или NaOH, $C = 0,1$ моль · л⁻¹); раствор сильной кислоты (HCl, $C = 1-4$ моль · л⁻¹).

Ход работы

1. В мерный стакан на 400 мл наливают 300 мл раствора щелочи, отмерив его при помощи мерного цилиндра, после чего стакан помещают в корпус калориметра.

2. В предварительно высушенную стеклянную пробирку, закрытую резиновой пробкой, с помощью пипетки вливают 3–10 мл

раствора сильной кислоты заданной концентрации* и помещают пробирку в крышку калориметра.

3. Подняв калориметр на штативе, плотно прижимают его к крышке, затем включают мешалку (см. с. 114).

4. По методике, описанной в подпункте 4.1.2 (с. 114), определяют значения константы калориметра, предварительно занеся результаты измерений в табл. 5.2 и построив по ним зависимость $T = f(t)$ **.

Таблица 5.2

Результаты измерений

t , мин															
T , К															

5. Не выключая мешалку, продолжают измерение температуры калориметрической жидкости в течение 5–7 мин, записывая показания термометра каждые 30 с (второй «начальный период опыта»), после чего, приподняв стеклянную палочку, вливают в раствор щелочи раствор сильной кислоты. Протекает реакция нейтрализации (второй «главный период опыта»), что сопровождается резким увеличением температуры калориметрической жидкости. В течение 5–7 мин продолжают эксперимент, записывая показания термометра каждые 30 с (второй «конечный период опыта»), после чего выключают мешалку, опускают калориметр на штативе, выливают раствор из мерного стакана в раковину и ополаскивают его, пробирку, стеклянную палочку с резиновой пробкой, а также стеклянные части калориметра, контактировавшие с раствором, дистиллированной водой.

6. Заносят результаты измерений в табл. 5.2 и наносят их на график $T = f(t)$, после чего по формуле (5.2) определяют изменение температуры калориметрической жидкости во втором «главном периоде» ΔT_x .

7. По формуле (4.1) рассчитывают тепловой эффект ΔH_x , сопровождающий взаимодействие сильной кислоты со щелочью.

* Объем и концентрацию раствора кислоты указывает преподаватель.

** Если температура калориметрической жидкости в течение «начального» (T_1) или «конечного» (T_2) периодов изменялась, то значение ΔT^* определяют не по формуле (4.3), а по методике, предложенной преподавателем.

8. Рассчитав количество молей щелочи ($v_{щ}$) и сильной кислоты (v_k) по формулам

$$v_{щ} = C_{щ}V_{щ}, v_k = C_kV_k, \quad (5.13)$$

где $C_{щ}$ и $V_{щ}$, C_k и V_k – концентрация (моль · л⁻¹) и объем (л) растворов щелочи и кислоты соответственно, убеждаются в том, что кислота взята в недостатке, а щелочь в избытке ($v_{щ} > v_k$).

9. Рассчитав концентрацию кислоты после разбавления ее щелочью $C_{к,2} = v_k / (V_k + V_{щ})$, находят моляльную концентрацию раствора кислоты до (m_1) и после разбавления ее щелочью (m_2)

$$m_1 = \frac{1000 \cdot C_k}{1000 \cdot \rho_k - C_k M_k}, \quad (5.14)$$

$$m_2 = \frac{1000 \cdot C_{к,2}}{1000 \cdot \rho_{к,2} - C_{к,2} M_k}, \quad (5.15)$$

где ρ_k и $\rho_{к,2}$ – плотности раствора кислоты до и после ее разбавления, г · см⁻³ (табл. 12 справочника [9]), M_k – молярная масса кислоты, г · моль⁻¹.

10. Определив справочные значения ΔH_{m_1} , ΔH_{m_2} (табл. П.6), при необходимости используя методы графической или аналитической интерполяции, по формуле (1.22) вычисляют значение $\Delta H_{m_1}^{m_2}$, после чего по уравнению (5.12) рассчитывают величину $\Delta H_{р.н}^{\circ}$.

11. Рассчитав при помощи первого следствия из закона Гесса значение $\Delta H_{р.н}^T$ *

$$\Delta H_{р.н}^T = \Delta H_{298}^{\circ} = 1 \cdot \Delta H_{f,298,H_2O}^{\circ} - 1 \cdot \Delta H_{f,298,OH^-}^{\circ}, \quad (5.16)$$

рассчитывают абсолютную ($\delta(\Delta H_{р.н}^{\circ})$) и относительную ($\varepsilon(\Delta H_{р.н}^{\circ})$) погрешность определения теплоты реакции нейтрализации:

$$\delta(\Delta H_{р.н}^{\circ}) = \left| \Delta H_{р.н}^{\circ} - \Delta H_{р.н}^T \right|, \text{ кДж}, \quad (5.17)$$

$$\varepsilon(\Delta H_{р.н}^{\circ}) = \left| \frac{\Delta H_{р.н}^{\circ} - \Delta H_{р.н}^T}{\Delta H_{р.н}^T} \right| \cdot 100\%. \quad (5.18)$$

* Для водных растворов $\Delta H_{f,298,H^+}^{\circ} = 0$.

5.3. Лабораторная работа № 3

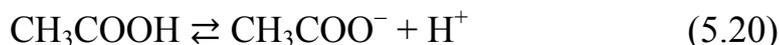
Определение теплоты диссоциации слабой кислоты

5.3.1. Теоретическая часть

В отличие от сильных, слабые кислоты в растворах находятся в частично, а в сильно концентрированных растворах – полностью в недиссоциированном состоянии. Поэтому тепловой эффект процесса взаимодействия растворов слабой кислоты и щелочи (ΔH_x) включает в себя не только теплоты реакции нейтрализации (5.9) ($\Delta H_{p.n}$), а также теплоты разбавления кислоты ($\Delta H_{p.k}$) и щелочи ($\Delta H_{p.щ}$), но и теплоту диссоциации слабой кислоты ($\Delta H_{дисс}$)

$$\Delta H_x = \Delta H_{p.n} + \Delta H_{p.k} + \Delta H_{p.щ} + \Delta H_{дисс}. \quad (5.19)$$

Поскольку объем раствора щелочи намного больше объема раствора кислоты (рис. 5.1) ($V_{щ} > V_k$), теплотой разбавления щелочи можно пренебречь ($\Delta H_{p.щ} \approx 0$). Тепловой эффект реакции (5.9), а также процесса диссоциации слабой кислоты



рассчитывают на превращение одного моля вещества, величины же ΔH_x , $\Delta H_{p.n}$ и $\Delta H_{p.k}$ в уравнении (5.19) характеризуют процессы, в которых $\nu_k \neq 1$. Учитывая это, теплоту диссоциации слабой кислоты ($\Delta H_{дисс}$) можно выразить из уравнения

$$\Delta H_{дисс} = \frac{\Delta H_x}{\nu_k} - \Delta H_{298}^\circ - \Delta H_{m_1}^{m_2}, \quad (5.21)$$

где ΔH_{298}° – теплота реакции нейтрализации, которую можно определить экспериментально либо рассчитать по уравнению (5.16), $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ – интегральная молярная теплота разбавления слабой кислоты ($\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{p.k} / \nu_k$), которую также можно найти экспериментально либо вычислить с помощью формулы (1.22).

5.3.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: экспериментально определить теплоту диссоциации слабой кислоты.

Приборы, оборудование, реактивы: калориметр с изотермической оболочкой; мерный стакан на 400 мл; мерный цилиндр; мерная пипетка на 5 мл; пробирка; раствор щелочи (KOH или NaOH, $C = 0,1$ моль · л⁻¹); раствор слабой кислоты (НСООН, $C = 5$ моль · л⁻¹).

Ход работы

1. В мерный стакан на 400 мл наливают 300 мл раствора щелочи, отмерив его при помощи мерного цилиндра, после чего стакан помещают в корпус калориметра.

2. В предварительно высушенную стеклянную пробирку, закрытую резиновой пробкой, с помощью пипетки вливают 3–5 мл раствора слабой кислоты заданной концентрации и помещают пробирку в крышку калориметра.

3. Подняв калориметр на штативе, плотно прижимают его к крышке, затем включают мешалку (см. с. 114).

4. По методике, описанной в подпункте 4.1.2 (с. 114), определяют значения константы калориметра, предварительно занеся результаты измерений в табл. 5.3 и построив по ним зависимость $T = f(t)$.

Таблица 5.3

Результаты измерений

t , мин															
T , К															

5. Не выключая мешалку, продолжают измерение температуры в течение 5–7 мин, записывая показания термометра каждые 30 с (второй «начальный период опыта»), после чего, приподняв стеклянную палочку, вливают в раствор щелочи раствор слабой кислоты, что сопровождается резким увеличением температуры калориметрической жидкости. В течение 5–7 мин продолжают эксперимент, записывая показания термометра каждые 30 с (второй «конечный период опыта»), далее выключают мешалку, опускают калориметр на штативе, выливают раствор из стакана в раковину и ополаскивают его, пробирку, стеклянную палочку с резиновой пробкой и стеклянные части калориметра, контактировавшие с раствором, дистиллированной водой.

6. Заносят результаты измерений в табл. 5.1 и наносят их на график $T = f(t)$, после чего по формуле (5.2) определяют изменение

температуры калориметрической жидкости во втором «главном периоде» ΔT_x .

7. По формуле (4.1) рассчитывают тепловой эффект ΔH_x , сопровождающий взаимодействие слабой кислоты со щелочью.

8. Рассчитав количество молей щелочи ($v_{щ}$) и слабой кислоты (v_k) по формулам (5.13), убеждаются в том, что кислота взята в недостатке, а щелочь в избытке ($v_{щ} > v_k$).

9. Найдя концентрацию кислоты после разбавления ее щелочью $C_{к,2} = v_k / (V_k + V_{щ})$, по формулам (5.14), (5.15) вычисляют молярную концентрацию раствора кислоты до (m_1) и после разбавления ее щелочью (m_2), после чего, определив справочные значения ΔH_{m_1} , ΔH_{m_2} (табл. П.6), применяя методы графической или аналитической интерполяции, по формуле (1.22) вычисляют значение $\Delta H_{m_1}^{m_2}$.

10. Рассчитав по уравнению (5.16) теплоту реакции нейтрализации кислоты щелочью (ΔH_{298}°), при помощи выражения (5.21) находят величину $\Delta H_{дисс}$.

5.4. Лабораторная работа № 4 Определение теплоты образования кристаллогидрата

5.4.1. Теоретическая часть

Тепловой эффект реакции гидратации безводной соли



можно рассчитать при помощи первого следствия из закона Гесса

$$\Delta H_{298}^\circ = 1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{MeAn} \cdot n \text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}}^\circ - (1 \cdot \Delta H_{f,298,\text{MeAn}_{\text{кр}}}^\circ + n \cdot \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}^\circ), \quad (5.23)$$

а также найти, используя уравнение (5.24)

$$\Delta H_{298}^\circ = 1 \cdot \Delta H_{m,\text{MeAn}_{\text{кр}}} - 1 \cdot \Delta H_{m,\text{MeAn} \cdot n \text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}}, \quad (5.24)$$

где $\Delta H_{m, \text{MeAn}_{\text{кр}}}$ и $\Delta H_{m, \text{MeAn} \cdot n \text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}}$ – интегральные молярные теплоты растворения безводной соли (MeAn) и ее кристаллогидрата ($\text{MeAn} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) соответственно, которые могут быть взяты из справочника или найдены экспериментально, при помощи калориметрии (в последнем случае эксперимент необходимо проводить таким образом, чтобы концентрации растворов, образующихся при растворении в воде безводной соли (MeAn) и ее кристаллогидрата ($\text{MeAn} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) были одинаковыми).

5.4.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: экспериментально определить теплоту образования кристаллогидрата (ΔH°) и сравнить полученный результат с рассчитанным по справочным данным (ΔH^{T}).

Приборы, оборудование, реактивы: калориметр с изотермической оболочкой; весы Adventurer; мерные стаканы на 400 мл (2 шт.); мерный цилиндр; пробирка с пробкой (2 шт.); безводная соль (CuSO_4 , Na_2CO_3 и др.) и ее кристаллогидрат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.); дистиллированная вода.

Ход работы

1. По методике, описанной в пп. 1–8 лабораторной работы № 1 («Определение теплоты растворения соли») определяют интегральную молярную теплоту растворения безводной соли MeAn ($\Delta H_{m, \text{MeAn}_{\text{кр}}}$).

2. Аналогичным образом находят интегральную молярную теплоту растворения кристаллогидрата $\text{MeAn} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H_{m, \text{MeAn} \cdot n \text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}}$), проводя эксперимент таким образом, чтобы молярная концентрация образующегося раствора была такой же, как и первом опыте. Для этого величину навески кристаллогидрата (m_2) рассчитывают по формуле

$$m_2 = \frac{m_1 M_2}{M_1}, \quad (5.25)$$

где m_1 – масса навески безводной соли, г; M_1 и M_2 – молярные массы безводной соли и ее кристаллогидрата соответственно, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Объем дистиллированной воды ($V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл), которую наливают в мерный стакан, находят по уравнению

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 300 - \frac{18 \cdot n \cdot m_2}{M_2}, \quad (5.26)$$

где n – число молекул H_2O в одной формульной единице кристаллогидрата $\text{MeAn} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

3. По уравнению (5.24) рассчитывают величину $\Delta H^{\text{э}}$, после чего, найдя по формуле (5.23) значение ΔH^{T} , вычисляют абсолютную ($\delta(\Delta H^{\text{э}})$) и относительную ($\varepsilon(\Delta H^{\text{э}})$) погрешности определения теплоты образования кристаллогидрата:

$$\delta(\Delta H^{\text{э}}) = \left| \Delta H^{\text{э}} - \Delta H^{\text{T}} \right|, \text{ кДж}, \quad (5.27)$$

$$\varepsilon(\Delta H^{\text{э}}) = \left| \frac{\Delta H^{\text{э}} - \Delta H^{\text{T}}}{\Delta H^{\text{T}}} \right| \cdot 100\%. \quad (5.28)$$

5.5. Лабораторная работа № 5 Определение теплоты разбавления сильной кислоты

Цель работы: экспериментально определить интегральную молярную теплоту разбавления сильной кислоты ($\Delta H_{m_1}^{m_2, \text{э}}$) и сравнить полученный результат с рассчитанным по справочным данным ($\Delta H_{m_1}^{m_2, \text{T}}$).

Приборы, оборудование, реактивы: калориметр с изотермической оболочкой; мерный стакан на 400 мл; мерный цилиндр; раствор сильной кислоты (HCl , $C_1 = 4,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); дистиллированная вода.

Ход работы

1. В мерный стакан на 400 мл наливают 300 мл дистиллированной воды, отмерив его при помощи мерного цилиндра, после чего стакан помещают в корпус калориметра.

2. В предварительно высушенную стеклянную пробирку, закрытую резиновой пробкой, с помощью пипетки вливают 5–10 мл раствора сильной кислоты (V_1) и помещают пробирку в крышку калориметра.

3. Подняв калориметр на штативе, плотно прижимают его к крышке, включают мешалку (см. с. 114), затем по методике, описанной в подпункте 4.1.2 (с. 114), находят значение константы калориметра, предварительно занеся результаты измерений в табл. 5.4 и построив по ним зависимость $T = f(t)$.

Таблица 5.4

Результаты измерений

t , мин															
T , К															

4. Не выключая мешалку, продолжают измерение температуры в течение 5–7 мин, записывая показания термометра каждые 30 с (второй «начальный период опыта»), после чего, приподняв стеклянную палочку, вливают в дистиллированную воду раствор сильной кислоты, в результате чего температура калориметрической жидкости увеличивается. В течение 5–7 мин продолжают эксперимент, записывая показания термометра каждые 30 с (второй «конечный период опыта»), после чего выключают мешалку, опускают калориметр на штативе, выливают раствор из мерного стакана в раковину и ополаскивают его, пробирку, стеклянную палочку с резиновой пробкой и стеклянные части калориметра, контактировавшие с раствором, дистиллированной водой.

5. Заносят результаты измерений в табл. 5.4 и наносят их на график $T = f(t)$, после чего по формуле (5.2) определяют изменение температуры калориметрической жидкости во втором «главном периоде» ΔT_x .

6. По формуле (4.1) рассчитывают тепловой эффект ΔH_x , сопровождающий разбавление сильной кислоты. Далее, найдя количество молей сильной кислоты ($\nu = C_1 V_1$), при помощи уравнения

$$\Delta H_{m_1}^{m_2, \text{э}} = \frac{\Delta H_x}{\nu} \quad (5.30)$$

определяют значение интегральной молярной теплоты растворения сильной кислоты $\Delta H_{m_1}^{m_2, \text{э}}$.

7. Рассчитав концентрацию кислоты после разбавления ее водой $C_2 = v / (V_1 + 300)$, находят моляльную концентрацию раствора кислоты до (m_1) и после разбавления ее водой (m_2)

$$m_1 = \frac{1000 \cdot C_1}{1000 \cdot \rho_1 - C_1 M}, \quad (5.31)$$

$$m_2 = \frac{1000 \cdot C_2}{1000 \cdot \rho_2 - C_2 M}, \quad (5.32)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности раствора кислоты до и после ее разбавления, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ (табл. 12 справочника [9]), M – молярная масса кислоты, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8. Определив справочные значения ΔH_{m_1} , ΔH_{m_2} (табл. П.6), используя графическую или аналитическую интерполяцию, по формуле (1.22) вычисляют значение $\Delta H_{m_1}^{m_2, T}$, после чего рассчитывают абсолютную ($\delta(\Delta H_{m_1}^{m_2, \vartheta})$) и относительную ($\varepsilon(\Delta H_{m_1}^{m_2, \vartheta})$) погрешность определения теплоты разбавления кислоты:

$$\delta(\Delta H_{m_1}^{m_2, \vartheta}) = \left| \Delta H_{m_1}^{m_2, \vartheta} - \Delta H_{m_1}^{m_2, T} \right|, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (5.33)$$

$$\varepsilon(\Delta H_{m_1}^{m_2, \vartheta}) = \left| \frac{\Delta H_{m_1}^{m_2, \vartheta} - \Delta H_{m_1}^{m_2, T}}{\Delta H_{m_1}^{m_2, T}} \right| \cdot 100\%. \quad (5.34)$$

5.6. Лабораторная работа № 6

Определение термодинамических характеристик реакции между салициловой кислотой и хлорным железом

5.6.1. Теоретическая часть

В кислых растворах при $\text{pH} \approx 2-2,5$ протекает реакция



концентрационная константа равновесия которой (K_C) определяется выражением (5.36)

$$K_C = \frac{C_{[C_6H_4(COO)OFe]^+}^* C_{H^+}^{*2}}{C_{C_6H_4(COOH)OH}^* C_{Fe^{3+}}^*}. \quad (5.36)$$

Для того, чтобы в ходе взаимодействия салициловой кислоты ($C_6H_4(COOH)OH$) с хлорным железом ($FeCl_3$) образовывался только один тип комплексных ионов ($[C_6H_4(COO)OFe]^+$), в растворе должно присутствовать определенное количество ионов водорода (H^+). На практике это осуществляют, приготавливая исходные растворы реагентов в растворе HCl с концентрацией $0,005$ моль \cdot л $^{-1}$. Поскольку количество ионов водорода, образующихся в ходе реакции (5.35), очень мало, а салициловая кислота в присутствии избытка HCl находится практически в недиссоциированном состоянии, равновесную концентрацию ионов водорода ($C_{H^+}^*$) можно считать равной $0,005$ моль \cdot л $^{-1}$.

Стандартное изменение энергии Гельмгольца реакции (5.35) (ΔF_T°) при температуре опыта можно найти при помощи уравнения

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_C, \quad (5.37)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж \cdot К $^{-1}$; T – температура опыта, К; K_C – безразмерная термодинамическая константа равновесия, численно равная концентрационной константе равновесия K_C , рассчитанной по формуле (5.36), при условии, что равновесные концентрации участников реакции выражены в моль \cdot л $^{-1}$.

Образующийся в ходе реакции (5.35) комплексный ион имеет интенсивную окраску, поэтому для определения его концентрации можно использовать колориметрический метод (см. подраздел 4.2).

5.6.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить концентрационную константу равновесия реакции K_C , рассчитать ΔF_T° реакции при температуре опыта; найти $\epsilon_{ки}$.

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; мерные колбы на 50 мл (2 шт.); колбы (или стаканчики) на 50 мл (4 шт.); бюретки; мерные пипетки на 5 мл (3 шт.); растворы салициловой кислоты в $0,005$ н растворе HCl ($C = 0,001$ моль \cdot л $^{-1}$,

0,01 моль · л⁻¹); раствор FeCl₃ в 0,005 н растворе HCl ($C = 0,001$ моль · л⁻¹); раствор HCl ($C = 0,005$ моль · л⁻¹).

Ход работы

1. В мерных колбах на 50 мл приготовить растворы FeCl₃ и C₆H₄(COOH)OH, имеющие одинаковый порядок концентраций (объемы растворов – 50 мл, расчеты произвести по формуле $C_{\text{кон}} \cdot V_{\text{кон}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$, разбавление исходных растворов производить не дистиллированной водой, а 0,005 н раствором HCl). Концентрация FeCl₃ варьируется в пределах $(0,3-0,7) \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹ (точное значение указывает преподаватель), концентрацию C₆H₄(COOH)OH выбирают такой, чтобы в сумме с концентрацией FeCl₃ она составила 10^{-3} моль · л⁻¹.

2. В двух колбах на 50 мл приготовить равновесные смеси FeCl₃ и C₆H₄(COOH)OH, слив в них по 5 мл приготовленных растворов и перемешав (далее при расчетах следует учесть, что ввиду разведения концентрации участников реакции уменьшаются в два раза).

3. При помощи фотометра КФК-3-01 измерить оптические плотности полученных равновесных растворов (длина волны 540 нм, кювету сравнения заполнить дистиллированной водой). Для повышения точности измерение оптической плотности каждого раствора следует провести трижды, после чего по результатам всех шести измерений найти среднее значение оптической плотности (D^*):

$$D^* = \epsilon_{\text{ки}} C_{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{OFe}]^+}^* l, \quad (5.38)$$

где $\epsilon_{\text{ки}}$ – молярный коэффициент поглощения комплексного иона, л · моль⁻¹ · см⁻¹ (при $\lambda = 540$ нм); l – толщина кюветы, см.

4. В двух колбах на 50 мл приготовить вспомогательные смеси FeCl₃ и C₆H₄(COOH)OH, слив в колбы по 5 мл приготовленного раствора FeCl₃ и раствора C₆H₄(COOH)OH с концентрацией 0,01 моль · л⁻¹. Перемешав полученные смеси, по методике, описанной выше (см. п. 3), определяют значение оптической плотности вспомогательной смеси (D_{max}). Поскольку во вспомогательной смеси салициловая кислота взята в большом избытке по сравнению с хлорным железом, равновесие реакции (5.35) можно считать практически полностью смещенным в сторону продуктов реакции, а равновесную концентрацию комплексного иона равной начальной концентрации хлорного железа в смеси ($C_{0, \text{FeCl}_3} = (0,15-0,35) \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹, в зависимости от задания преподавателя). При этом

$$D_{\max} = \varepsilon_{\text{ки}} C_{0, \text{FeCl}_3} l. \quad (5.39)$$

5. Рассчитать молярный коэффициент поглощения комплексного иона $\varepsilon_{\text{ки}}$, выразив его из уравнения (5.39): $\varepsilon_{\text{ки}} = D_{\max} / C_{0, \text{FeCl}_3} l$. Поскольку в опытах с равновесной и вспомогательной смесями использовалась одна и та же кювета ($l = \text{const}$), из уравнений (5.38) и (5.39) следует, что $C_{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})\text{OFe}]^+}^* = C_{0, \text{FeCl}_3} D^* / D_{\max}$.

6. Вычислить равновесные концентрации FeCl_3 и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{OH}$, учитывая их начальные концентрации (с учетом разведения) и равновесную концентрацию комплексного иона.

7. Зная $C_{\text{H}^+}^*$, по формуле (5.36) рассчитать значение концентрационной константы равновесия исследуемой реакции (K_C), после чего при помощи соотношения (5.37) определить значение ΔF_T° .

5.7. Лабораторная работа № 7

Определение термодинамических характеристик реакции между хлоридом кобальта и роданидом аммония

5.7.1. Теоретическая часть

Реакция между CoCl_2 и NH_4SCN в водно-ацетоновой среде протекает с образованием интенсивно окрашенного комплексного иона ($[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$) по уравнению (5.40):



а выражение для концентрационной константы равновесия реакции (5.40) (K_C) имеет вид (5.41)

$$K_C = \frac{C_{[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}}^*}{C_{\text{Co}^{2+}}^* C_{\text{SCN}^-}^{*4}}, \quad (5.41)$$

где $C_{[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}}^*$, $C_{\text{Co}^{2+}}^*$ и $C_{\text{SCN}^-}^*$ – равновесные концентрации комплексного иона, катиона кобальта (II) и роданид-иона соответственно.

Интенсивная окраска комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ позволяет определить его концентрацию в растворе при помощи колориметрии

(см. подраздел 4.2). Поскольку в водной среде комплексный ион $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ неустойчив, все используемые в этой лабораторной работе исходные растворы приготовлены не на дистиллированной воде, а на водно-ацетоновой (1:1) основе; в качестве разбавителя (раствора для разведения) используется водно-ацетоновая смесь (1:1).

5.7.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить концентрационную константу равновесия реакции K_C , рассчитать ΔF_T° реакции при температуре опыта; найти $\epsilon_{\text{ки}}$.

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; мерная колба на 25 мл со стеклянной пробкой; колбы (или стаканчики) на 50 мл (4 шт.); бюретки; мерные пипетки на 5 мл (3 шт.); раствор NH_4SCN в водно-ацетоновой смеси (1:1) ($C = 0,24$ моль \cdot л $^{-1}$); раствор CoCl_2 в водно-ацетоновой смеси (1:1) ($C = 0,0015$ моль \cdot л $^{-1}$); водно-ацетоновый раствор (1:1).

Ход работы

1. В мерной колбе на 25 мл приготовить раствор NH_4SCN с концентрацией 0,095–0,14 моль \cdot л $^{-1}$ (объем раствора – 25 мл, расчет провести по формуле $C_{\text{кон}} \cdot V_{\text{кон}} = C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{исх}}$, точное значение концентрации указывает преподаватель).

2. В двух колбах (или стаканчиках) на 50 мл приготовить равновесные смеси CoCl_2 и NH_4SCN , слив в них по 5 мл приготовленного раствора NH_4SCN и раствора CoCl_2 с концентрацией 0,0015 моль \cdot л $^{-1}$.

3. При помощи фотометра КФК-3-01 измерить оптические плотности полученных равновесных растворов (длина волны 670 нм, кювету сравнения заполнить водно-ацетоновой смесью). Измерение оптической плотности каждого раствора провести трижды, после чего по результатам всех шести измерений рассчитать среднее значение оптической плотности (D^*):

$$D^* = \epsilon_{\text{ки}} C_{[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}}^* l, \quad (5.42)$$

где $\epsilon_{\text{ки}}$ – молярный коэффициент поглощения комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, л \cdot моль $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ (при $\lambda = 670$ нм); l – толщина кюветы, см.

4. В двух колбах (стаканчиках) на 50 мл приготовить вспомогательные смеси CoCl_2 и NH_4SCN , слив в колбы по 5 мл раствора CoCl_2 с концентрацией $0,0015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и раствора NH_4SCN с концентрацией $0,24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, после чего по методике, описанной выше (см. п. 3), определить значение оптической плотности вспомогательной смеси (D_{max}). Поскольку в этом случае роданид аммония взят в большом избытке по сравнению с хлоридом кобальта (II), равновесие реакции (5.40) можно полагать практически полностью смещенным в сторону продуктов реакции, а равновесную концентрацию комплексного иона равной начальной концентрации CoCl_2 в смеси (с учетом разведения). При этом

$$D_{\text{max}} = \epsilon_{\text{ки}} C_{0, \text{CoCl}_2} l. \quad (5.43)$$

5. Рассчитать молярный коэффициент поглощения комплексного иона $\epsilon_{\text{ки}}$, выразив его из уравнения (5.39): $\epsilon_{\text{ки}} = D_{\text{max}} / C_{0, \text{CoCl}_2} l$. Так как в опытах с обеими смесями использовалась одна и та же кювета ($l = \text{const}$), из уравнений (5.42) и (5.43) следует, что $C_{[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}}^* = C_{0, \text{CoCl}_2} D^* / D_{\text{max}}$.

6. Вычислить равновесные концентрации CoCl_2 и NH_4SCN , учитывая их начальные концентрации (с учетом разведения), стехиометрию реакции (5.40) и равновесную концентрацию комплексного иона, после чего по формуле (5.41) рассчитать значение константы равновесия исследуемой реакции (K_C), а с помощью соотношения (5.37) вычислить величину ΔF_T° .

5.8. Лабораторная работа № 8

Определение термодинамических характеристик реакции диссоциации метилового оранжевого

5.8.1. Теоретическая часть

Метилоранжевый ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SH}$) представляет собой слабую органическую кислоту, диссоциация которой в водных растворах протекает по уравнению



причем молекулярная форма вещества ($C_{14}H_{14}N_3O_3SH$) имеет интенсивную красную окраску (красная форма), а ионная ($C_{14}H_{14}N_3O_3S^-$) – желтую (желтая форма).

В сильноокислых средах ($pH < 3$) равновесие реакции практически полностью смещено в сторону исходных реагентов и раствор имеет интенсивную красную окраску. При этом

$$C_k^* \approx C_0, C_{ж}^* \approx 0, \quad (5.45)$$

где C_k^* , $C_{ж}^*$ и C_0 – концентрации красной формы, желтой формы и общая концентрация метилового оранжевого в растворе, $C_0 = C_k^* + C_{ж}^*$.

В слабоокислых ($pH > 4$), а тем более в нейтральных и щелочных средах равновесие реакции (5.44) практически полностью смещено в сторону продуктов реакции, раствор имеет желтую окраску, при этом

$$C_k^* \approx 0, C_{ж}^* \approx C_0. \quad (5.46)$$

В среднеокислых растворах ($3 < pH < 4$) концентрации красной и желтой форм вещества сравнимы и раствор имеет оранжевую окраску, промежуточную между красной и желтой. Выражение для концентрационной константы равновесия реакции (5.44) имеет вид

$$K_C = \frac{C_k^* C_{H^+}^*}{C_{ж}^*}, \quad (5.47)$$

где $C_{H^+}^*$ – равновесная концентрация ионов водорода в растворе.

Как красная, так и желтая форма метилового оранжевого интенсивно поглощают свет, поэтому их концентрацию в растворе можно определить, используя колориметрический метод (подраздел 4.2). Аппаратурно разделить поглощение света этими формами нельзя, поскольку максимумы поглощения $C_{14}H_{14}N_3O_3SH$ и $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-$ в видимой области спектра находятся в одном и том же диапазоне длин волн. Однако, вклады $C_{14}H_{14}N_3O_3SH$ и $C_{14}H_{14}N_3O_3S^-$ в поглощение света раствором можно выделить аналитически, учитывая, что они поглощают свет независимо друг от друга. Обозначив равновесную концентрацию желтой формы через x , а красной через $(C_0 - x)$, выражение для оптической плотности раствора можно записать как

$$D^* = \varepsilon_{\text{к}}(C_0 - x)l + \varepsilon_{\text{ж}}xl, \quad (5.48)$$

где $\varepsilon_{\text{к}}$ и $\varepsilon_{\text{ж}}$ – молярные коэффициенты поглощения красной и желтой формы метилового оранжевого, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; l – толщина слоя раствора (кюветы), см.

Значения $\varepsilon_{\text{к}}$ и $\varepsilon_{\text{ж}}$ можно определить, измерив оптические плотности растворов метилового оранжевого, величина рН которых соответственно меньше трех ($D_{\text{к}}$) и больше четырех ($D_{\text{ж}}$):

$$\varepsilon_{\text{к}} = \frac{D_{\text{к}}}{C_0 l}, \quad \varepsilon_{\text{ж}} = \frac{D_{\text{ж}}}{C_0 l}. \quad (5.49)$$

Подставив выражения (5.49) в формулу (5.48) и преобразовав полученное выражение, получим формулу для расчета равновесной концентрации желтой формы:

$$C_{\text{ж}}^* = C_0 \frac{D_{\text{к}} - D^*}{D_{\text{к}} - D_{\text{ж}}}. \quad (5.50)$$

Рассчитав равновесную концентрацию красной формы метилового оранжевого как $C_{\text{к}}^* = C_0 - C_{\text{ж}}^*$ и, определив величину $C_{\text{H}^+}^*$, с помощью уравнения (5.47) можно определить величину константы равновесия реакции диссоциации метилового оранжевого.

Значение ΔF_T° реакции рассчитывается по формуле (5.37), а величина ΔG_T° находится как

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta F_T^\circ, \quad (5.51)$$

поскольку для реакции, протекающей в растворе, $\Delta V \approx 0$.

Из литературных данных известно, что величина концентрационной константы равновесия данной реакции при температуре 323 К составляет $9,55 \cdot 10^{-4}$ ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Определив K_C реакции при другой температуре ($T \neq 323$ К), величину теплового эффекта химической реакции при постоянном объеме ΔU° можно определить при помощи уравнения изохоры Вант-Гоффа

$$\ln \frac{K_{C,T_2}}{K_{C,T_1}} = \frac{\Delta U^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (5.52)$$

где K_{C,T_2} и K_{C,T_1} – концентрационные константы равновесия реакции при температурах соответственно T_2 и T_1 ($T_2 = 323$ К, T_1 –

температура опыта); ΔU° – величина теплового эффекта реакции при постоянном объеме в интервале температур от T_1 до T_2 ; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

Тепловой эффект исследуемой реакции при постоянном давлении ΔH° определяется из уравнения

$$\Delta H^\circ \approx \Delta U^\circ, \quad (5.53)$$

поскольку для этой реакции $\Delta V \approx 0$.

Изменение энтропии в ходе реакции диссоциации метилового оранжевого можно вычислить, используя уравнение (2.18), как

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta U^\circ - \Delta F_T^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_T^\circ}{T}. \quad (5.54)$$

5.8.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить концентрационную константу равновесия реакции K_C , рассчитать ΔF_T° , ΔG_T° , ΔU° , ΔH° и ΔS_T° реакции; определить значения $\epsilon_{\text{ж}}$ и $\epsilon_{\text{к}}$.

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; колбы на 50 мл (3 шт.); мерные пипетки на 5 мл (3 шт.); раствор метилового оранжевого ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$) ($C = 0,0001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); раствор HCl ($C = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); раствор NaOH ($C = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); буферные растворы ($\text{pH} = 3\text{--}4$).

Ход работы

1. Готовят рабочие растворы, для чего в три колбы на 50 мл наливают по 5 мл раствора метилового оранжевого, после чего в первую колбу добавляют 5 мл буферного раствора* (pH раствора указывает преподаватель), во вторую – 5 мл 0,1 н раствора HCl , а в третью – 5 мл 0,1 н раствора NaOH **.

* Напомним, что буферным называется раствор, величина pH которого при разбавлении не изменяется.

** Обратите внимание на то, что растворы сильно различаются по цвету: в первой колбе раствор имеет оранжевую окраску, во второй – красную (малиновую), а в третьей – желтую.

2. При помощи фотометра КФК-3-01 трижды измеряют оптические плотности полученных растворов (длина волны 540 нм, кювету сравнения заполнить дистиллированной водой), после чего рассчитывают средние значения оптических плотностей: D^* , D_k и D_j для первого, второго и третьего рабочих растворов соответственно.

3. По полученным данным, используя формулы (5.49) и (5.50), находят молярные коэффициенты поглощения (ϵ_k и ϵ_j) и равновесные концентрации красной и желтой форм метилового оранжевого (C_k^* и C_j^*).

4. Учитывая, что величина pH равновесной смеси (первого рабочего раствора) будет такой же, как и величина pH буферного раствора (pH_{бр}), значение $C_{H^+}^*$ находят по формуле

$$C_{H^+}^* = 10^{-\text{pH}_{\text{бр}}}. \quad (5.55)$$

5. Используя уравнения (5.47), (5.37) и (5.51–5.54), рассчитывают значения K_C , ΔF_T° , ΔG_T° , ΔU° , ΔH° и ΔS_T° исследуемой реакции.

5.9. Лабораторная работа № 9

Определение термодинамических характеристик реакции диссоциации α -динитрофенола

5.9.1. Теоретическая часть

α -динитрофенол (α -C₆H₄O₅N₂) является слабой органической кислотой (HAn), равновесие диссоциации которой в водных растворах описывается уравнением реакции



выражение для концентрационной константы равновесия которой имеет вид

$$K_C = \frac{C_{\text{An}^-}^* \cdot C_{\text{H}^+}^*}{C_{\text{HAn}}^*}, \quad (5.57)$$

где $C_{\text{An}^-}^*$, $C_{\text{H}^+}^*$ и C_{HAn}^* – равновесные концентрации кислотного остатка (An^-), иона водорода (H^+) и молекул α -динитрофенола (HAn) в растворе.

Молекулярная форма α -динитрофенола бесцветна, а ионная форма имеет интенсивную желтую окраску, что позволяет определять ее концентрацию в растворах колориметрически.

В сильноокислой среде ($\text{pH} < 2,8$) равновесие реакции (5.56) сильно смещено в сторону исходных реагентов, раствор бесцветен, при этом

$$C_{\text{HAn}}^* \approx C_0, C_{\text{An}^-}^* \approx 0, \quad (5.58)$$

где C_0 – общая концентрация α -динитрофенола в растворе, $C_0 = C_{\text{HAn}}^* + C_{\text{An}^-}^*$.

При $\text{pH} > 4,5$ равновесие реакции сильно смещено в сторону продуктов реакции, раствор становится желтым, при этом

$$C_{\text{HAn}}^* \approx 0, C_{\text{An}^-}^* \approx C_0. \quad (5.59)$$

5.9.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить концентрационную константу равновесия реакции K_C , рассчитать ΔF_T° , ΔG_T° , ΔU° , ΔH° и ΔS_T° реакции; найти $\epsilon_{\text{ж}}$.

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; колбы (или стаканчики) на 50 мл (4 шт.); бюретки; мерные пипетки на 5 мл (3 шт.); раствор α - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$ (α -динитрофенола) ($C = 0,001$ моль \cdot л $^{-1}$); раствор HCl ($C = 0,01$ моль \cdot л $^{-1}$); буферные растворы ($\text{pH} = 3-4,5$).

Ход работы

1. Приготовить равновесные смеси, для чего в две колбы (два стаканчика) на 50 мл налить по 5 мл 0,001 М раствора α -динитрофенола и по 5 мл буферного раствора (pH раствора указывает преподаватель).

2. При помощи фотометра КФК-3-01 трижды измерить оптические плотности полученных растворов (длина волны 490 нм,

кювету сравнения заполнить дистиллированной водой), после чего по результатам всех шести измерений рассчитать среднее значение оптической плотности (D^*):

$$D^* = \epsilon_{\text{ж}} C_{\text{An}^-}^* l, \quad (5.60)$$

где $\epsilon_{\text{ж}}$ – молярный коэффициент поглощения кислотного остатка (An^-), $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; l – толщина слоя раствора (кюветы), см.

3. В двух колбах (стаканчиках) на 50 мл приготовить вспомогательные смеси, слив в колбы по 5 мл раствора α -динитрофенола с концентрацией $0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и раствора NaOH с концентрацией $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, после чего определить значение оптической плотности вспомогательной смеси (D_{max}). Поскольку в щелочной среде равновесие реакции (5.56) практически полностью смещено в сторону продуктов, равновесную концентрацию кислотного остатка (An^-) можно считать равной общей концентрации α -динитрофенола в растворе (с учетом разведения). При этом

$$D_{\text{max}} = \epsilon_{\text{ж}} C_0 l. \quad (5.61)$$

4. Рассчитать молярный коэффициент поглощения $\epsilon_{\text{ж}}$, выразив его из уравнения (5.61): $\epsilon_{\text{ж}} = D_{\text{max}} / C_0 l$. Поскольку в обоих опытах использовалась одна и та же кювета ($l = \text{const}$), из уравнений (5.60) и (5.61) следует, что $C_{\text{An}^-}^* = C_0 D^* / D_{\text{max}}$.

5. Учитывая, что величина рН равновесной смеси будет такой же, как и величина рН буферного раствора** (рН_{бр}), найти значение $C_{\text{H}^+}^*$ по формуле

$$C_{\text{H}^+}^* = 10^{-\text{pH}_{\text{бр}}}. \quad (5.62)$$

6. Используя уравнения (5.57), (5.37) и (5.51–5.54), а также справочное значение концентрационной константы равновесия реакции диссоциации α -динитрофенола при температуре, отличной от температуры опыта ($K_C = 1,905 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при температуре 323 К), рассчитать значения K_C , ΔF_T° , ΔG_T° , ΔU° , ΔH° и ΔS_T° исследуемой реакции.

** Величина рН буферного раствора не изменяется при его разбавлении.

5.10. Лабораторная работа № 10

Определение термодинамических характеристик реакции мутаротации глюкозы

5.10.1. Теоретическая часть

Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$) существует в виде двух стереоизомеров – α -глюкозы и β -глюкозы, между которыми в растворе устанавливается равновесие



концентрационная константа равновесия которого (K_C) определяется выражением

$$K_C = \frac{C_\beta^*}{C_\alpha^*}, \quad (5.64)$$

где C_α^* и C_β^* – равновесные концентрации α - и β -глюкозы соответственно.

При растворении α -глюкозы происходит ее частичное превращение в β -глюкозу (мутаротация), и между обеими формами устанавливается равновесие (для ускорения установления равновесия в раствор вводят ионы H^+). В ходе реакции (5.63) происходит изменение (уменьшение) угла вращения плоскости поляризации света^{**}, поэтому для определения равновесных концентраций α - и β -глюкозы можно использовать поляриметрический метод (см. подраздел. 4.1).

Угол вращения плоскости поляризации света смесью оптически активных изомеров (α - и β -глюкозы) (α^*) представляет собой алгебраическую сумму углов вращения отдельных веществ (свойство аддитивности угла вращения смеси)

$$\alpha^* = \alpha_{\alpha,M} C_\alpha^* l + \alpha_{\beta,M} C_\beta^* l, \quad (5.65)$$

^{**} α -глюкоза и β -глюкоза вращают плоскость поляризации света с разной интенсивностью (при температуре 293 К $\alpha_\alpha = 110$ градус \cdot г $^{-1}$ \cdot см 2 , $\alpha_\beta = 19,3$ градус \cdot г $^{-1}$ \cdot см 2), поэтому в процессе мутаротации глюкозы величина угла вращения плоскости поляризации света (α) уменьшается.

где l – толщина слоя раствора; $\alpha_{\alpha,M}$ и $\alpha_{\beta,M}$ – молярные коэффициенты вращения плоскости поляризации света α - и β -глюкозой соответственно:

$$\alpha_{\alpha,M} = \frac{\alpha_{\alpha}M}{1000}, \alpha_{\beta,M} = \frac{\alpha_{\beta}M}{1000}, \quad (5.66)$$

α_{α} и α_{β} – удельные коэффициенты вращения плоскости поляризации света α - и β -глюкозой соответственно; M – молярная масса глюкозы.

Обозначив равновесную концентрацию β -глюкозы через x , а α -глюкозы – через $(C_0 - x)$ (поскольку $C_0 = C_{\alpha}^* + C_{\beta}^*$), после преобразований уравнения (5.65) получим

$$C_{\beta}^* = x = \frac{\alpha_{\alpha,M}C_0l - \alpha^*}{(\alpha_{\alpha,M} - \alpha_{\beta,M})l}, C_{\alpha}^* = C_0 - x = \frac{\alpha^* - \alpha_{\beta,M}C_0l}{(\alpha_{\alpha,M} - \alpha_{\beta,M})l}. \quad (5.67)$$

Подставив выражения (5.68) в формулу (5.64), получим выражение для расчета константы равновесия реакции мутаротации глюкозы

$$K_C = \frac{\alpha_{\alpha,M}C_0l - \alpha^*}{\alpha^* - \alpha_{\beta,M}C_0l}. \quad (5.68)$$

5.10.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: а) определить концентрационную константу равновесия реакции K_C , рассчитать ΔF_T° и ΔG_T° реакции; б) определить концентрационную константу равновесия реакции K_C при различных температурах, рассчитать ΔF_T° , ΔG_T° , ΔU° , ΔH° и ΔS_T° реакции.

Приборы, оборудование, реактивы: сахариметр СУ-5 или поляриметр POLAX-2L; термостат жидкостный ТЖ-ТС-01; мерные колбы со стеклянной пробкой на 25 мл (вариант А – 2 шт., вариант Б – 4 шт.) и 50 мл (вариант А – 1 шт., вариант Б – 2 шт.); мерные цилиндры на 25 мл (2 шт.); раствор α -глюкозы ($C = 5$ моль \cdot л $^{-1}$); растворы HCl ($C_{\text{HCl}} = 1,0$ – $2,0$ моль \cdot л $^{-1}$); дистиллированная вода.

Ход работы

Вариант А

1. Включить измерительный прибор (сахариметр СУ-5 или поляриметр POLAX-2L) и настроить его при помощи дистиллированной воды (см. подподразделы 4.3.1, 4.3.2).

2. В мерных колбах со стеклянной пробкой на 25 мл приготовить растворы глюкозы ($C = 2,0\text{--}3,0$ моль \cdot л⁻¹) и соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} = 1,5\text{--}2,0$ моль \cdot л⁻¹) (точные концентрации растворов указывает преподаватель). Приготовленные растворы слить в колбу на 50 мл и перемешать, получив рабочий раствор.

3. Заполнив поляриметрическую трубку исследуемым раствором, 3–4 раза определить величину угла вращения плоскости поляризации света (критерием установления равновесия является постоянство величины угла вращения в течение 10 мин), после чего рассчитать его среднеарифметическое значение α^* .

4. Определив по формулам (5.66) значения $\alpha_{\alpha, M}$ и $\alpha_{\beta, M}$ и, зная величины l , а также C_0 (с учетом разведения), по уравнению (5.68) вычислить величину концентрационной константы равновесия K_C реакции мутаротации глюкозы, после чего при помощи формул (5.37), (5.51) вычислить значения ΔF_T° и ΔG_T° исследуемой реакции.

Вариант Б

1. По методике, описанной выше (вариант А), определить значения K_C , ΔF_T° и ΔG_T° реакции мутаротации глюкозы при двух температурах (температуры опыта, а также значения α_α и α_β при этих температурах указывает преподаватель)**.

2. Рассчитав при помощи уравнения (5.52) величину теплового эффекта исследуемой реакции при постоянном объеме (ΔU°),

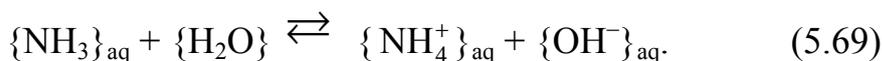
** Перед первым измерением поляриметрическую трубку с рабочим раствором выдержать в течение 20 мин в термостате жидкостном ТЖ-ТС-01 при заданной температуре; перед повторными измерениями поляриметрическую трубку следует дополнительно выдерживать в термостате при заданной температуре опыта в течение 5–10 мин, помещая ее для измерений в поляриметр (сахариметр) на минимально возможное время (чтобы избежать остывания раствора до комнатной температуры).

по формулам (5.53) и (5.54) находят значения теплового эффекта реакции при постоянном давлении (ΔH°) (принимая, что ΔU° и ΔH° в исследованном интервале температур остаются неизменными) и изменения энтропии в ходе реакции при различных температурах (ΔS_T°).

5.11. Лабораторная работа № 11 Определение термодинамических характеристик реакции ионизации аммиака в водных растворах

5.11.1. Теоретическая часть

Аммиак в водных растворах частично ионизирован



Концентрационная константа равновесия реакции (5.69) записывается в виде

$$K_C = \frac{C_{\text{NH}_4^+}^* C_{\text{OH}^-}^*}{C_{\text{NH}_3}^* C_{\text{H}_2\text{O}}^*}, \quad (5.70)$$

где $C_{\text{NH}_4^+}^*$, $C_{\text{OH}^-}^*$, $C_{\text{NH}_3}^*$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}^*$ – равновесные концентрации ионов NH_4^+ , OH^- , молекул аммиака NH_3 и воды, причем в случае разбавленных растворов можно считать, что $C_{\text{H}_2\text{O}}^* = 55,56$ моль \cdot л $^{-1}$.

Равновесную концентрацию ионов OH^- можно определить на основании экспериментально установленного значения рН равновесного раствора

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}^*, \text{pOH} = \text{p}K_w - \text{pH}, C_{\text{OH}^-}^* = 10^{-\text{pOH}}, \quad (5.71)$$

где K_w – ионное произведение воды при температуре опыта.

Вычисление константы равновесия реакции (5.69) можно провести на основании данных о рН разбавленного водного раствора аммиака известной исходной концентрации, однако

непосредственное измерение рН растворов аммиака сопряжено с большой погрешностью, поскольку поглощение раствором углекислого газа (CO_2) из воздуха сильно искажает результаты эксперимента. В связи с этим на практике измерение рН проводят в специально приготовленной смеси NH_3 и NH_4Cl , которая обладает буферными свойствами, т. е. способностью сохранять постоянное значение рН в присутствии примесей.

При расчетах следует учитывать, что равновесная концентрация ионов NH_4^+ представляет собой сумму концентраций этих ионов, образующихся при диссоциации NH_4Cl , а также при ионизации аммиака:

$$C_{\text{NH}_4^+}^* = C_{0,\text{NH}_4\text{Cl}} + C_{\text{OH}^-}^*, \quad (5.72)$$

а равновесная концентрация аммиака рассчитывается по формуле

$$C_{\text{NH}_3}^* = C_{0,\text{NH}_3} - C_{\text{OH}^-}^*. \quad (5.73)$$

Степень ионизации аммиака находится при помощи уравнения

$$\beta = \frac{C_{\text{OH}^-}^*}{C_{0,\text{NH}_3}}. \quad (5.74)$$

Поскольку степень ионизации аммиака в водных растворах невелика (значение $C_{\text{OH}^-}^*$ может быть очень мало по сравнению с величинами $C_{0,\text{NH}_4\text{Cl}}$ и C_{0,NH_3}), на практике в каждом конкретном случае нужно решать, учитывать при расчетах $C_{\text{NH}_4^+}^*$ и $C_{\text{NH}_3}^*$ величину $C_{\text{OH}^-}^*$ или считать, что $C_{\text{NH}_4^+}^* \approx C_{0,\text{NH}_4\text{Cl}}$, $C_{\text{NH}_3}^* \approx C_{0,\text{NH}_3}$.

5.11.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: а) определить концентрационную константу равновесия реакции K_C , рассчитать ΔF_T° и ΔG_T° реакции, вычислить степень ионизации аммиака β ; б) определить концентрационную константу равновесия реакции K_C при различных температурах, рассчитать ΔF_T° , ΔG_T° , ΔU° , ΔH° и ΔS_T° реакции, вычислить степень ионизации аммиака β .

Приборы, оборудование, реактивы: рН-метр рН-150 или иономер И-130; мерные колбы со стеклянной пробкой на 100 мл

(2 шт.); колбы со стеклянной пробкой на 50 мл (вариант А – 3 шт., вариант Б – 6 шт.); мерный цилиндр на 25 мл (2 шт.); лед; кристаллизатор; раствор NH_3 ($C_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); раствор NH_4Cl ($C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$); дистиллированная вода.

Ход работы

Вариант А

1. В мерных колбах со стеклянной пробкой на 100 мл приготовить растворы NH_3 и NH_4Cl с концентрацией 0,06–0,1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ (точную концентрацию растворов указывает преподаватель).

2. Сливая по 25 мл полученных растворов, в трех колбах на 50 мл приготовить равновесные смеси, после чего, определив при помощи рН-метра рН-150 или иономера И-130 рН каждого раствора, рассчитать среднее значение рН равновесной смеси.

3. Найдя с помощью формул (5.71–5.73) равновесные концентрации участников реакции (5.69), вычислить по уравнению (5.70) значение K_C , после чего с помощью соотношений (5.37), (5.51) определить величины ΔF_T° и ΔG_T° реакции ионизации аммиака; при помощи выражения (5.74) рассчитать степень ионизации аммиака.

Вариант Б

1. По методике, описанной выше (вариант А), определить термодинамические характеристики реакции ионизации аммиака в водном растворе при температуре опыта.

2. Повторить эксперимент, измерив значения рН равновесных смесей при температуре 273 К, для чего перед измерениями колбы с равновесными смесями в течение 15–20 мин выдержать в кристаллизаторе, заполненном тающим льдом.

3. Используя значения констант равновесия реакции (5.69) при двух температурах, с помощью уравнения (5.52) рассчитать величину теплового эффекта исследуемой реакции при постоянном объеме (ΔU°), после чего по формулам (5.53) и (5.54) найти значения теплового эффекта реакции при постоянном давлении (ΔH°) и изменения энтропии в ходе реакции при различных температурах (ΔS_T°).

5.12. Лабораторная работа № 12

Определение термодинамических характеристик реакции иода с иодидом калия

5.12.1. Теоретическая часть

В водном растворе между иодом и иодидом калия протекает реакция, уравнение которой можно представить следующим образом



Выражение для концентрационной константы равновесия данной реакции имеет вид

$$K_C = \frac{C_{I_3}^*}{C_{\Gamma}^* C_{I_2}^*}, \quad (5.76)$$

где $C_{I_3}^*$, C_{Γ}^* и $C_{I_2}^*$ – равновесные концентрации ионов I_3^- , Γ и I_2 .

Обычный метод определения иода (при помощи титрования его тиосульфатом натрия) не позволяет найти равновесную концентрацию I_2 , поскольку при титровании равновесие реакции будет смещаться в сторону исходных реагентов, и полученный результат будет недостоверным.

Если к рабочему раствору (равновесной смеси) прибавить CCl_4 , то иод распределится между водой и органической фазой (четырёххлористым углеродом). При этом установится равновесие, которое в случае разбавленных растворов можно описать соотношением

$$K = \frac{C_{I_2}^{H_2O}}{C_{I_2}^{CCl_4}}, \quad (5.77)$$

где K – коэффициент распределения иода между водой и тетрахлорметаном; $C_{I_2}^{H_2O}$ и $C_{I_2}^{CCl_4}$ – концентрации иода в воде и четырёххлористом углероде.

Зная величину K и определив значение $C_{I_2}^{CCl_4}$, можно найти равновесную концентрацию иода в воде ($C_{I_2}^{H_2O}$) в присутствии ионов I_3^- , используя уравнение (5.77), после чего, найдя равновесные

концентрации $C_{I_3}^*$ и $C_{I_2}^*$, можно рассчитать значение концентрионной константы равновесия (K_C) реакции (5.75).

5.12.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: определить концентрационную константу равновесия реакции K_C , рассчитать ΔF_T° .

Приборы, оборудование, реактивы: перемешивающее устройство ЛАБ-ПУ-02; колбы со стеклянными пробками на 50 мл. (2 шт.); колбы на 50 мл (7 шт.); делительные воронки на 50 мл (2 шт.); мерные пипетки на 5, 10 и 20 мл; бюретка на 25 мл; раствор I_2 в KI; раствор KI ($C_{KI} = 0,1$ моль \cdot л $^{-1}$); раствор $Na_2S_2O_3$ ($C_{Na_2S_2O_3} = 0,01$ моль экв \cdot л $^{-1}$); CCl_4 ; водный раствор крахмала.

Ход работы

1. В две колбы со стеклянными пробками на 50 мл с помощью пипеток наливают 10–20 мл раствора I_2 в KI и 5–10 мл CCl_4 , после чего для разбавления раствора добавляют 10–20 мл дистиллированной воды (точные объемы реагентов и концентрацию KI указывает преподаватель). Для установления равновесия между слоем четыреххлористого углерода и водным слоем колбы с содержимым помещают в перемешивающее устройство ЛАБ-ПУ-02 и перемешивают на нем в течение 15 мин.

2. Для определения точной концентрации исходного раствора I_2 в KI в три колбы на 50 мл наливают пипеткой по 1–2 мл исходного раствора иода и титруют тиосульфатом натрия до появления светло-желтой окраски, после чего добавляют в раствор несколько капель водного раствора крахмала (индикатор) и титруют далее до исчезновения синей окраски. При расчете исходной молярной концентрации раствора иода $C_{0,I_2}^{H_2O}$ используют среднеарифметическое значение трех параллельных титрований.

3. По истечении 15 мин колбы со смесями снимают с перемешивающего устройства, содержимое колб вливают в делительные воронки и оставляют в них до полного разделения слоев (10–15 мин). Нижний слой (раствор иода в тетрахлорметане) сливают в одну колбу, верхний слой (раствор иода в воде) – в другую.

4. Для определения концентрации иода в водном слое отбирают пипеткой 5–10 мл этого слоя и титруют 0,01 н раствором тиосульфата натрия, после чего по результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию иода в водном слое $C_{I_2, \text{каж}}$, которая в действительности является кажущейся, поскольку представляет собой сумму равновесных концентраций Γ и I_2

$$C_{I_2, \text{каж}} = C_{I_2}^{H_2O} + C_{\Gamma}. \quad (5.78)$$

Количество молей иода, содержащегося в водном слое в виде I_2 и I_3^- , рассчитывают, исходя из объема водного слоя, равного сумме объемов раствора I_2 в KI и воды, взятых в начале опыта, и кажущейся молярной концентрации иода $C_{I_2, \text{каж}}$.

5. Общее количество молей иода, введенного в реакционную смесь, определяют на основании молярной концентрации исходного раствора I_2 в KI ($C_{0, I_2}^{H_2O}$) и его объема, взятого для опыта.

6. Разность между общим количеством молей иода (п. 5) и количеством молей иода, содержащихся в водном слое (п. 4), позволяет рассчитать количество молей иода в слое CCl_4 . Зная количество молей иода в слое CCl_4 и объем этого слоя, находят молярную концентрацию иода в тетрахлорметане $C_{I_2}^{CCl_4}$. Равновесную концентрацию иода в водном слое $C_{I_2}^{H_2O}$ определяют по формуле (5.77), подставив в нее значения K и $C_{I_2}^{CCl_4}$. Равновесную концентрацию I_3^- рассчитывают как разность между кажущейся ($C_{I_2, \text{каж}}$) и равновесной ($C_{I_2}^{H_2O}$) концентрациями иода в водном слое

$$C_{I_3^-} = C_{I_2, \text{каж}} - C_{I_2}^{H_2O}. \quad (5.79)$$

Для определения равновесной концентрации Γ из исходной концентрации KI (с учетом разбавления) вычитают равновесную концентрацию I_3^-

$$C_{\Gamma} = C_{0, \Gamma} - C_{I_3^-}. \quad (5.80)$$

7. На основании найденных по уравнениям (5.77), (5.79) и (5.80) равновесных концентраций I_3^- , Γ и I_2 по формуле (5.76) определяют концентрационную константу равновесия реакции (5.75), после чего с помощью выражения (5.37) вычисляют величину ΔF_T° этой реакции.

5.13. Лабораторная работа № 13

Определение коэффициента распределения иода между водой и органическим растворителем

Цель работы: определить коэффициент распределения иода между водой и органическим растворителем; найти ϵ_{I_2} .

Приборы, оборудование, реактивы: фотометр КФК-3-01; перемешивающее устройство ЛАБ-ПУ-02; колбы со стеклянными пробками на 50 мл (7 шт.); мерный цилиндр на 25 мл (2 шт.); делительные воронки на 50 мл (2 шт.); раствор I_2 в воде ($C_{0,I_2} = 0,01$ моль \cdot л $^{-1}$); органический растворитель (CCl_4 , C_6H_{12} , C_7H_{14}); дистиллированная вода.

Ход работы

1. В колбе со стеклянной пробкой на 50 мл приготовить 20 мл водного раствора I_2 с концентрацией 0,0050–0,0075 моль \cdot л $^{-1}$ (точную концентрацию раствора (C_{I_2}) указывает преподаватель).

2. В две колбы со стеклянными пробками на 50 мл поместить по 10 мл приготовленного водного раствора I_2 и по 10 мл органического растворителя, после чего колбы с содержимым поместить на перемешивающее устройство ЛАБ-ПУ-02 и перемешивать на нем в течение 15 мин.

3. По истечении 15 мин колбы со смесями снять с перемешивающего устройства, содержимое колб перелить в делительные воронки и оставить в них до полного разделения слоев (10–15 мин), после чего слить органический и водный слои в колбы со стеклянными пробками**.

4. При помощи фотометра КФК-3-01 трижды измерить оптическую плотность каждого водного слоя (длина волны 440 нм, кювету сравнения заполнить дистиллированной водой), после чего по результатам шести измерений рассчитать среднее значение оптической плотности (D^*)

** Поскольку $\rho_{CCl_4} > \rho_{H_2O}$, а $\rho_{C_6H_{12}}, \rho_{C_7H_{14}} < \rho_{H_2O}$, то при использовании в качестве органического растворителя CCl_4 органический слой будет нижним (верхним – водный), а при использовании C_6H_{12} или C_7H_{14} – верхним (нижний – водным).

$$D^* = \varepsilon_{I_2} C_{I_2}^{H_2O} l, \quad (5.81)$$

где ε_{I_2} – молярный коэффициент поглощения I_2 , л · моль⁻¹ · см⁻¹ (при $\lambda = 440$ нм); $C_{I_2}^{H_2O}$ – равновесная концентрация I_2 в водном слое; l – толщина кюветы, см. С помощью фотометра КФК-3-01 трижды измерить оптическую плотность исходного водного раствора I_2 с известной концентрацией (C_{I_2}), найдя по результатам измерений среднее значение

$$D_0 = \varepsilon_{I_2} C_{0,I_2} l. \quad (5.82)$$

6. Рассчитать молярный коэффициент поглощения иода ε_{I_2} , выразив его из уравнения (5.82): $\varepsilon_{I_2} = D_0 / C_{0,I_2} l$. Поскольку в опытах с обеими смесями использовалась одна и та же кювета ($l = \text{const}$), из уравнений (5.81) и (5.82) следует, что $C_{I_2}^{H_2O} = C_{I_2} D^* / D_0$.

7. Рассчитав равновесную концентрацию иода в органическом слое (например, в тетрахлорметане, $C_{I_2}^{CCl_4}$)

$$C_{I_2}^{CCl_4} = C_{0,I_2} - C_{I_2}^{H_2O}, \quad (5.83)$$

по уравнению (5.77) вычисляют коэффициент распределения иода между водой и органическим растворителем.

5.14. Лабораторная работа № 14 Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе

5.14.1. Теоретическая часть

Вода (H_2O) и уксусная кислота (CH_3COOH), а также уксусная кислота и бензол (C_6H_6) неограниченно взаимно растворимы друг в друге, тогда как взаимная растворимость воды и бензола очень мала, поэтому диаграмма растворимости в системе H_2O – CH_3COOH – C_6H_6 имеет следующий вид (рис. 5.2). Линия на диаграмме, называемая кривой расслоения, отделяет гомогенную область (лежащую над кривой) от гетерогенной (лежащую под кривой).

Для построения диаграммы состояния взаимной растворимости трех жидкостей на практике часто используют метод титрования. Этот метод заключается в том, что, приготовив ряд однородных смесей двух компонентов (например, В и С) различного состава, поочередно титруют эти смеси, а также чистый компонент В третьим компонентом А до помутнения. Помутнение указывает на насыщение титруемой жидкости третьим компонентом и на появление в системе второй жидкой фазы.

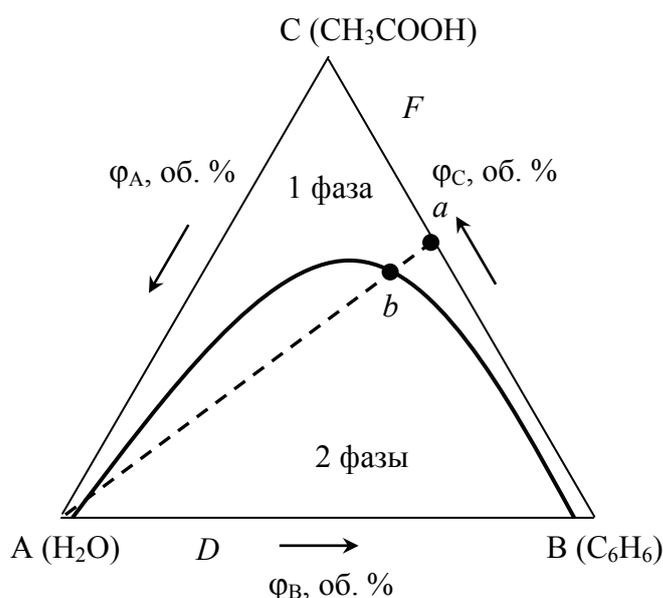


Рис. 5.2. Диаграмма растворимости тройной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_6$

Так, например, если смешать 4 мл бензола (вещество В) и 6 мл уксусной кислоты (вещество С), то полученный раствор будет состоять из 40 об. % вещества В и 60 мол. % вещества С, а его фигуративной точкой на диаграмме будет точка *a* (рис. 5.2). При добавлении к полученному раствору воды фигуративная точка системы будет перемещаться по линии *abA* (рис. 5.2), причем в точке *b* система станет двухфазной (жидкость помутнеет). Положение точки *b* на диаграмме легко найти, рассчитав состав системы по формулам

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B + V_C}, \quad (5.84)$$

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B + V_C},$$

$$\varphi_C = \frac{V_C}{V_A + V_B + V_C},$$

где φ_A , φ_B и φ_C – объемные доли компонентов А, В и С соответственно; V_A – объем воды (компонент А), пошедшей на титрование; V_B и V_C – объемы компонентов В и С, взятых для приготовления исходного раствора.

Проведя серию аналогичных опытов, можно построить правую ветвь кривой расслоения. Для построения левой ветви проводят аналогичную серию экспериментов, готовя из компонентов А и С исходные гомогенные и растворы и оттитровывая полученные жидкости компонентом В. По описанной выше методике экспериментально получают диаграмму растворимости в трехкомпонентной системе, состав которой выражен в объемных долях (или процентах). Используя справочные значения плотностей компонентов А, В и С (ρ_A , ρ_B и ρ_C), состав систем, отвечающих кривой расслоения, можно выразить в массовых долях:

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + m_C}, \quad (5.85)$$

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C},$$

$$\omega_C = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C},$$

где ω_A , ω_B и ω_C – массовые доли компонентов соответственно А, В и С; $m_A = \rho_A V_A$ – масса воды (компонент А), пошедшей на титрование; $m_B = \rho_B V_B$ и $m_C = \rho_C V_C$ – массы компонентов В и С, взятых для приготовления исходного раствора.

Зная молярные массы компонентов (M_A , M_B и M_C), состав систем, отвечающих кривой расслоения, можно выразить в молярных долях

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}, \quad (5.86)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C},$$

$$x_C = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C},$$

где x_A , x_B и x_C – массовые доли компонентов соответственно А, В и С; $n_A = m_A / M_A$ – количество молей воды (компонент А), пошедшей на титрование; $n_B = m_B / M_A$ и $n_C = m_C / M_A$ – массы компонентов В и С, взятых для приготовления исходного раствора.

Таким образом, используя метод титрования и необходимые справочные данные, можно построить диаграмму растворимости в трехкомпонентной системе в объемных, массовых и молярных долях (%).

5.14.2. Порядок выполнения работы

Цель работы: построить диаграмму растворимости в трехкомпонентной системе.

Приборы, оборудование, реактивы: колбы (стаканчики) на 50 мл (5 шт.); мерные цилиндры на 20 мл (2 шт.); бюретка для титрования; дистиллированная вода (компонент А); органическая неполярная жидкость (C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, C_6H_{12}) (компонент В); органическая полярная жидкость (CH_3COOH , CH_3COCH_3) (компонент С).

Ход работы

1. Отмерив с помощью соответствующих мерных цилиндров необходимые объемы компонентов В и С (значения объемов указывает преподаватель), в 5 колбах на 50 мл готовят исходные растворы общим объемом 10 мл.

2. Заполнив бюретку для титрования дистиллированной водой, поочередно оттитровывают полученные растворы водой (компонент А) до их помутнения*. Рассчитав состав систем с помощью формул (5.84), заносят полученные данные в табл. 5.5, после чего по ним строят диаграмму растворимости в трехкомпонентной системе в об. %.

Таблица 5.5

Результаты измерений

V_A , мл	V_B , мл	V_C , мл	φ_A , об. %	φ_B , об. %	φ_C , об. %

* После добавления каждой порции титранта (воды) содержимое колбы перемешивают; если после перемешивания раствор просветляется (вновь становясь прозрачным), титрование продолжают до тех пор, пока помутнение после перемешивания перестает исчезать.

3. Выписав из табл. 10 справочника [9] значения плотностей жидкостей А, В и С при температуре опыта, определяют массы компонентов систем и состав систем в масс. % (вычисления проводят по формулам (5.85)), после чего заносят результаты расчетов в табл. 5.6 и строят по ним диаграмму растворимости в трехкомпонентной системе в масс. %.

Таблица 5.6

Результаты расчетов

m_A , Г	m_B , Г	m_C , Г	ω_A , мас. %	ω_B , мас. %	ω_C , мас. %

4. Рассчитав молярные массы компонентов А, В и С, по формулам (5.86) рассчитывают состав систем в мол. %, заносят результаты в табл. 5.7 и строят по данным таблицы диаграмму растворимости в трехкомпонентной системе в мол. %.

Таблица 5.7

Результаты расчетов

n_A , МОЛЬ	n_B , МОЛЬ	n_C , МОЛЬ	x_A , МОЛ. %	x_B , МОЛ. %	x_C , МОЛ. %

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

Значения стандартных теплот образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль⁻¹),
абсолютных молярных стандартных энтропий (S_{298}° , Дж · моль⁻¹ · К⁻¹),
стандартных энергий Гиббса образования ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж · моль⁻¹)
и стандартных молярных изобарных теплоемкостей
($c_{p,298}^{\circ}$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) простых веществ, соединений и ионов
в водных растворах

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	S_{298}°	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$	$c_{p,298}^{\circ}$
1	2	3	4	5
<i>Простые вещества</i>				
Ag (кр.)	0	42,55	0	25,44
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83	6,11
C (графит)	0	5,74	0	8,54
Cl ₂ (г.)	0	222,98	0	33,93
Fe (кр.)	0	27,15	0	24,98
H ₂ (г.)	0	130,52	0	28,83
I ₂ (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90
O ₂ (г.)	0	205,04	0	29,37
S ₂ (г.)	128,37	228,03	79,42	32,51
Sn (кр.)	0	51,55	0	21,59
<i>Неорганические соединения</i>				
AgCl (кр.)	-126,78	96,23	-109,54	50,79
AgNO ₃ (кр.)	-124,52	140,92	-33,60	93,05
Al ₂ O ₃ (кр.)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	-3441,80	239,20	-3100,87	259,41
CO (г.)	-110,53	197,55	-137,15	29,14
CO ₂ (г.)	-393,51	213,66	-394,37	37,11
COS (г.)	-141,70	231,53	-168,94	41,55
COCl ₂ (г.)	-219,50	283,64	-205,31	57,76
CaC ₂ (кр.)	-59,83	69,96	-64,85	62,72
CaCO ₃ (кр.)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47
CaO (кр.)	-635,09	38,07	-603,46	42,05
Ca(OH) ₂ (кр.)	-985,12	83,39	-897,52	87,49
Fe ₂ O ₃ (кр.)	-822,16	87,45	-740,34	103,76
FeS ₂ (кр.)	-177,40	52,93	-166,05	62,17
HCl (г.)	-92,31	186,79	-95,30	29,14
HF (г.)	-273,30	173,67	-275,41	29,14
H ₂ O (г.)	-241,81	188,72	-228,61	33,61

1	2	3	4	5
H ₂ O (ж.)	-285,83	69,95	-237,23	75,30
H ₂ O (кр.)	-291,85	(39,33)	–	41,17
H ₂ S (г.)	-20,60	205,70	-33,50	33,44
MgCl ₂ (кр.)	-644,8	89,54	-595,30	71,25
MgCO ₃ (кр.)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11
MgO (кр.)	-601,49	27,07	-569,27	37,20
NH ₃ (г.)	-45,94	192,66	-16,48	35,16
NO (г.)	91,26	210,64	87,58	29,86
NO ₂ (г.)	34,19	240,06	52,29	36,66
PbCO ₃ (кр.)	-699,56	130,96	-625,87	87,45
PbO (желт.)	-217,61	68,70	-188,20	45,77
PbO (красн.)	-219,28	66,11	-189,10	45,81
PbO ₂ (кр.)	-276,56	71,92	-217,55	64,77
PbS (кр.)	-100,42	91,21	-98,77	49,48
SO ₂ (г.)	-296,90	248,07	-300,21	39,87
SO ₃ (г.)	-395,85	256,69	-371,17	50,09
SiCl ₄ (г.)	-657,52	330,95	-617,62	90,37
SiCl ₄ (ж.)	-687,85	239,74	-620,75	145,27
SiF ₄ (г.)	-1614,94	282,38	-1572,66	73,64
SiO ₂ (кр.)	-910,94	41,84	-856,67	44,43
SnO ₂ (кр.)	-580,74	52,30	-519,83	52,59
TiCl ₄ (г.)	-763,16	354,80	-726,85	95,45
TiCl ₄ (ж.)	-804,16	252,40	-737,32	145,20
TiO ₂ (рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04
TiO ₂ (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65	55,21
<i>Органические соединения</i>				
CH ₄ (г.)	-74,85	186,27	-50,85	35,71
C ₂ H ₂ (г.)	226,75	200,82	209,21	43,93
C ₂ H ₄ (г.)	52,30	219,45	68,14	43,56
C ₂ H ₆ (г.)	-84,67	229,49	-32,93	52,64
C ₃ H ₈ (г.)	-103,85	269,91	-23,53	73,51
C ₆ H ₆ (г.)	82,93	269,20	129,68	81,67
C ₆ H ₆ (ж.)	49,03	173,26	124,38	135,14
CH ₃ OH (г.)	-201,00	239,76	-162,38	44,13
CH ₃ OH (ж.)	-238,57	126,78	-166,27	81,60
C ₂ H ₅ OH (г.)	-234,80	281,38	-167,96	65,75
C ₂ H ₅ OH (ж.)	-276,98	160,67	-174,15	111,96
C ₃ H ₇ OH (г.)	-257,53	324,80	-163,01	87,11
C ₃ H ₇ OH (ж.)	-304,55	192,88	-170,70	148,60
CH ₃ COOH (г.)	-434,84	282,50	-376,68	66,50
CH ₃ COOH (ж.)	-484,09	159,83	-389,36	123,43

Окончание табл. П.1

1	2	3	4	5
C ₆ H ₅ NH ₂ (г.)	86,86	319,20	166,67	108,40
C ₆ H ₅ NH ₂ (ж.)	31,09	191,29	149,08	190,79
(NH ₂) ₂ CO (кр.)	-333,17	104,60	-197,15	93,14
CHCl ₃ (г.)	-101,25	295,64	-68,52	65,73
CCl ₄ (г.)	-100,42	310,12	-52,23	83,76
C ₂ H ₅ Cl (г.)	-111,72	275,85	-60,04	62,72
<i>Ионы в водных растворах</i>				
Ag ⁺	105,75	73,39	77,10	–
Ba ²⁺	-524,05	8,79	-547,50	–
Cl ⁻	-167,07	56,74	-131,29	–
Cu ²⁺	66,94	-92,72	65,56	–
Fe ²⁺	-87,86	-113,39	-84,88	–
Fe ³⁺	-47,70	-293,30	-10,53	–
H ⁺	0	0	0	–
OH ⁻	-230,02	-10,71	-157,35	–
SO ₄ ²⁻	-909,26	18,20	-743,99	–
Zn ²⁺	-153,64	-110,62	-147,16	–

Таблица П.2

Значения стандартных теплот сгорания химических соединений
($\Delta H^\circ_{\text{сгор},298}$, кДж · моль⁻¹); продуктами реакции являются
CO_{2,газ}, H₂O_ж, N_{2,газ}, HCl_{газ}

Вещество	$-\Delta H^\circ_{\text{сгор},298}$	Вещество	$-\Delta H^\circ_{\text{сгор},298}$
C _{графит}	393,51	CO _{газ}	282,92
C _{алмаз}	395,34	H _{2,газ}	285,83
<i>Углеводороды</i>			
CH _{4,газ} (метан)	890,31	C ₄ H _{10,газ} (бутан)	2877,13
C ₂ H _{2,газ} (ацетилен)	1299,63	C ₅ H _{12,ж} (пентан)	3509,20
C ₂ H _{4,газ} (этилен)	1410,97	C ₅ H _{12,газ} (пентан)	3536,15
C ₂ H _{6,газ} (этан)	1559,88	C ₆ H _{6,ж} (бензол)	3267,58
C ₃ H _{8,газ} (пропан)	2220,00	C ₆ H _{6,газ} (бензол)	3301,51
<i>Кислородсодержащие соединения</i>			
CH ₂ O _{газ} (формальдегид)	561,07	C ₂ H ₄ O _{2,газ} (уксусная к-та)	923,83
CH ₂ O _{2,ж} (муравьиная к-та)	254,58	C ₂ H ₆ O _ж (этанол)	1370,68
CH ₄ O _ж (метанол)	726,60	C ₂ H ₆ O _{газ} (этанол)	1412,86
C ₂ H ₄ O _{газ} (ацетальдегид)	1193,07	C ₄ H ₁₀ O _ж (диэтиловый эфир)	2726,71
C ₂ H ₄ O _{2,ж} (уксусная к-та)	874,58	C ₁₂ H ₂₂ O _{11,кр} (сахароза)	5646,73
<i>Азотсодержащие соединения</i>			
CH ₄ ON _{2,тв} (мочевина)	632,20	C ₆ H ₇ N _ж (анилин)	3396,20

Таблица П.3

**Значения средних изобарных теплоемкостей простых веществ
и химических соединений ($\bar{c}_{p,298-T}^{\circ}$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)**

Вещество	T, К				
	500	600	700	800	900
O ₂ (г.)	30,28	30,87	31,34	31,74	32,09
S ₂ (г.)	34,18	34,64	34,97	35,24	35,42
Al ₂ O ₃ (кр.)	96,67	101,16	104,55	107,25	109,47
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	315,82	331,54	343,67	353,55	361,85
CO (г.)	29,74	29,99	30,24	30,47	30,69
CO ₂ (г.)	42,02	43,43	44,56	45,52	46,37
CaO (кр.)	46,76	47,76	48,55	49,19	49,74
CaCO ₃ (кр.)	95,86	99,86	103,03	105,69	107,97
PbO ₂ (кр.)	66,16	67,8	69,43	71,06	72,69
PbS (кр.)	50,41	50,87	51,33	51,79	52,25
SO ₂ (г.)	44,16	45,41	46,43	47,28	48,03
C ₂ H ₂ (г.)	48,72	50,83	52,75	54,49	56,06
C ₃ H ₈ (г.)	94,39	103,52	112,02	119,90	127,15
C ₆ H ₆ (г.)	110,94	123,02	133,98	143,81	152,50

Таблица П.4

**Значения коэффициентов уравнения $c_{p,T}^{\circ} = a + bT + c'/T^2$
или $c_{p,T}^{\circ} = a + bT + cT^2$ для простых веществ и химических соединений
($c_{p,T}^{\circ}$, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)**

Вещество	Коэффициенты уравнения $c_{p,T}^{\circ} = f(T)$				Температурный интервал, К
	a	b · 10 ³	c' · 10 ⁻⁵	c · 10 ⁶	
O ₂ (г.)	31,46	3,39	-3,77	-	298–3000
S ₂ (г.)	36,11	1,09	-3,51	-	298–2000
Al ₂ O ₃ (кр.)	114,55	12,89	-34,31	-	298–1800
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	366,31	62,59	-112,47	-	298–1100
CO (г.)	28,41	4,10	-0,46	-	298–2500
CO ₂ (г.)	44,14	9,04	-8,54	-	298–2500
CaO (кр.)	49,62	4,52	-6,95	-	298–1800
CaCO ₃ (кр.)	104,52	21,92	-25,94	-	298–1200
PbO ₂ (кр.)	53,14	32,64	-	-	298–1000
PbS (кр.)	46,74	9,20	-	-	298–1392
SO ₂ (г.)	46,19	7,87	-7,70	-	298–2000
C ₂ H ₂ (г.)	26,44	66,65	-	-26,48	298–1000
C ₃ H ₈ (г.)	1,72	270,75	-	-94,48	298–1500
C ₆ H ₆ (г.)	-21,09	400,12	-	-169,87	298–1000

Таблица П.5

**Интегральные молярные теплоты растворения
солей в воде при 298 К**

m , моль · (кг H ₂ O) ⁻¹	ΔH_m , кДж · моль ⁻¹						
	NaCl	KCl	KBr	KI	KNO ₃	NH ₄ Cl	NH ₄ NO ₃
0,00	3,89	17,23	20,04	20,50	34,93	14,73	25,77
0,01	4,06	17,39	20,17	20,67	35,03	14,85	25,77
0,02	4,10	17,44	20,25	20,71	35,02	14,94	25,79
0,05	4,18	17,51	20,29	20,73	34,94	15,02	25,82
0,1	4,25	17,55	20,33	20,71	34,77	15,10	25,75
0,2	4,27	17,57	20,29	20,67	–	15,19	25,56
0,3	4,25	17,55	20,25	20,59	–	15,23	25,38
0,4	4,16	17,50	20,15	20,42	–	15,27	25,21
0,5	4,10	17,43	20,04	20,29	–	15,27	25,06
1,0	3,79	17,28	19,54	19,73	–	15,31	24,31
2,0	3,18	16,72	18,68	18,62	–	15,27	23,05
3,0	2,66	16,17	17,99	17,66	–	15,23	21,97
4,0	2,26	15,75	17,36	16,82	–	15,19	21,17
5,0	1,99	–	16,82	16,09	–	15,15	20,46
6,0	1,88	–	–	15,47	–	15,10	19,92
Насыщ. р-р	1,95	15,45	16,49	14,07	–	15,02	–
$m_{\text{насыщ}}$	6,15	4,82	5,70	8,98	–	7,35	–

Таблица П.6

**Интегральные молярные теплоты растворения
кислот и оснований в воде при 298 К**

m , моль · (кг H ₂ O) ⁻¹	$-\Delta H_m$, кДж · моль ⁻¹						
	HCOOH	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NH ₃	NaOH	KOH
55,51	0,83	26,23	13,11	28,07	29,54	–	–
18,50	0,79	56,85	24,30	48,99	32,76	28,89	41,80
11,10	0,67	64,05	28,73	58,03	33,60	37,76	48,24
6,94	0,58	68,23	31,12	64,60	–	41,92	51,76
3,70	0,55	70,99	32,46	70,17	–	42,84	53,62
1,85	0,56	72,59	32,76	72,68	34,48	–	–
1,11	0,60	73,28	32,74	73,35	34,52	42,53	54,33
0,555	0,66	73,85	32,75	73,97	34,56	42,34	54,45
0,111	–	74,52	32,90	76,73	–	42,36	54,75
0,0555	–	74,68	32,98	78,58	–	42,47	54,87
0,0111	–	74,93	33,13	84,43	–	42,66	55,10
0,0028	–	75,04	–	89,62	–	–	–
0	0,71	75,14	33,34	96,19	34,64	42,87	55,31

**Интегральные молярные теплоты растворения
солей, образующих кристаллогидраты, при 298 К**

Вещество	Число молей H ₂ O на 1 моль соли	$-\Delta H_m$, кДж · моль ⁻¹
BaCl ₂	400	11,18
BaCl ₂ ·H ₂ O	400	-7,74
BaCl ₂ ·2H ₂ O	400	-18,74
CuSO ₄	500	68,37
CuSO ₄ ·H ₂ O	500	40,42
CuSO ₄ ·3H ₂ O	500	12,68
CuSO ₄ ·5H ₂ O	500	-10,50
Na ₂ CO ₃	400	23,43
Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	400	-45,86
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	400	-69,04
Na ₂ HPO ₄	500	25,94
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	500	0,17
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	500	-45,86
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	500	-96,06
ZnSO ₄	500	77,28
ZnSO ₄ ·H ₂ O	500	42,13
ZnSO ₄ ·6H ₂ O	500	-4,31
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	500	-18,87

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии: учеб. для вузов: в 2 т. / под ред. Я. И. Герасимова. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 1970. – Т. 1. – 652 с.
2. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
3. Дудчик, Г. П. Термодинамика химического равновесия: учеб. пособие / Г. П. Дудчик, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2000. – 147 с.
4. Клындюк, А. И. Физическая химия: учеб. пособие / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2013. – 300 с.
5. Задачи по физической химии: учеб. пособие / В. В. Еремин [и др.]. – М.: Экзамен, 2003. – 320 с.
6. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.
7. Практикум по физической химии: учеб. пособие / Г. С. Каретников [и др.]; под ред. И. В. Кудряшова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
8. Практикум по физической химии: учеб. пособие / М. И. Гельфман [и др.]; под ред. М. И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004. – 256 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	4
1.1. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота, работа, энтальпия. Теплоемкость	4
1.2. Закон Гесса, следствия из него, их использование при практических расчетах	7
1.3. Уравнение Кирхгоффа. Способы расчета теплового эффекта химической реакции при различных температурах	11
1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия. Расчет изменения энтропии в ходе различных процессов и в результате протекания химической реакции	13
1.5. Примеры	18
1.6. Задачи	30
2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	36
2.1. Константа равновесия, способы ее выражения для гомо- и гетерогенных реакций. Расчет константы равновесия химической реакции с помощью справочных данных	36
2.2. Уравнение изотермы химической реакции, его использование для определения направления протекания химической реакции при различных условиях	41
2.3. Расчет равновесной степени превращения исходных реагентов и равновесного выхода продуктов реакции. Влияние различных факторов на положение химического равновесия	45
2.4. Примеры	54
2.5. Задачи	65
3. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	72
3.1. Основные понятия и определения. Правило фаз Гиббса	72
3.2. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	75
3.3. Диаграммы состояния типа «жидкость – пар», «жидкость – жидкость» двухкомпонентных систем. Правило рычага. Законы Коновалова. Экстракция	79
3.4. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «твердое тело – жидкость»	85

3.5. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах. Треугольники Гиббса – Розебома	90
3.6. Примеры	92
3.7. Задачи	105
4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	112
4.1. Калориметрия	112
4.1.1. Описание калориметра с изотермической оболочкой	112
4.1.2. Определение константы калориметра электрическим методом	114
4.2. Колориметрия	115
4.2.1. Описание фотометра КФК-3-01	115
4.2.2. Измерение оптической плотности	117
4.3. Поляриметрия (сахариметрия)	118
4.3.1. Описание сахариметра универсального СУ-5	119
4.3.2. Описание поляриметра POLAX-2L	121
5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	124
5.1. Лабораторная работа № 1. Определение теплоты растворения соли	124
5.1.1. Теоретическая часть	124
5.1.2. Порядок выполнения работы	125
5.2. Лабораторная работа № 2. Определение теплоты реакции нейтрализации	127
5.2.1. Теоретическая часть	127
5.2.2. Порядок выполнения работы	129
5.3. Лабораторная работа № 3. Определение теплоты диссоциации слабой кислоты	132
5.3.1. Теоретическая часть	132
5.3.2. Порядок выполнения работы	132
5.4. Лабораторная работа № 4. Определение теплоты образования кристаллогидрата	134
5.4.1. Теоретическая часть	134
5.4.2. Порядок выполнения работы	135
5.5. Лабораторная работа № 5. Определение теплоты разбавления сильной кислоты	136
5.6. Лабораторная работа № 6. Определение термодинамических характеристик реакции между салициловой кислотой и хлорным железом	138
5.6.1. Теоретическая часть	138
5.6.2. Порядок выполнения работы	139

5.7. Лабораторная работа № 7. Определение термодинамических характеристик реакции между хлоридом кобальта и роданидом аммония	141
5.7.1. Теоретическая часть	141
5.7.2. Порядок выполнения работы	142
5.8. Лабораторная работа № 8. Определение термодинамических характеристик реакции диссоциации метилового оранжевого	143
5.8.1. Теоретическая часть	143
5.8.2. Порядок выполнения работы	146
5.9. Лабораторная работа № 9. Определение термодинамических характеристик реакции диссоциации α -динитрофенола	147
5.9.1. Теоретическая часть	147
5.9.2. Порядок выполнения работы	148
5.10. Лабораторная работа № 10. Определение термодинамических характеристик реакции мутаротации глюкозы	150
5.10.1. Теоретическая часть	150
5.10.2. Порядок выполнения работы	151
5.11. Лабораторная работа № 11. Определение термодинамических характеристик реакции ионизации аммиака в водных растворах	153
5.11.1. Теоретическая часть	153
5.11.2. Порядок выполнения работы	154
5.12. Лабораторная работа № 12. Определение термодинамических характеристик реакции иода с иодидом калия	156
5.12.1. Теоретическая часть	156
5.12.2. Порядок выполнения работы	157
5.13. Лабораторная работа № 13. Определение коэффициента распределения иода между водой и органическим растворителем	159
5.14. Лабораторная работа № 14. Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе	160
5.14.1. Теоретическая часть	160
5.14.2. Порядок выполнения работы	163
ПРИЛОЖЕНИЕ	165
ЛИТЕРАТУРА	171

Учебное издание

Клындюк Андрей Иванович
Чижова Екатерина Анатольевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Ю. Д. Нежикова*
Компьютерная верстка *С. С. Белявская*
Корректор *Ю. Д. Нежикова*

Подписано в печать 30.01.2015. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10,2. Уч-изд. л. 10,4.
Тираж 500 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.