

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ**  
**ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ**  
**УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

---

**ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ**

**А.И. Смирнова**

**Т.А. Суставова**

**В.А. Липин**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Часть 1**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2019**

УДК 541.1 (075)

ББК 24.5 я 7

С 507

Смирнова А.И., Суставова Т.А., Липин В.А. Физическая химия: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2019. Часть 1 – 68 с.

Настоящее пособие содержит часть теоретического курса физической химии, включенного в учебные программы студентов ВШТЭ СПбГУПТД, и описание лабораторных работ по разделам «Термодинамика», «Химическое равновесие» и «Химическая кинетика». Цель данного пособия - закрепление и развитие способности студентов применять знания теоретического материала на практике.

Пособие предназначается для бакалавров, студентов, обучающихся по программе безотрывного метода, а также магистрантов института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рецензенты: профессор кафедры общей и неорганической химии СПбПУ, д-р хим. наук И.А. Соколов;  
доцент кафедры физики ВШТЭ СПбГУПТД,  
канд. хим. наук О.Ю. Деркачева.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве учебного пособия.

© Смирнова А.И.,  
Суставова Т.А.,  
Липин В.А., 2019

© Высшая школа технологии  
и энергетики СПбГУПТД, 2019

---

Редактор и корректор В.А. Басова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2019 г., поз. 113

---

Подп. к печати 29.10.19. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 4,25 печ. л.; 4,25 уч.-изд. л. Тираж 50 экз. Изд. № 113.

Цена «С». Заказ

---

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,  
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение.....	4
1.	Общие указания по технике безопасности и правила поведения в лаборатории.....	5
2.	Требования к оформлению лабораторных работ.....	6
3.	Правила построения графиков.....	7
4.	Теоретические основы химической термодинамики.....	9
	Лабораторная работа № 1 (Часть 1). Калориметрическое определение интегральной теплоты растворения соли.....	23
	Лабораторная работа № 1 (Часть 2). Калориметрическое определение интегральной теплоты нейтрализации кислоты.....	27
	Лабораторная работа № 2. Калориметрическое определение удельной теплоемкости жидкой системы.....	30
5.	Термодинамика фазовых равновесий. Однокомпонентные системы.....	34
	Лабораторная работа № 3. Определение удельной теплоты испарения органического растворителя.....	39
6.	Термодинамические свойства растворов.....	42
	Лабораторная работа № 4. Определение молярной массы веществ криоскопическим методом.....	48
	Лабораторная работа № 6. Изучение равновесия «жидкий раствор – пар» в бинарных системах.....	51
7.	Кинетика химических реакций.....	57
	Лабораторная работа № 13. Определение константы скорости инверсии тростникового сахара.....	62
	Библиографический список.....	68

## Введение

Химическая термодинамика – часть курса физической химии, который изучает процессы превращения энергии из одной формы в другую; энергетические эффекты, сопровождающие различные химические и физические процессы, а также вопросы возможности, направления и пределов самопроизвольного течения процессов в рассматриваемых условиях.

Химическая термодинамика позволяет рассчитать конечный результат – равновесный состав реакционной смеси, оценить максимально возможный выход продуктов реакции и подобрать оптимальные условия ее проведения.

Термодинамический метод является одним из основных методов физической химии. Он дает точные соотношения между энергией и свойствами системы, не требуя сведений о строении молекул или механизмах процессов.

## **1. Общие указания по технике безопасности и правила поведения в лаборатории**

Перед началом работы в новом семестре студенты проходят инструктаж по технике безопасности у ведущего преподавателя и расписываются в специальном журнале.

1. Лабораторные работы выполняются студентом в застегнутом (включая рукава) халате и при включенной тяге.

2. Запрещается включать аппаратуру и производить химические опыты до получения инструктажа и разрешения преподавателя.

3. Перед началом работы студент обязан внимательно прочитать её описание. Возникшие затруднения необходимо разрешать с преподавателем.

4. Собрав прибор или подготовив аппаратуру для выполнения лабораторной работы, студент должен до начала работы пригласить преподавателя или лаборанта для проверки правильности и безопасности эксплуатации собранной установки. После этого разрешается приступать к работе.

5. Все лабораторные работы должны производиться в последовательности, предусмотренной в разделе *“Ход выполнения лабораторной работы”*. Студент обязан четко выполнять распоряжения и указания преподавателя и дежурного лаборанта, касающиеся выполнения работы.

6. При работе в лаборатории необходимо соблюдать тишину и порядок, выключить мобильную связь, поддерживать чистоту на рабочем месте.

7. При использовании реактивов необходимо обращать внимание на надписи на этикетках. Отмерять растворы следует отдельными пипетками.

8. Следует избегать попадания кислот, щелочей, фенолов, органических растворителей, растворов солей на кожные покровы. При

попадании – смыть обильной струей воды. При попадании в глаза – промыть водой и обратиться в лечебное учреждение.

9. В лаборатории категорически запрещается использовать открытое пламя, употреблять пищу и напитки, нарушать порядок проведения лабораторной работы. Все манипуляции с летучими, огнеопасными, остро пахнущими веществами (кислоты, органические растворители, фенолы) следует проводить только под тягой.

10. После выполнения лабораторных работ студент обязан показать результаты преподавателю и привести в порядок свое рабочее место, а именно: выключить из сети электрические приборы; вымыть и ополоснуть дистиллированной водой посуду своего комплекта, помыть руки; проверить выключение воды и газа; сдать свое рабочее место дежурному студенту или лаборанту.

## **2. Требования к оформлению лабораторных работ**

- Каждая лабораторная работа выполняется на отдельном листе, который будет представлять журнал эксперимента.
- Под датой четко пишется и подчеркивается название работы, цель работы, методика выполнения эксперимента.
- Таблицы экспериментальных данных заполняются четко, без помарок и исправлений.
- Все графики должны быть выполнены на миллиметровой бумаге, далее они вклеиваются в журнал таким образом, чтобы не закрывать имеющийся на этой странице текст.
- Все расчеты по уравнениям, включая промежуточные результаты, обязательно должны быть приведены после описания методики эксперимента.
- Работа должна завершаться формулируемым студентом выводом, кратко и четко отражающим приобретенные знания, умения и навыки, например:

*Выводы:*

*1. Освоена методика поляриметрического определения при помощи прибора “Поляриметр СМ-2”.*

*2. Измерены углы вращения плоскости поляризации для реакционной смеси, состоящей из 10 мл 1 н HCl и 10 мл 20 %-го раствора сахарозы в различные моменты времени.*

*3. Рассчитана константа скорости реакции инверсии сахарозы при 24 °С.*

*4. Рассчитана энергия активации этой реакции.*

### **3. Правила построения графиков**

В большинстве лабораторных работ по физической химии для получения необходимых для расчетов величин используется графический метод. Поскольку точность числовых величин, определяемых этим методом, зависит от правильности построения графика, рекомендуется руководствоваться следующими правилами:

- График строится, как правило, на миллиметровой (координатной) бумаге.

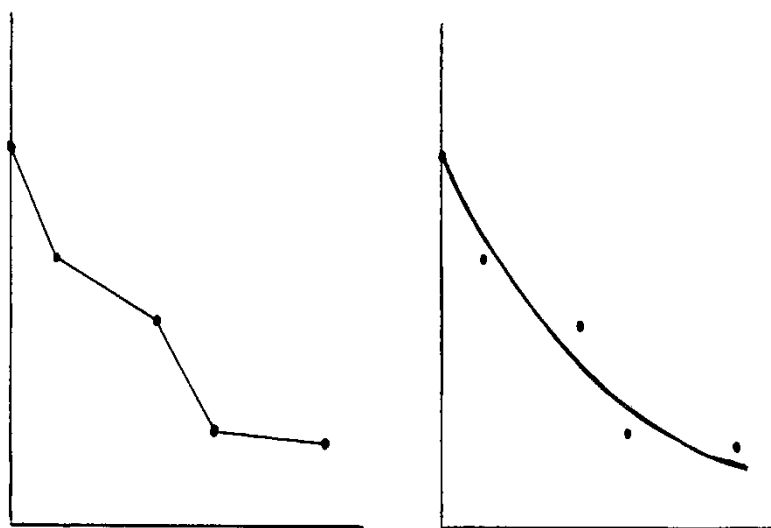
- Для обозначения осей координат должны использоваться общепринятые обозначения величин с обязательным указанием их размерности (если она имеется). Значение независимой переменной откладывается по оси абсцисс, зависимой – по оси ординат.

- Масштаб выбирается так, чтобы изображение (собственно график) по возможности занимало все координатное поле.

- На осях координат ставятся через равные промежутки отметки, соответствующие кратным масштабным числам. Во избежание неточностей при отсчете и загромождения графика на осях координат не отмечаются точки, соответствующие экспериментальным данным.

- Экспериментальные точки наносятся на координатное поле. Они должны быть ясно видны, даже если на них накладывается линия. Как правило точки не соединяются посторонними линиями с осями координат.

Если это специально не оговорено или не диктуется характером исследуемой зависимости, экспериментальные точки соединяются плавными усредняющими кривыми, проводимыми с помощью лекал, или усредняющими прямыми, проводимыми по линейке. Пример построения графика зависимости поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-активного вещества (изотерма поверхностного натяжения):

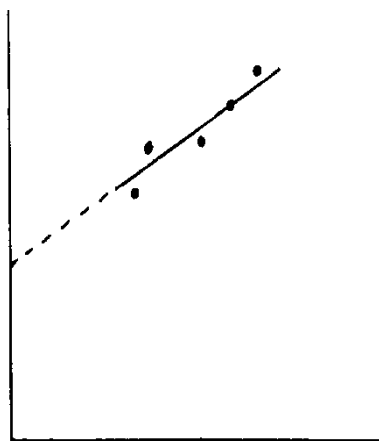


*неправильно*

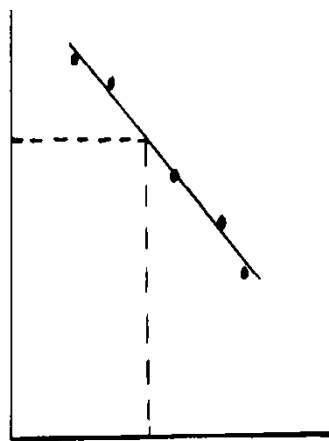
*правильно*

Если искомая величина находится *экстраполяцией* прямолинейного графика, то линия продолжается до пересечения с осью координат по линейке пунктиром. Если она определяется *интерполяцией*, то исходная и искомая точки соединяются с графиком также пунктиром.





*экстраполяция*



*интерполяция*

#### 4. Теоретические основы химической термодинамики

**Химическая термодинамика** - один из разделов физической химии. Физическая химия - наука, которая изучает химические явления на основе физических принципов и законов (физика химических явлений). Она является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств, различных технологических процессов, которые применяются в нехимических отраслях промышленности.

Физическая химия тесно связана с физикой. Она изучает и устанавливает количественные взаимосвязи между химическими процессами и физическими параметрами системы. Термодинамика изучает законы превращения энергии из одной формы в другую в различных процессах.

Химическая термодинамика используется для решения таких задач, как предсказание о возможности протекания химической реакции, о направленности химической реакции, о характере химического процесса.

Основным объектом исследования термодинамики является *система*. Это понятие означает ту часть материального мира, которая является предметом наблюдения или исследования. Это тело или группа тел, выделенных мысленно из материального мира (газ в баллоне,

образец вещества, тепловая машина и т.д.). Остальная часть материального мира - за пределами условно выделенной из него системы - называется окружением или окружающей средой. Между средой и системой возможен обмен веществом и энергией.

Термодинамическая система может быть изолированной, замкнутой или открытой. **Изолированная система** - это система, которая лишена возможности обмена веществом и энергией с окружающей средой. В замкнутой системе обмена веществом с окружающей средой не происходит, осуществляется только обмен энергией. Системы, свободные от этих ограничений, называются **открытыми** (происходит обмен и веществом, и энергией).

Состояние системы можно охарактеризовать некоторыми величинами, которые называются термодинамическими параметрами состояния. К ним относятся температура ( $T$ ), объем ( $V$ ), давление ( $p$ ), концентрация ( $c$ ), энтропия ( $S$ ) и др.

Характерным для термодинамики является то, что в ней рассматриваются главным образом равновесные системы. Термодинамическая система называется **равновесной**, если в любой точке системы значения параметров состояния одинаковы и не изменяются самопроизвольно во времени. Параметры системы, находящейся в равновесии, являются взаимозависимыми, и с изменением одного из них происходит изменение других. Количественно эта взаимосвязь может быть выражена в виде функциональной зависимости термодинамических параметров и называется **уравнением состояния**:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (1)$$

В зависимости от характера состояния системы функция может быть более или менее сложной. Например, для  $n$  молей идеального газа эта функция является наиболее простой и называется уравнением Менделеева - Клапейрона:

$$pV = n \cdot R \cdot T, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,314$   
 $4598 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

Любой параметр состояния системы является функцией остальных ее параметров. Например,  $T = f(p, V)$ . Такие функции в термодинамике называются **функциями состояния**. Значение этой функции зависит только от параметров состояния и не зависит от пути перехода системы в состояние равновесия.

Термодинамическая система может переходить из одного состояния в другое в результате протекания термодинамического процесса. **Термодинамическим процессом** называется совокупность последовательных состояний, через которые проходит система при взаимодействии ее с внешней средой. При этом ее параметры претерпевают изменения.

**Обратимый процесс** – процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние. **Круговой процесс** – процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в то же состояние. **Равновесный процесс** – термодинамический процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний.

Обмен энергией между системой и окружающей средой может происходить двумя путями:

1) передача **теплоты** - способ передачи энергии, вызываемый разностью температур между системой и ее окружающей средой или между двумя разными системами. Такой способ передачи энергии осуществляется за счет хаотичного, беспорядочного движения молекул. Количество энергии, передаваемой таким образом, обозначается  $Q$  (Дж). Количество переданной теплоты пропорционально массе ( $m$ ) системы и изменению температуры  $\Delta T$ , вызванному этой передачей энергии:

$$Q = m \cdot \Delta T, \quad (3)$$

где  $\Delta T = T_2 - T_1$ .

Если точно известно, из какого вещества состоит система, и это вещество можно охарактеризовать его удельной теплоемкостью  $c$ , то уравнение примет вид:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T, \quad (4)$$

где  $c$  - теплоемкость системы.

**Теплоемкостью системы** называется отношение количества сообщенной ей теплоты к вызываемому этим повышению температуры.

**Удельная теплоемкость** ( $c_{\text{уд.}}$ ) вещества - это энергия, необходимая для повышения температуры 1 г (кг) данного вещества на 1 К, [Дж/г·К].

**Молярная теплоемкость** ( $c_m$ ) - это энергия, необходимая для повышения температуры 1 моля данного вещества на 1 К, [Дж/моль·К];

Истинная теплоемкость определяется как отношение бесконечно малого количества теплоты, сообщаемой телу, к тому изменению температуры, которое этим вызывается, т.е. для изохорных процессов теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$ :

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (5)$$

Теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  (изобарный процесс):

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (6)$$

где  $\partial U$  – изменение внутренней энергии, Дж;

$\partial H$  – изменение теплового эффекта, Дж;

$\partial T$  – изменение температуры, К.

Изобарная теплоемкость всегда больше изохорной, а их разница:

$$C_v - C_p = R = 1,987 \text{ ккал/град}\cdot\text{моль} ,$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Тепловой эффект реакции зависит от количества вещества и температуры. Для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции при других температурах, необходимо использовать **закон Кирхгофа** (5), (6), согласно которому: **«Температурный коэффициент процесса равен**

*изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса».*

**Работа** - эта форма передачи энергии от одной системы к другой (или к окружающей среде) за счет упорядоченного, целенаправленного движения молекул. Передача энергии происходит от системы, которая совершает работу, к системе, над которой она выполняется. Если действующей на систему силой является давление, то работа определяется уравнением:

$$A = -p \cdot \Delta V, \quad (7)$$

где  $\Delta V = V_2 - V_1$ .

Знак "-" соответствует тому, что работа выполняется системой, а следовательно, система теряет энергию. Единицей измерения работы является Джоуль [Дж].

Работа и теплота не являются функциями состояния, так как их величина зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Следует также отметить, что теплота и работа сами по себе не содержатся в системе.

Содержится энергия в виде различных форм движения, которые в момент передачи от одной системы к другой могут стать теплотой или работой.

Кроме  $p$ ,  $V$ ,  $T$  к функциям состояния системы относится энергия. Это мера способности системы совершать работу. Энергия может существовать в разнообразных формах, например: химическая, электрическая, механическая, ядерная, солнечная. Химическая энергия относится к химическим системам, солнечная - к энергии Солнца. Механическую форму можно подразделить на кинетическую (энергию, связанную с движением тела) и потенциальную (энергию, запасенную телом).

Сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц в системе называется внутренней энергией ( $U$ ) системы.

Кинетическая энергия обусловлена движениями частиц, а потенциальная энергия обусловлена электростатическими силами притяжения между частицами и внутри частиц.

Внутренняя энергия системы является функцией состояния системы. Абсолютное значение внутренней энергии системы не поддается экспериментальному определению, поэтому в термодинамике рассматривают только изменение внутренней энергии системы:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (8)$$

где  $U_2$  – внутренняя энергия системы в конечном состоянии, Дж;

$U_1$  – внутренняя энергия системы в начальном состоянии, Дж.

$\Delta U$  имеет отрицательное значение в том случае, когда система теряет энергию, т.е. когда энергия передается от системы к ее окружению.

Термодинамика основывается на двух основных законах, называемых первым и вторым началами. Они представляют собой аксиомы, установленные на основе множества экспериментальных фактов и опыта. Оба закона имеют несколько формулировок.

**Первый закон термодинамики** представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии применительно к термодинамическим процессам. Закон сохранения энергии утверждает, что энергия не создается и не уничтожается, а только лишь превращается из одной формы в другую. Первый закон термодинамики можно сформулировать так: ***"Невозможно создать вечный двигатель первого рода, т.е. машину, которая совершала бы работу, не затрачивая энергию"***.

Вторая формулировка является математическим выражением закона: ***"Изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) равно сумме между количеством теплоты ( $Q$ ) и количеством работы ( $A$ )"***:

$$\Delta U = Q + A. \quad (9)$$

Если работа имеет положительное значение, система приобретает энергию. Это означает, что работа выполняется над системой. Если работа

выполняется самой системой, то система теряет энергию, и работа имеет отрицательное значение:

$$\Delta U = Q - A. \quad (10)$$

Чаще всего в химии рассматривают работу, выполняемую системой (газом) при расширении. При расширении газа в пустоту никакой работы не совершается ( $A=0$ ). Наибольшее количество работы совершается газом в том случае, когда в течение всего процесса внешнее давление лишь на ничтожно малую величину меньше собственного давления, то есть когда процесс обратим (максимальная работа  $A_{\max}$ ). При расширении газа ( $V_2 > V_1$ ) работа производится против внешнего давления. В зависимости от процесса уравнение работы расширения газа будет принимать разный вид.

1. При **изобарном процессе** ( $p=\text{const}$ ) работа расширения газа будет равна произведению давления на увеличение объема:

$$A_{\max} = p \cdot (V_2 - V_1). \quad (11)$$

2. При **изотермическом процессе** ( $T=\text{const}$ )  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$ ,

$$\text{значит: } A_{\max} = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (12)$$

3. При **адиабатном расширении** (одновременное изменение  $T$  и  $p$ ) количество теплоты  $q=0$ . Так как газ не получает теплоты извне, то работа не производится им за счет внутренней энергии, а газ охлаждается. Внутренняя энергия зависит только от температуры, следовательно,  $\Delta U = C_V \cdot T$ . При уменьшении температуры при адиабатном расширении газа работа равна:

$$A_{\max} = C_V (T_1 - T_2). \quad (13)$$

4. При **изохорном процессе** изменение объема не происходит ( $V=\text{const}$ ), следовательно,  $A_{\max}=0$ .

**Энтальпия ( $H$ )**— это термодинамическое свойство вещества, которое указывает уровень энергии, сохраненной в его молекулярной структуре. Это значит, что, хотя вещество может обладать энергией на

основании температуры и давления, не всю ее можно преобразовать в теплоту. Часть внутренней энергии всегда остается в веществе и поддерживает его молекулярную структуру. Следовательно, энтальпия — это количество энергии, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении.

Энтальпию можно рассчитать по формуле:

$$H=U+pV. \quad (14)$$

Изменение энтальпии можно представить в виде:

$$\Delta H = H_2 - H_1, \quad (15)$$

где  $H_1$  – энтальпия реагентов, Дж;

$H_2$  – энтальпия продуктов, Дж.

Эту величину еще называют теплотой реакции. В зависимости от значения  $\Delta H$  реакция может быть эндотермической и экзотермической.

Каждый конкретный процесс характеризуется стандартным изменением молярной энтальпии  $\Delta H_m^\circ$  (298 К). Это изменение энтальпии при образовании 1 моля данного вещества из входящих в него элементов в стандартных условиях ( $T = 298$  К,  $p = 1$  атм.).

Например,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_m^\circ = - 571,6$  кДж/моль.

Количество выделенной или поглощенной теплоты называется тепловым эффектом химической реакции.

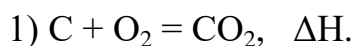
Энтальпии многих реакций не поддаются экспериментальному определению по той причине, что эти реакции невозможно провести в лабораторных условиях. Они могут быть вычислены по известным энтальпиям других реакций с помощью **закона Гесса**. В 1840 г. русский ученый Г. Гесс опытным путем установил факт независимости теплового эффекта химического процесса от пути его протекания. Этот закон является основным законом термохимии и гласит: ***"Тепловой эффект процесса не зависит от пути перехода, а зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов"***.



Закон Гесса справедлив только для условий постоянства объема или давления:

$$Q_v = \Delta U; Q_p = \Delta U + A.$$

Рассмотрим закон Гесса на примере сгорания графита до углекислого газа. Реакцию можно проводить по двум направлениям:



Очевидно, что  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$

Таким образом, независимо от того, сгорает ли графит сначала в CO и затем в CO<sub>2</sub> или сразу в CO<sub>2</sub>, тепловой эффект будет одним и тем же. Из уравнения следует, что  $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2$ , т.е. можно вычислить теплоту промежуточной реакции, если известны теплоты других реакций, комбинированием которых она может быть представлена. Из закона Гесса вытекают два *следствия*:

1) Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ( $\Delta H_{обр.}$ ) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{х.р.} = \sum (\Delta H_{обр.})_{прод.} - \sum (\Delta H_{обр.})_{исх.} \quad (16)$$

2) Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ( $\Delta H_{сгор.}$ ) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{х.р.} = \sum (\Delta H_{сгор.})_{исх.} - \sum (\Delta H_{сгор.})_{прод.} \quad (17)$$

Под теплотой образования  $\Delta H_{обр.}$  понимают тепловой эффект образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях. Под теплотой сгорания  $\Delta H_{сгор.}$  понимают тепловой эффект сгорания 1 моля вещества до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и других соответствующих реакции продуктов.

Стандартная молярная энтальпия образования  $\Delta H_m^\circ$  всякого свободного элемента равна 0.

Тепловой эффект реакции можно экспериментально определить калориметрическим методом, который основан на изменении температуры в ходе какой-либо реакции. Чаще всего в калориметрическом методе для определения температуры используют термометр Бекмана, позволяющий определять значения температуры до сотых долей градуса.

Первый закон термодинамики утверждает, что, хотя между системой и ее окружением возможна передача энергии, энергия никогда не создается и не исчезает. Одно время полагали, что все химические реакции являются экзотермическими, т.е. химическая реакция может осуществляться только в том случае, если система теряет энергию. Однако в настоящее время известны многие химические и физические превращения, которые являются эндотермическими. Следовательно, по одному лишь изменению энергии или энтальпии еще нельзя предсказать, будет самопроизвольно осуществляться реакция или нет. Чтобы предсказать, возможно ли самопроизвольное протекание реакции, необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию состояния, называемую *энтропией* ( $S$ ). Энтропию можно охарактеризовать как меру хаотичности, беспорядка в системе. Например, частицы газа в гораздо большей мере не упорядочены, чем частицы твердого вещества. Следовательно, энтропия газов, как правило, намного больше, чем энтропия твердых веществ. Также энтропия является мерой работоспособности термодинамической системы.

Так как энтропия является функцией состояния системы, ее величина может вполне определяться параметрами состояния системы:  $S = f(p, T, V)$ .

Существование энтропии определяет **Второй закон термодинамики**. Он также имеет несколько формулировок:

1. *"Теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему"* (Клаузиус);
2. *"Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу"* (Томсон);

3. В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением.

4. "Невозможно создать вечный двигатель второго рода, т.е. машину, все действие которой сводится к производству работы и охлаждению теплоисточника" (Оствальд).

Поясним последнюю формулировку. Невозможно построить такую машину, так как любая тепловая машина должна иметь холодильник с более низкой температурой, чем теплоисточник. Переход теплоты в работу осуществляется при работе любой тепловой машины, которая производит работу за счет теплоты, получаемой от какого-то тела (теплоисточник). Не вся теплота  $Q_1$  превращается в работу, а лишь ее часть  $A=Q_1-Q_2$ . Другая часть теплоты  $Q_2$  переходит к телу, имеющему более низкую температуру (холодильник).

Второй закон термодинамики является одним из наиболее общих положений всей науки в целом. Главная мысль его заключается в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, т.е. энтропии.

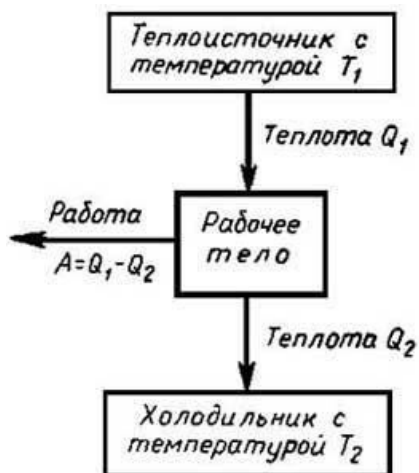


Рис.1.Схема перехода теплоты в работу

Следовательно, для любых самопроизвольных процессов:

$$\Delta S \geq 0. \quad (18)$$

Знак ">" – для необратимых процессов, знак "=" – для обратимых процессов.

Для обратимых процессов  $\Delta S = Q/T$ , [ Дж/К · моль ].

Для необратимых процессов  $\Delta S > Q/T$ , [ Дж/К · моль ].

Основным термодинамическим циклом является цикл Карно. Рассмотрим подробно каждый участок цикла.

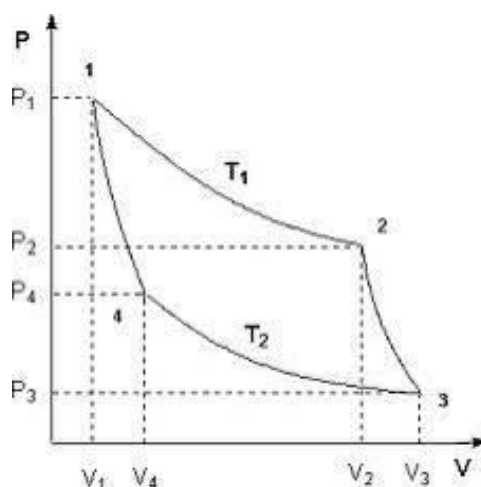


Рис.2. Цикл Карно

*Участок 1-2.* Изотермическое расширение идеального газа происходит при приведении газа в соприкосновение с теплоотдатчиком, температура которого равна  $T_1$ . Газ произвольно расширяется до объема  $V_1$  при постоянной температуре. Так как изменение внутренней энергии идеального газа зависит от температуры, то в процессе она остается постоянной, то есть газ совершает работу за счет поглощения теплоты  $Q_1$ . Следовательно:

$$A_1 = Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (19)$$

*Участок 2-3.* Адиабатное расширение газа осуществляется за счет отделения газа от теплоотдатчика, полностью изолируя его от теплообмена с окружающей средой. Газ произвольно и обратимо расширяется до объема  $V_3$ . Работа целиком совершается за счет уменьшения внутренней энергии, то есть уменьшения его температуры. Здесь  $Q=0$ . Ограничиваясь

небольшими изменениями температуры, можно считать, что теплоемкость для небольшого температурного участка постоянная.

$$A_2 = \Delta U = C_v(T_2 - T_1) . \quad (20)$$

*Участок 3-4.* Изотермическое сжатие осуществляется при приведении газа в соприкосновение с теплоприемником, температура которого равна  $T_2$ , сжимая газ до объема  $V_4$ . Этот объем подбирается таким образом, чтобы при последующем адиабатном сжатии газ достиг температуры  $T_1$ . При изотермическом сжатии газа изменения внутренней энергии не происходит. Вся работа, затрачиваемая на сжатие, переходит в  $Q_2$ , поглощаемую теплоприемником.

$$A_3 = -Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} . \quad (21)$$

*Участок 4-1.* Адиабатное сжатие – отделение газа от теплоприемника при изолировании его от теплообмена с окружающей средой и сжатии до исходного  $V_1$ . Здесь газ приводится в исходное состояние с  $T_1, p_1, V_1$ . Происходит изменение внутренней энергии на величину, равную затраченной работе сжатия.

$$A_4 = \Delta U = C_v(T_2 - T_1) = -C_v(T_1 - T_2). \quad (23)$$

Второй закон термодинамики имеет ясный физический смысл только тогда, когда его применяют к любой ограниченной системе.

Функции системы, которые связаны с работой, говорящие о направлении процесса, называются термодинамическими потенциалами.

Критерием для суждения о направлении процессов в изолированных системах может служить изменение энтропии  $\Delta S$ . В изолированных системах при протекании самопроизвольных процессов энтропия увеличивается. В состоянии термодинамического равновесия она имеет максимальное значение. Однако на практике большинство процессов протекает в неизолированных системах и связано с теплообменом и изменением объема. Поэтому для неизолированных систем необходимо иметь другие критерии.

Для процессов, протекающих при постоянных  $T$  и  $V$ , применяется изохорно-изотермический потенциал (*свободная энергия Гельмгольца  $F$* ):

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S. \quad (24)$$

В системах при постоянных температуре и объеме самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изохорно-изотермического потенциала, причем пределом их протекания (*условие равновесия*) является достижение некоторого минимального значения для данных условий этой величины.

Для процессов, протекающих при постоянных  $T$  и  $p$ , критерием, определяющим направление течения процесса, будет являться другая термодинамическая функция - изобарно-изотермический потенциал (*свободная энергия Гиббса  $G$* ):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (25)$$

В системах при постоянной температуре и давлении самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала, причем пределом их протекания (*условие равновесия*) является достижение некоторого минимального значения для данных условий этой величины.

Понятие «химический потенциал» введено в термодинамику Гиббсом. Химический потенциал какого-либо компонента в смеси равен частной производной термодинамического потенциала системы по количеству молей данного вещества, т.е. энергии одного моля вещества при данных условиях и данном составе системы:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T,n} = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{V,T,n} = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V,n} = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P,n}. \quad (26)$$

В каждом отдельном случае частная производная берется при постоянстве тех параметров, при которых термодинамический потенциал определяет направленность процесса, а также при постоянстве числа молей в системе всех веществ, кроме того вещества, для которого определяется химический потенциал. Таким образом, химический

потенциал показывает, насколько изменится термодинамический потенциал системы при соответствующих условиях, если в бесконечно большой объем ее прибавить 1 моль данного вещества.

Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, химический потенциал — движущая сила, определяющая переход массы. Отсюда следует, что если данный компонент присутствует в равновесной системе в нескольких сосуществующих фазах, то значение его химического потенциала будет одинаковым во всех фазах.

### **Лабораторная работа № 1 (часть 1)** **Калориметрическое определение интегральной теплоты растворения соли**

*Цель работы:* Определение интегральной теплоты растворения соли.

Величина теплового эффекта складывается из теплоты, расходуемой на разрушение кристаллической решетки соли ( $Q_{\text{разр}}$ ), и из теплоты, выделяемой в результате сольватации или, если растворителем является вода, гидратации ионов ( $Q_{\text{гидр}}$ ). В зависимости от величины каждой составляющей теплота растворения является положительной (если  $Q_{\text{разр}} < Q_{\text{гидр}}$ ) или отрицательной (если  $Q_{\text{разр}} > Q_{\text{гидр}}$ ).

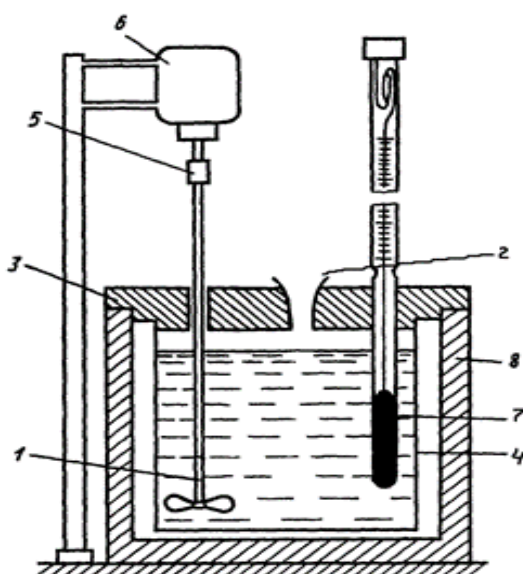


Рис.3. Калориметрическая установка:  
1—мешалка;  
2—воронка;  
3—крышка;  
4—стакан;  
5—устройство для закрепления мешалки;  
6—двигатель;  
7—термометр Бекмана;  
8—термостат.

Различают *интегральную* и *дифференциальную* теплоту растворения. Первая соответствует растворению достаточно большого количества соли в чистом растворителе, вторая – растворению бесконечно малого количества соли в растворе этой соли. В предлагаемой работе определяется интегральная теплота растворения соли в массе, указанной преподавателем.

При определении теплоты растворения следует учесть также количество теплоты, идущей на нагревание стального стакана, в котором проходит растворение, на нагревание части мешалки (примерно 1/3) и части термометра, помещенных в реакционный сосуд.

*Ход выполнения лабораторной работы:*

1. Взвесить все части калориметра с точностью до 0,2% (стакан, мешалка).

2. Взвесить навеску соли.

3. Налить в стакан 500 мл дистиллированной воды.

4. Собрать установку (согласно рис.3). Стакан закрывают крышкой, причем большое отверстие используется для внесения соли, а верхнее (маленькое) отверстие – для установки мешалки, которая закрепляется посредством муфты. В узкое верхнее отверстие справа термометр устанавливается таким образом, чтобы его нижняя часть была погружена в воду.

5. Определить объем, который вытесняет термометр, с помощью мерного цилиндра. Объем, занимаемый термометром, определяют по изменению уровня воды в мерном стакане при помещении туда термометра примерно на такую же глубину, что и в стальном стакане.

6. Включить мешалку.

7. Включить секундомер и определить периоды калориметрического опыта. Калориметрический опыт состоит из трех периодов – предварительного, главного и заключительного. В предварительном периоде определяется, каков теплообмен с окружающей средой. Включив



секундомер и равномерно помешивая содержимое калориметра мешалкой, в течение 5 минут, каждые 30 секунд фиксируют температуру воды (температура может оставаться постоянной либо равномерно изменяться в зависимости от соотношения температур калориметра и окружающей среды). После этого, не выключая секундомер, быстро вносят в реакционный стакан навеску соли и интенсивно перемешивают содержимое для полного растворения соли. Через 10-15 сек после внесения соли (с начала опыта  $\tau \approx 5,15$  мин) происходит полное растворение соли и заканчивается главный период.

Когда начинается заключительный период, вновь начинают записывать показания термометра каждые 30 сек в течение 5 мин для установления теплового равновесия в системе.

8. По значениям температуры построить график зависимости температуры от времени. Для расчета изменения температуры в процессе растворения соли строят на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени и графически определяют изменение температуры (метод Ланге-Мищенко) (рис. 4). Проведя прямые линии через экспериментальные точки, полученные для предварительного и заключительного периодов, их продолжают пунктирными прямыми, затем проводят перпендикуляр  $B' - C'$  через середину главного периода BC. Расстояние между точками пересечения  $B' - C' = \Delta T = T_2 - T_1$  будет равно изменению температуры в процессе растворения соли.

9. Определить теплоёмкости всей системы ( $C_{\text{сист.}}$  в Дж/К) производят по следующему соотношению:

$$C_{\text{сист}} = m_{\text{стакана}} \cdot C_{\text{стали}} + 1/3 m_{\text{мешалки}} \cdot C_{\text{стали}} + C_{\text{вода}} \cdot 500 + m_{\text{соль}} \cdot C_{\text{соль}} + V \cdot C_{\text{стекло-ртуть}},$$

где:  $C_{\text{стали}}$  – удельная теплоемкость стали, 0,52 Дж/(г·К);

$m_{\text{стакана}}$ ,  $m_{\text{мешалки}}$ ,  $m_{\text{соль}}$  – массы, г;

$C_{\text{вода}}$  – удельная теплоёмкость воды, 4,184 Дж/(г·К);

$C_{\text{стекло-ртуть}}$  – средняя теплоемкость стекла и ртути в термометре, равная 1,925 Дж/(мл·К);

$V$  – объем погружённой в раствор соли части термометра (по закону Архимеда масса равна объёму вытесненной жидкости, мл).

Температура, °С

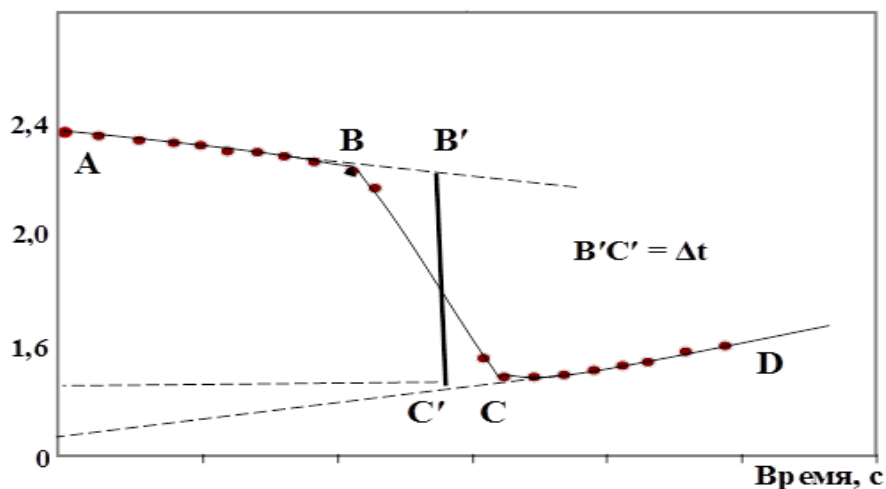


Рис. 4. Графическое определение изменения температуры в калориметрическом процессе. АВ – предварительный период; ВС – главный период; CD – заключительный период.

10. Определить интегральную теплоту растворения соли в воде, учитывая, что тепловые эффекты относятся к 1 молю растворенного вещества:

$$\Delta H_m = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta T \cdot M/g, \quad [\text{Дж/моль}], \quad (27)$$

где  $C_{\text{сист.}}$  - суммарная теплоемкость калориметрической системы, Дж/К;

$M$  – молярная масса соли, г/моль.

11. Сделать выводы.

### *Лабораторная работа № 1 (часть 2)*

#### *Калориметрическое определение теплоты нейтрализации кислоты*

*Цель работы:* Определение молярной теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и концентрации кислоты.

Калориметрический опыт по измерению теплоты нейтрализации сильной кислоты щелочью и определение изменения температуры проводят таким же способом, как и в работе №1.

*Ход выполнения лабораторной работы:*

1. Взвешивают все части калориметра с точностью до 0,2 % (стакан, мешалка), как в работе №1.

2. Приготовить 500 мл 1 % раствора NaOH из 10 %; взвесить в стеклянном стаканчике массу кислоты, выданную преподавателем (вес кислоты определяют по разности показателей веса пустого стаканчика и стаканчика с кислотой).

3. Собрать установку (согласно рис.3 работы №1).

4. Налить 500 мл подготовленного раствора щелочи в стальной стакан калориметра и после окончания предварительного периода, в котором устанавливается тепловое равновесие между содержимым калориметра и внешней средой, в реакционный стакан внести подготовленный объем кислоты. Главный период опыта - процесс нейтрализации - длится 0,3 – 0,5 мин. После этого обязательно выдержать заключительный период опыта: измерить через каждые 30 сек в течение 5 мин температуру калориметрической системы до установления теплового равновесия.

4. Для расчета изменения температуры в процессе нейтрализации построить на миллиметровой бумаге график зависимости температуры от времени (рис. 5).

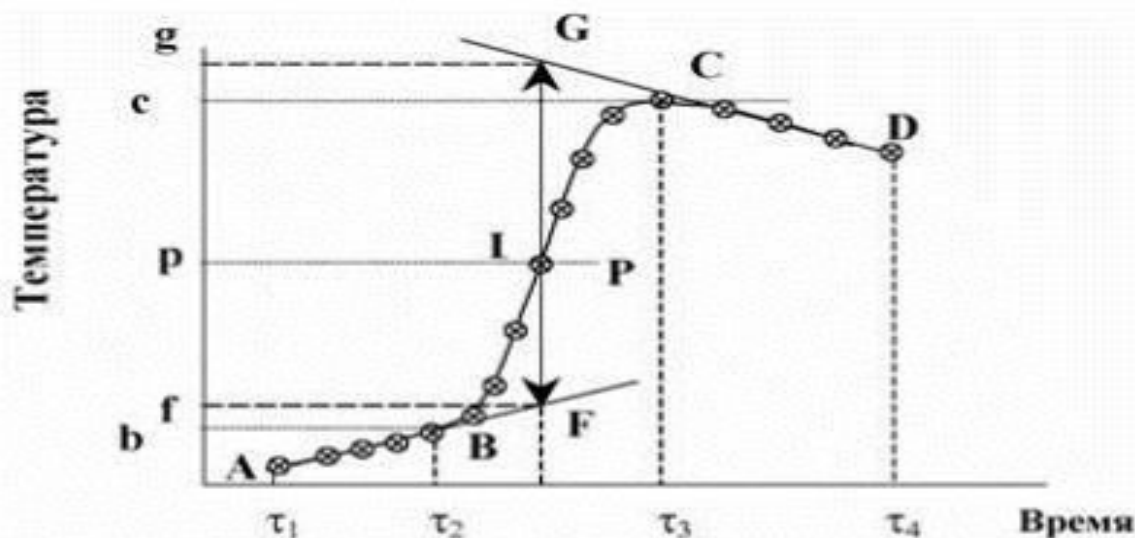


Рис. 5. Графическое определение изменения температуры в ходе процесса нейтрализации: АВ — главный период; ВС — основной период; CD — заключительный период.

5. Определить теплоёмкость всей системы ( $C_{\text{сист.}}$ ):

$$C_{\text{сист.}} = m_{\text{стакана}} \cdot C_{\text{стали}} + 1/3 m_{\text{мешалки}} \cdot C_{\text{стали}} + m_{\text{раствора щёлочи}} \cdot C_{\text{щёлочи}} + \\ + m_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{кислоты}} + V \cdot C_{\text{стекло-ртуть}},$$

где:  $C_{\text{стали}}$  — удельная теплоемкость стали, 0,52 Дж/(г·К);

$m_{\text{стакана}}$ ,  $m_{\text{мешалки}}$ ,  $m_{\text{раствора щёлочи}}$ ,  $m_{\text{кислоты}}$  — соответствующие массы, г;

$C_{\text{щёлочи}}$ ,  $C_{\text{кислоты}}$  — удельные теплоёмкости щелочи и кислоты;

$C_{\text{стекло-ртуть}}$  — средняя теплоемкость стекла и ртути в термометре, равная 1,925 Дж/(мл·К);

$V$  — объем погружённой в раствор части термометра.

6. Определить количество теплоты нейтрализации по соотношению:

$$\Delta H = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta T. \quad (28)$$

Для нахождения **молярной теплоты** реакции нейтрализации необходимо определить число моль-эквивалентов кислоты, участвующих в реакции нейтрализации. Для этого используется тот факт, что реакция нейтрализации моля любой сильной одноосновной кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub> и т.д.) сильными основаниями (NaOH, KOH и т.п.) в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, равным при 298 К -55,900 кДж/моль

(при других температурах эта величина незначительно изменяется).

7. Определить число моль - эквивалентов  $U$  в выданном растворе кислоты на основе закона эквивалентов по следующей пропорции:

$$C_n \text{ — } 1000$$

$$U \text{ — } V_{\text{кислоты}}$$

где  $C_n$  – нормальная концентрация кислоты;

$U$  – число моль-эквивалентов кислоты в массе кислоты, равной  $m_{\text{кислоты}}$ .

Без большой ошибки можно принять, что плотность раствора кислоты  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ , тогда  $m_{\text{кислоты}} = V_{\text{кислоты}}$ . Это дает нам возможность использовать закон эквивалентов и определить число моль-эквивалентов:

$$U = (C_n \cdot m_{\text{кислоты}}) / 1000.$$

8. Рассчитать величину молярной теплоты реакции нейтрализации по соотношению  $\Delta H/U$ :

$$\Delta H / U = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (C_n \cdot m_{\text{кислоты}}).$$

Концентрация кислоты рассчитывается с учетом того, что тепловой эффект реакции нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием есть приблизительно одинаковая величина ( $\sim 55900 \text{ Дж/моль}$ ), из соотношения:

$$55900 = \Delta H / U = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (C_n \cdot m_{\text{кислоты}}).$$

Отсюда  $C_n$  – концентрация кислоты, которую необходимо определить по заданию, равна:

$$C_n = (C_{\text{сист}} \cdot \Delta T \cdot 1000) / (55900 \cdot m_{\text{кислоты}}). \quad (29)$$

9. Сделать выводы.

*Вопросы к коллоквиуму:*

1. Основные понятия и определения: система; изолированная, закрытая, открытая системы; термодинамические параметры состояния; работа, внутренняя энергия, термодинамический процесс, обратимый процесс, круговой процесс (цикл), равновесный процесс.
2. Первое начало термодинамики при бесконечно малом и конечном изменении термодинамических параметров.
3. Работа расширения идеального газа при различных условиях.
4. Энтальпия. Тепловой эффект процесса. Расчет тепловых эффектов.
5. Теплота сгорания, образования, растворения. Их расчет из различных термохимических реакций.
6. Закон Гесса и следствия из него.
7. Теплоемкость. Виды теплоемкости. Соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями.
8. Зависимость теплоемкости веществ от температуры.
9. Уравнение Кирхгофа. Расчет термодинамических функций в условиях, отличных от стандартных.
10. Определение теплоты образования вещества из различных термохимических уравнений.
11. Калориметрия как метод физико-химического исследования. Ход калориметрических измерений. Термометр Бекмана.

*Задачи многовариантные:* № 1([4] с.66), № 2 ([4] с.66)

*Литература:*[2-8].

***Лабораторная работа № 2***

***Калориметрическое определение удельной теплоемкости жидкой системы***

*Цель работы:* Определение удельной изобарной теплоемкости электролита. Опыт состоит из измерения водяного числа калориметра и теплоемкости исследуемой жидкости.

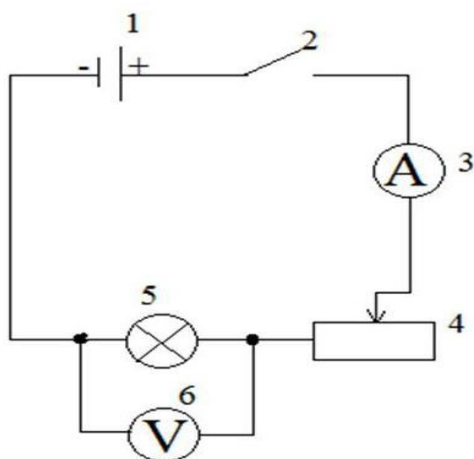


Рис. 6. Схема электрической цепи

1. Аккумулятор
2. Ключ
3. Амперметр
4. Реостат
5. Нагревательный элемент
6. Вольтметр

**Водяным числом**  $C_B$  называют теплоемкость всех частей калориметра (калориметрического стакана, мешалки, термометра, нагревателя) без жидкости. Для определения  $C_B$  проводят опыт с калориметрическим стаканом, в котором содержится 500 мл дистиллированной воды (отмеренной мерной колбой).

*Ход выполнения лабораторной работы:*

1. Собирать электрическую схему цепи с нагревательным устройством (рис. 6).
2. Собирать калориметрическую систему как в работе № 1, (согласно рис. 3).
3. Взвесить все части калориметра с точностью до 0,2% (стакан, мешалка), как в работе № 1.
4. Приготовить в мерной колбе 500 мл раствора электролита, теплоемкость которого измеряется.

Температура калориметрической системы во время опыта изменяется как за счет теплоты процесса, так и вследствие теплообмена со средой (оболочкой) и нагревания при перемешивании. Таким образом, измеренное изменение температуры  $\Delta T_{\text{изм}}$  отличается от истинного  $\Delta T_{\text{изм}}$ , отвечающего теплоте изучаемого процесса.

Характер теплообмена определяют по временному ходу температуры в течение каждого опыта. Поправку на теплообмен вводят либо

аналитически, либо с помощью описанного выше графического метода Ланге-Мищенко. Если продолжительность опыта не превышает 20 минут, то второй способ предпочтительнее.

Температура, °С

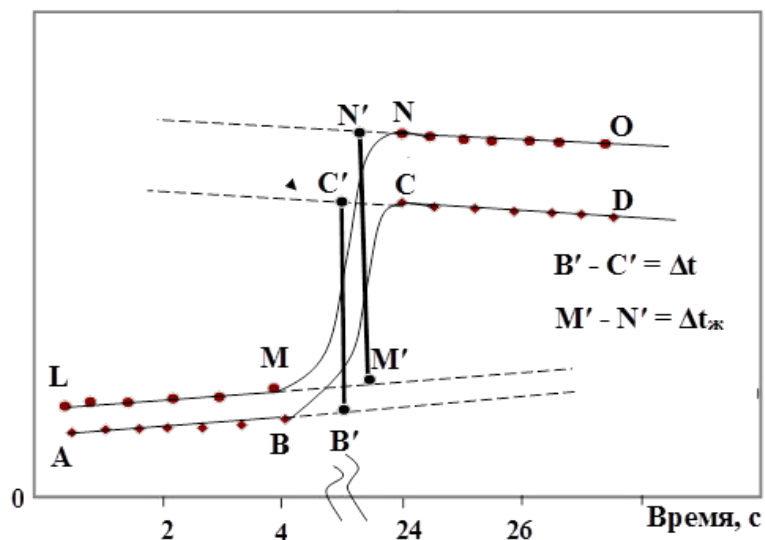


Рис. 7. Графическое определение изменения температуры при определении теплоемкости жидкой системы

Весь опыт делят на три периода – предварительный, главный и заключительный, как в работе № 1. Предварительный период заканчивается в точках *B* и *M*, когда изменение температуры становится постоянным. Главный период начинается с включения нагревательного элемента в точках *B* и *M*. Отмечают время включения нагревательного элемента. Записывают показания амперметра и вольтметра. Нагревают исследуемую жидкость на 1,5-3 °С, отключают нагревательный элемент и засекают время отключения.

После отключения тока система продолжает нагреваться по инерции (это входит в главный период), а затем постепенно устанавливается равномерный ход температуры (понижение). Переход к нему определяет начало заключительного периода (точки *C* и *N*).

График зависимости температуры от времени при определении водяного числа представлен кривой *BC* на рис. 7: «включение тока»



соответствует точкам  $B$  и  $M$ , а «выключение»- точкам  $C$  и  $N$ . В точках  $C$  и  $N$  начинается заключительный период - температура линейно падает.

5. Для того чтобы определить водяное число нужно измерить теплоемкость калориметрической системы с водой  $C_{к.в.}$ , измеряя количество теплоты, полученной системой электрическим нагреванием:

$$C_{к.в.} = \Delta H_B / \Delta T_B = I_B U_B t_B / \Delta T_B, \quad (30)$$

где  $I_B$  – показания амперметра (А);

$U_B$  – показания вольтметра (В);

$t_B$  – продолжительность нагревания (450 - 600 сек);

$\Delta T_B$  – изменение температуры системы, определенное графическим методом.

Водяное число находят из разности теплоемкости калориметрической системы с водой  $C_{к.в.}$  и теплоемкости воды массой  $g_{воды}$  (Г):

$$C_B = C_{к.в.} - C_{р, воды} \cdot g_{воды}, \quad (31)$$

где  $C_{р, воды}$  – изобарная удельная теплоемкость воды при температуре опыта;

$g_{воды}$  – масса воды.

6. После определения водяного числа заменить в реакторе воду исследуемым раствором такого же объема.

7. Повторить измерения: обязательно выдерживают предварительный период длительностью не менее 5 мин, затем включают нагревательный элемент и засекают время. Желательно, чтобы длительность главного периода была такой же, как и в случае определения водяного числа.

8. Определить теплоемкость калориметрической системы с водой  $C_{к.в.}$  и рассчитывают водяное число  $C_B$ :

$$C_B = C_{к.в.} - C_{р, воды} \cdot g_{воды}$$

9. Определяют теплоемкость калориметрической системы  $C_{к.ж.с}$  исследуемой жидкостью по соотношению:

$$C_{к.ж.с} = \Delta H_{ж} / \Delta T_{ж} = I_{ж} U_{ж} t_{ж} / \Delta T_{ж}, \quad (32)$$

где  $I_{ж}$  – показания амперметра (А);  $U_{ж}$  – показания вольтметра (В);

$t_{ж}$  – продолжительность нагревания (450 - 600 с);

$\Delta T_{ж}$  – изменение температуры системы, рассчитанное графическим методом.

10. Определить изобарную удельную теплоемкость исследуемой жидкости  $C_{р.ж.}$  по соотношению:

$$C_{р, ж} = (C_{к.ж.с} - C_{в}) / g_{ж}, \quad (33)$$

где  $g_{ж}$  – масса жидкости.

11. Сделать выводы.

*Вопросы к коллоквиуму:*

1. Второе начало термодинамики: различные формулировки и математические выражения.

2. Цикл Карно.

3. Энтропия. Направление протекания самопроизвольных процессов.

4. Характеристические функции. Изобарно-изотермический потенциал.

5. Изохорно-изотермический потенциал.

6. Условия равновесия и протекания самопроизвольных процессов.

7. Константа равновесия.

*Задачи многовариантные: № 4 ([4] с.68)*

*Литература: [2-8].*

## **5. Термодинамика фазовых равновесий**

### **Однокомпонентные системы**

Системы бывают гомогенными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). Гомогенная система состоит из одной фазы, а гетерогенная – из нескольких фаз (двух и более).

**Фазой** называется физически, химически и термодинамически однородная (гомогенная) часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Если индивидуальное вещество содержится одновременно в разных фазах, происходит его переход из одной фазы в другую, называемый **фазовым переходом** (испарение, плавление и т.д.).

Состояние, при котором скорости противоположных фазовых переходов равны, называется **фазовым равновесием**. Составляющими веществами системы (**компонентами**) называются вещества, которые входят в состав системы, могут быть выделены из нее и могут существовать вне системы. Например: NaCl в воде, здесь - два составляющих вещества: NaCl и H<sub>2</sub>O, хотя в системе присутствуют и ионы Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>.

**Число термодинамических степеней свободы (С)** – это число внешних параметров системы (температура, давление, концентрация), которые можно произвольно менять в определенных пределах, не изменяя этим числа или вида фаз. Уравнение, выражающее зависимость числа степеней свободы от числа компонентов и числа фаз, находящихся в равновесии, называется **правилом фаз Гиббса**:

$$C = K - \Phi + 2,$$

где  $C$  – число степеней свободы;

$K$  – количество компонентов;

$\Phi$  – число фаз;

2 – количество внешних параметров.

Если изменение давления или температуры практически не влияют на равновесие в системе, а также при постоянном давлении, то в этих случаях правило фаз Гиббса будет иметь вид:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, которая в зависимости от величины  $C$  может быть следующей: 1)

нонвариантной (инвариантная, безвариантная –  $C=0$ ), 2) моновариантной (одновариантная –  $C=1$ ), 3) бивариантной (двухвариантная –  $C=2$ ). То есть число степеней свободы показывает, сколько внешних параметров мы можем изменить, не изменяя при этом числа и вида фаз системы.

Диаграмма состояния (или фазовая диаграмма) представляет собой графическое изображение зависимости между величинами, характеризующими состояние системы, и фазовыми превращениями в системе (переход из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное и т. д.).

Для однокомпонентных систем обычно используются диаграммы состояния, показывающие зависимость фазовых превращений от температуры и давления. Такие диаграммы называются диаграммами состояния в координатах  $P-t$ .

На рис. 7 приведена в схематической форме (без строгого соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды. Любой точке на диаграмме отвечают определенные значения температуры и давления.

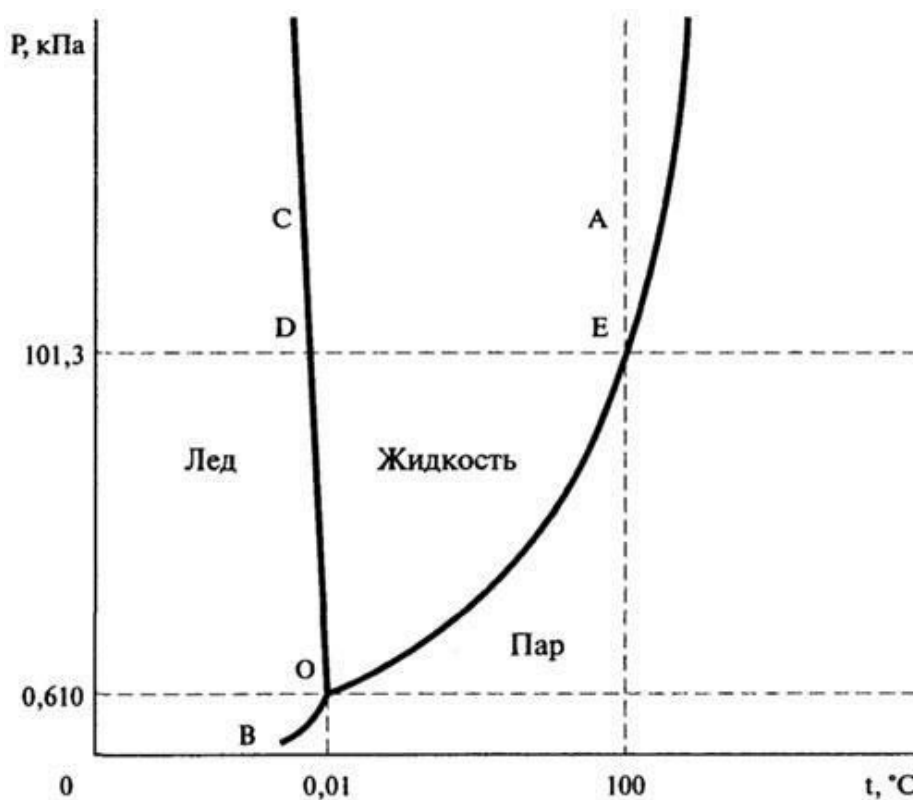


Рис. 8. Диаграмма состояния воды в области невысоких значений давления

Диаграмма показывает те состояния воды, которые термодинамически устойчивы при определенных значениях температуры и давления. Она состоит из трех кривых, разграничивающих все возможные значения температуры и давления на три области, отвечающие льду, жидкости и пару.

Кривая ОА представляет зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры: точки кривой показывают те пары значений температуры и давления, при которых жидкая вода и водяной пар находятся в равновесии друг с другом. Кривая ОА называется кривой равновесия «жидкость — пар» или кривой кипения.

Кривая ОС — кривая равновесия «твердое состояние — жидкость», или кривая плавления, — показывает те пары значений температуры и давления, при которых лед и жидкая вода находятся в равновесии.

Кривая ОВ — кривая равновесия «твердое состояние — пар», или кривая сублимации. Ей отвечают те пары значений температуры и давления, при которых в равновесии находятся лед и водяной пар.

Все три кривые пересекаются в точке О. Координаты этой точки — это единственная пара значений температуры и давления, при которых в равновесии могут находиться все три фазы: лед, жидкая вода и пар. Она носит название тройной точки.

Уравнение Клаузиуса-Клайперона позволяет рассчитать теплоту фазового перехода:

$$L = T \frac{dp}{dT} \Delta V, \quad (34)$$

где  $L$  – теплота фазового перехода (испарения, сублимации и т.д.)

Для процесса сублимации и испарения уравнение связывает давление насыщенного пара  $p_{\text{нас.п.}}$  и температуру  $T$ . Для процесса плавления и полиморфного превращения – изменение температуры перехода с давлением  $p$  и соответствующими изменениями  $V$  и  $L$ .

Для процесса испарения:

$$L_{\text{исп}} = T \frac{dp}{dT} (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}), \quad (35)$$

где  $V_{\text{п}}$  – мольный объем пара;

$V_{\text{ж}}$  – мольный объем жидкости.

Так как мольным объемом жидкости  $V_{\text{ж}}$  можно пренебречь по сравнению с  $V_{\text{п}}$ , то:

$$L_{\text{исп}} = T \frac{dp}{dT} V_{\text{п}}. \quad (36)$$

Парообразование – переход вещества из жидкого в парообразное состояние. Существует две формы этого процесса:

1. Испарение – парообразование происходит со свободной поверхности жидкости и в широком диапазоне температур.

2. Кипение – парообразование происходит не только с поверхности жидкости, но и внутри нее путем образования пузырьков пара во всем объеме жидкости и выделения их. Кипение происходит при определенной температуре и следующем условии: **«давление насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью, должно быть равным внешнему давлению»**.

Теплота испарения жидкости – количество теплоты, поглощаемое веществом при изотермическом испарении жидкости, равновесной со своим паром. Теплота испарения жидкости бывает мольная (1 моль вещества) и удельная (1 г вещества). Она складывается из двух составляющих:

1. Энергии, затрачиваемой на преодоление сил межмолекулярного притяжения в жидкости (**внутренняя теплота испарения**);

2. Энергии, расходуемой на преодоление внешнего давления при выделении пара (**внешняя теплота или работа испарения**).

### Лабораторная работа № 3

#### Определение удельной теплоты испарения органического растворителя

*Цель работы:* Изучение зависимости давления насыщенного пара от температуры динамическим методом. На основании опытных данных по зависимости давления насыщенного пара от температуры необходимо вычислить теплоту парообразования и изменение энтропии в процессе парообразования.

Схема установки показана на рис.8.

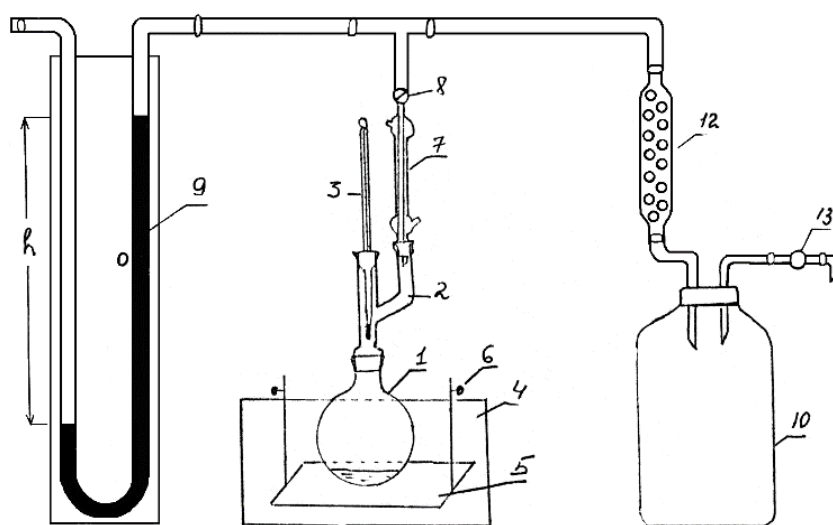


Рис. 9. Установка для определения теплоты испарения

В круглодонной колбе (1) находится 35-50 мл исследуемой жидкости. На колбу надевают кольца термостата, чтобы по возможности более полно закрыть отверстие термостата, но так, чтобы удобно было наблюдать за кипением жидкости в колбе. Затем в колбу вставляют двурогую насадку (2) с термометром (3), как показано на рисунке. Термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Колбу помещают в термостат (4), чтобы дно ее оказалось на подставке (5), высоту подставки можно регулировать с помощью винтов (6). Опускать и поднимать подставку нужно осторожно, придерживая рукой колбу.

Обратный холодильник при помощи крана (8) сообщается со всей остальной системой, состоящей из ртутного манометра (9), с помощью которого измеряется разряжение в системе, буферной склянкой (10). Разряжение в системе создают с помощью насоса. Между буферной склянкой и насосом стоит трехходовой кран (13). Динамический метод определения давления насыщенного пара основан на определении температуры кипения жидкости при различных показаниях давления.

*Ход выполнения лабораторной работы:*

1. Создать при помощи насоса максимальное разряжение. При этом показание манометра (9) должно быть равно 550-560 мм рт. столба. Показание манометра определяется как разность показателей высоты ртути в двух коленах. После этого кран (13) переводят в положение, при котором система отключается от насоса и внешней среды. Проверяют герметичность системы.

2. Открыть кран (8), при этом давление во всей системе должно выровняться. Снова проверяют герметичность. Если система герметична, приступают к выполнению работы.

3. Включить термостат, кран (8) открыть, обратный холодильник включен!

4. Когда жидкость начинает закипать, температура паров повышается - следите за показаниями термометра (3). При установлении равновесия между кипящей жидкостью и ее насыщенным паром температура держится постоянной. Отмечают эту температуру по термометру (3) и снимают показания манометра в мм рт. ст., как было показано выше, т.е. отмечают положения ртутных менисков в обоих коленах.

5. После первого определения температуры кипения давление в системе увеличивают на 40-50 мм рт. ст., плавно поворачивая кран (13). При этом кипение жидкости прекращается, температура паров снижается.



Требуется некоторое время (5 – 10 мин), чтобы жидкость нагрелась до более высокой температуры и вновь закипела. Отмечают установившуюся температуру при новом давлении, как и в предыдущем случае, снимают показания манометра. Необходимо произвести 8-10 таких измерений, последовательно увеличивая давление в системе на 40-50 мм рт. ст. Последнее измерение произвести при атмосферном давлении.

6. Записать результаты измерений в таблицу по следующему образцу:

Результаты эксперимента

Таблица 1

№	Показания					Давление пара	
	термометра			манометра	барометра	Р <sub>пара</sub> = Р <sub>атм</sub> -h	
	t, °C	T, К	(1/T)·10 <sup>3</sup>	h, мм рт ст	Р <sub>атм</sub> , мм рт ст	Р <sub>пара</sub>	lg(Р <sub>пара</sub> )
1							
2							
3							
...							

7. На основании полученных данных необходимо:

- Построить график зависимости давления пара исследуемой жидкости от температуры в координатах:  $p = f(t)$  и  $lgP_{\text{пара}} = f(1/T)$ .

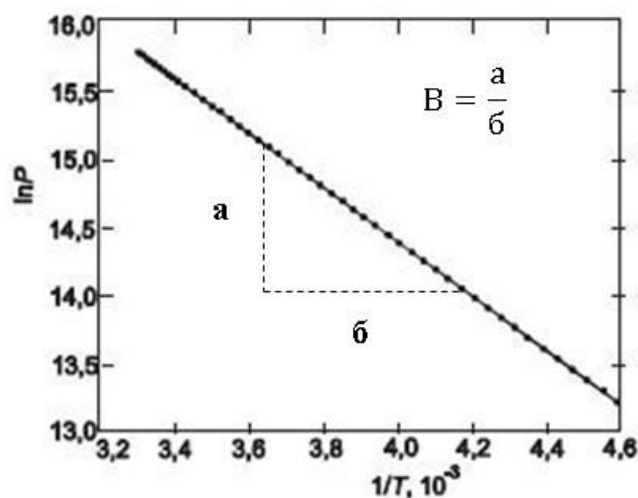


Рис.10. Зависимость  $lgP_{\text{пара}}$  от температуры

• Вычислить теплоту испарения жидкости по графику с помощью следующих формул:

$$\ln p = -\Delta H_{\text{исп}}/RT + \text{const};$$

$$\lg p = A - B/T, \text{ где } A = \text{const}/2,303;$$

$$B = \Delta H_{\text{исп}}/2,303 R = \Delta H_{\text{исп}}/19,15; R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

8. Сделать выводы.

*Вопросы к коллоквиуму:*

1. Основные понятия и определения: насыщенный пар, давление насыщенного пара, конденсированные и неконденсированные системы, фазовые равновесия, число степеней свободы.

2. Химический потенциал. Условие термодинамического равновесия.

3. Правило фаз Гиббса.

4. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния в координатах  $p_{\text{нас.п.}} = f(T)$ .

5. Однофазные и двухфазные системы.

6. Уравнение Клазиуса-Клапейрона и его анализ.

7. Парообразование. Температура кипения. Условие кипения жидкости.

8. Теплота испарения жидкости.

*Задачи многовариантные: № 1 ([4] с.166)*

*Литература: [2-8].*

## 6. Термодинамические свойства растворов

**Раствором** называется термодинамически устойчивая гомогенная система, состав которой может меняться непрерывно в некоторых пределах, определяемых растворимостью компонентов. **Растворимостью компонента** называется концентрация насыщенного раствора этого компонента. С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Поэтому деление компонентов на растворитель и растворенное вещество принципиального значения не имеет.

Растворителем обычно является тот компонент, который в растворе преобладает, но в случае если газ или твердое тело растворимы в жидкости, то растворитель – жидкость.

Образование раствора из компонентов – процесс самопроизвольный. Процесс растворения как самопроизвольный процесс, протекающий в открытой системе при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ , сопровождается убылью энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). Процесс растворения будет протекать до тех пор, пока в системе не установится равновесие ( $\Delta G = 0$ ). При равновесии химический потенциал индивидуального компонента и его химический потенциал в растворе равны.

Закон Генри(1803) выражает зависимость растворимости газов от давления: ***Растворимость газов в жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению газа:***

$$g_i = k_i \cdot p_i, \quad (37)$$

где  $k$  - константа Генри, зависящая от природы вещества, является мерой растворимости газа в жидкости.

Под растворимостью газов понимают количество газа, способного раствориться в единице объема жидкости при данной температуре и давлении. Следовательно, растворимость измеряется в тех же единицах, что и концентрация: г/л, моль/л.

Зависимость растворимости газа от температуры описывается уравнением:

$$\frac{d \ln X}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{раст}}}{RT^2}, \quad (38)$$

где  $\Delta H_{\text{раст}}$  – теплота растворения,

$X$  – растворимость газа.

В основном с увеличением температуры растворимость газа в жидкости уменьшается.

При смешивании двух летучих компонентов раствор и пар над раствором содержат оба компонента. Причем пар над раствором может быть как идеальным, так и неидеальным. Для идеального пара

концентрация в паре выражается через парциальное давление  $P_i$ , а для неидеального пара - через парциальную летучесть  $f_i$ .

Уменьшение содержания каждого компонента в растворе вследствие взаимного разбавления вызовет понижение давления насыщенного пара компонента  $P_i$  над раствором по сравнению с давлением пара чистого вещества  $P_i^\circ$ . Французский ученый Ф. Рауль в 1886 г. экспериментально установил и сформулировал закон: **парциальное давление компонента в паре над раствором пропорционально его мольной доли в растворе.**

$$P_i = P_i^\circ \cdot X_i \quad (39)$$

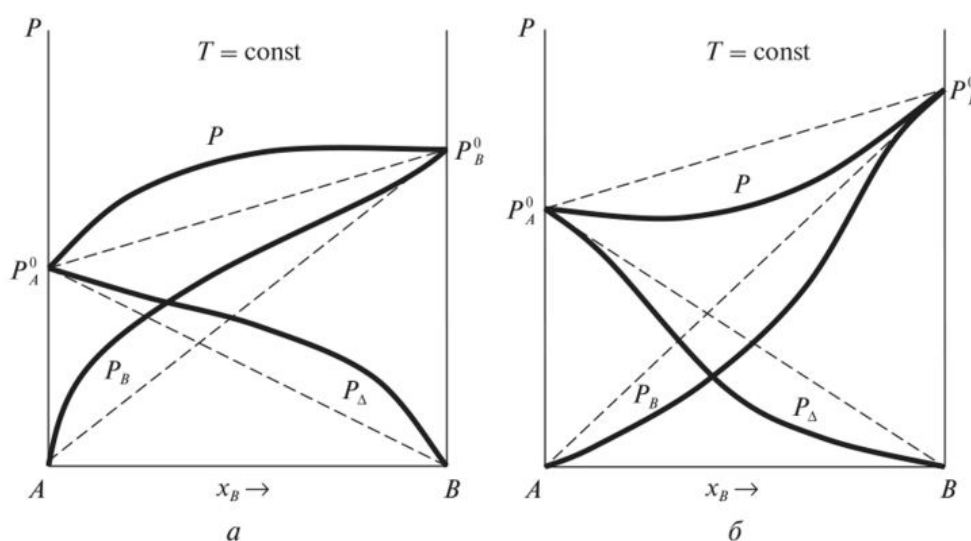


Рис. 11. Диаграммы состояния реальных растворов с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от идеальности

В реальных системах наблюдаются отклонения от идеальности (линейной зависимости давления от мольной доли компонента). Положительные отклонения возникают в том случае, если давление насыщенного пара над реальным раствором выше, чем над идеальным. Отрицательные – наоборот.

При незначительном содержании компонента выполняется закон Генри. Если мольная доля компонента велика – закон Рауля. Отклонение экспериментальных данных от величин парциального давления, рассчитанных по закону Рауля или закону Генри, можно использовать для расчета коэффициента активности.

**Криоскопия.** Температурой замерзания жидкости является такая температура, при которой давление насыщенного пара над кристаллами льда и над жидкостями одинаково. Разность температур замерзания растворителя и раствора называют понижением температуры замерзания раствора. Понижение температуры замерзания раствора связано с понижением давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем. Всякая жидкость начинает замерзать при той температуре, при которой она будет иметь такое же давление пара, каково оно над ее льдом. Давление пара растворителя над раствором становится равным давлению пара над льдом, т.е. при более низкой температуре, чем  $T_0$ , и температура  $T_3$  отвечает точке замерзания данного раствора:

$$\Delta T_3 = K \cdot m, \quad (40)$$

где  $K$  - криоскопическая постоянная растворителя;

$m$  - моляльная концентрация.

Криоскопическая постоянная растворителя показывает понижение температуры замерзания, которое наблюдалось бы для раствора, содержащего на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита. Криоскопическая постоянная не зависит от концентрации и природы растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя. Способ определения молярной массы неэлектролита, основанный на понижении температуры начала кристаллизации жидкости при растворении в ней исследуемого вещества, называется криоскопией.

При смешивании соли со снегом или мелко раздробленным льдом происходит образование раствора, сопровождающееся сильным охлаждением вследствие большого поглощения теплоты льдом при его плавлении и солью при ее растворении. Охлаждающие смеси имеют большое практическое применение в лабораторной технике и промышленности. На практике применяются еще так называемые антифризы, представляющие собой водный раствор некоторых неорганических солей или спиртов. Из неорганических солей для

приготовления антифризов применяют хлориды аммония, натрия, магния, кальция, а также карбонат калия (поташ). Из спиртов чаще всего используют этиловый спирт, глицерин и этиленгликоль.

**Эбуллиоскопия.** Так как давление пара раствора всегда меньше давления пара растворителя, раствор должен кипеть при более высокой температуре, чем растворитель. Для того чтобы раствор кипел, нужно достичь равенства между давлением пара над раствором и атмосферным давлением, а для этого он должен быть нагрет до более высокой температуры. Повышение температуры кипения  $\Delta T_K = T_K - T_0$ ,

$$\Delta T_K = E_K \cdot T, \quad (41)$$

где  $\Delta T_K$  - повышение температуры кипения;

$E_K$  - эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

Эбуллиоскопическая постоянная растворителя показывает повышение температуры кипения, которое наблюдалось бы для раствора, содержащего на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита. Эбуллиоскопическая постоянная не зависит от концентрации и природы растворенного неэлектролита, а зависит только от природы растворителя и имеет размерность град-моль. Измерив повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя, а также навеску растворителя и навеску растворенного вещества, можно вычислить его молекулярную массу. Такой метод определения молекулярной массы называется эбуллиоскопическим, или эбуллиоскопией. Однако эбуллиоскопический метод из-за недостаточной точности и невозможности работать с веществами, разлагающимися при кипячении раствора, применяется реже криоскопического метода.

Любая жидкость кипит при условии, когда давление насыщенного пара над раствором становится равным внешнему давлению. Любая жидкость замерзает при условии, когда давление насыщенного пара над кристаллами станет равным давлению насыщенного пара над раствором.

Законы Коновалова описывают процессы, протекающие в системе «жидкость-пар» при изменении давления или температуры.

### 1 - й закон Коновалова

1. Увеличение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе вызывает увеличение относительного содержания его в парах.

2. В системе пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе увеличивает общее давление пара, то есть уменьшает температуру кипения смеси при данном давлении.

**2 - й закон Коновалова.** Точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Азеотропный раствор – нераздельно или постоянно кипящий раствор, состав которого одинаков с составом равновесного с ними пара.

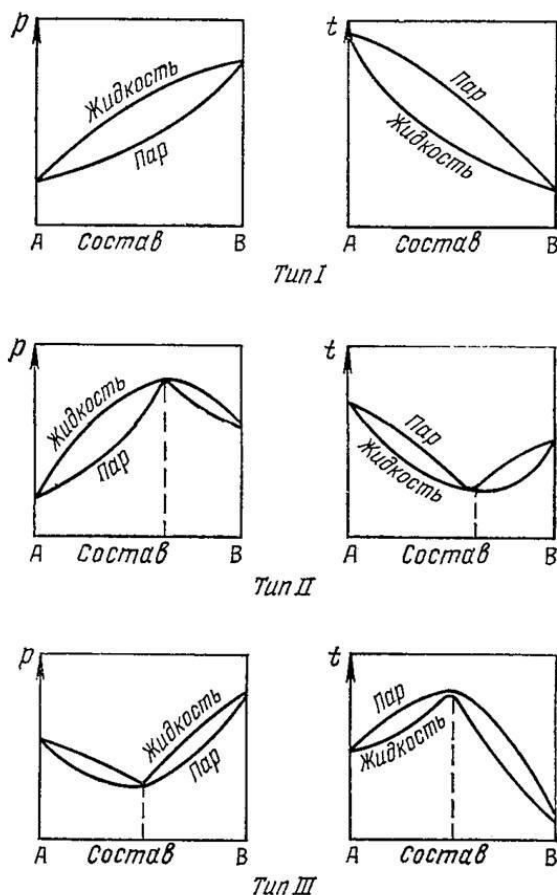


Рис.12. Типы кривых «давление-состав» и «температура-состав»

Правило рычага – метод для количественных расчетов фазовых равновесий и др. «Точка, отвечающая составу гетерогенной двойной системы, располагается на прямой, соединяющей точки, представляющие сосуществующие фазы. При этом отрезки, отсекаемые на прямой этой точкой, обратно пропорциональны количествам каждой из фаз».

$$\frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{x - x_1}{x_3 - x_1}, \quad (42)$$

где  $x$  – мольная доля компонента В,

$x_1$  – состав жидкости,

$x_3$  – состав пара,

$n_{\text{п}}$  – количество образовавшегося пара,

$n_{\text{ж}}$  – количество жидкости.

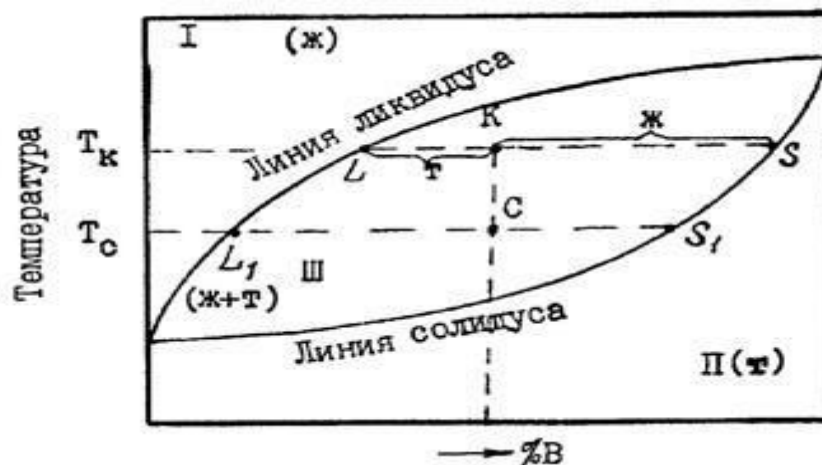


Рис. 13. Правило рычага

#### Лабораторная работа № 4

##### Определение молярной массы веществ криоскопическим методом

**Цель работы:** Определить температуру замерзания чистого растворителя и температуру начала кристаллизации раствора неэлектролита. Рассчитать молярную концентрацию раствора и молекулярную массу растворенного вещества.



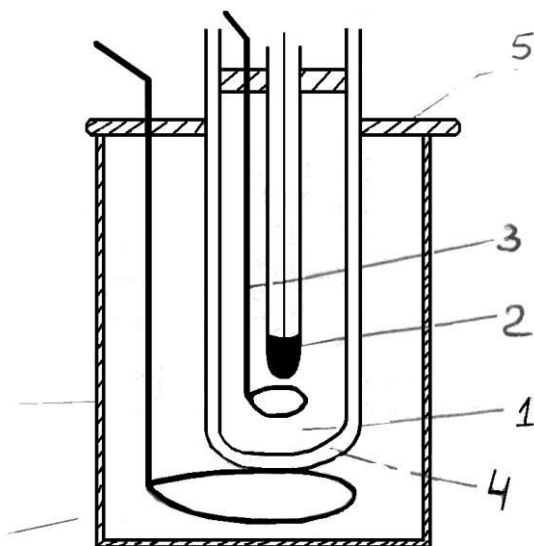


Рис. 14. Прибор для криоскопических измерений:

- 1 – исследуемый раствор;
- 2 – термометр;
- 3 – мешалка;
- 4 – стакан;
- 5 – микрохолодильник

*Ход выполнения лабораторной работы:*

1. Включить охлаждение микрохолодильника от водопроводного крана.
2. Включить выпрямитель в сеть.
3. Перевести тумблер микрохолодильника в положение ВКЛ.
4. Залить в стакан такое количество воды, чтобы он в закрытом состоянии (крышка с термометром закрыта) был полным.
5. Вылить эту воду в мерный цилиндр и определить ее объем.
6. Поместить стакан в криостат, помешивая, наблюдать понижение температуры. Как только выпадет первый кристалл льда, температура начнет повышаться. Именно эта температура и будет температурой замерзания чистого растворителя (воды).
7. Вынуть стакан из криостата и ждать, чтобы растворился образовавшийся кристаллик льда. И снова повторить опыт.
8. Вынуть стакан из криостата и внести навеску вещества, выданную преподавателем (в граммах) и поместить обратно в криостат.
9. Перемешивая, наблюдать уменьшение температуры до момента, когда выпадет первый кристалл льда. Потом температура начнет повышаться.

10. Зафиксировать разницу между температурой замерзания чистого растворителя и температурой замерзания раствора данной концентрации.

11. Вынуть стакан и ждать, чтобы растворился образовавшийся кристаллик льда. И снова повторить опыт.

12. Взвесить вторую навеску (выданную преподавателем) и повторить аналогичный опыт.

13. Занести данные в таблицу и определить молярную массу вещества по формуле:

$$M = K \frac{1000 \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}}, \quad (43)$$

где  $K$  – криоскопическая константа воды ( $K = 1.86$ );

$g_1$  – масса растворителя, г;

$g_2$  – масса растворённого вещества, г.

#### Результаты эксперимента

Таблица 2

	Вес (грамм)	Температура замерзания по термометру
Масса растворителя (воды)		1. Измерение
		2. Измерение
		3. Измерение
		Среднее:

	Вес (грамм)	Температура замерзания по термометру
Навеска №1		1. Измерение
		2. Измерение
		3. Измерение
		Среднее: $\Delta T = Q_0 - Q_1$

	Вес (грамм)	Температура замерзания по термометру
Навеска №2		1. Измерение 2. Измерение 3. Измерение
		Среднее: $\Delta T = Q_0 - Q_1$

14. Сделать выводы.

*Вопросы к коллоквиуму:*

1. Давление насыщенного пара в простейших системах. Зависимость его от концентрации веществ в растворе.

2. Температура замерзания. Условие замерзания любого раствора.

3. Температура кипения. Условие кипения любого раствора.

4. Эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные.

5. Криоскопия как метод определения молекулярного веса растворенного вещества.

6. Закон Рауля. Закон Генри.

*Задачи многовариантные:* № 1 ([4] с.206).

*Литература:*[2-8].

### ***Лабораторная работа № 6***

#### ***Изучение равновесия «жидкий раствор – пар» в бинарных системах***

*Цель работы:* построение диаграммы равновесия жидкость – пар в координатах состав – температура кипения при атмосферном давлении для бинарной системы, состоящей из неограниченно смешивающихся жидкостей. Для этого следует:

а) приготовить растворы заданных концентраций в необходимых количествах;

б) определить температуру кипения чистых компонентов и растворов при атмосферном давлении;

в) определить состав пара, находящегося при температуре кипения в равновесии с каждым из растворов.

*Ход выполнения лабораторной работы:*

1. Приготовить в сухих колбах с притёртыми пробками по 15 мл растворов шести различных концентраций, смешивая отмеренные с помощью пипетки количества каких-либо органических растворителей (по указанию преподавателя). Колбы с растворами следует держать плотно закрытыми. В качестве органических растворителей используют циклогексан и изопропиловый спирт.

Объёмы компонентов, используемые для приготовления растворов, указаны в табл. 3, в которую впоследствии заносятся и все полученные экспериментальные данные.

Результаты эксперимента

Таблица 3

№	$V_A$ , мл	$V_B$ , мл	$W_B$ (р-р)	$t_{\text{кип}}$ , °C	n	$W_B$ (пар)	X (пар)
1	15	0	0				
2	13	2	0,133				
3	11	4	0,267				
4	9	6	0,400				
5	7	8	0,533				
6	5	10	0,667				
7	3	12	0,800				
8	0	15	1				

Здесь  $W_B$  – объёмная доля компонента В соответственно в растворе и конденсате;

$V_A$  и  $V_B$  – объёмы компонентов А и В, используемые для приготовления

растворов;

$t_{\text{кип}}$  – температура кипения раствора при атмосферном давлении;

$n$  – показатель преломления конденсата.

2. Определить на приборе Свентославского температуру кипения двух неограниченно смешивающихся органических растворителей и их смесей различной концентрации (по указанию преподавателя); отобрать пробы конденсата.

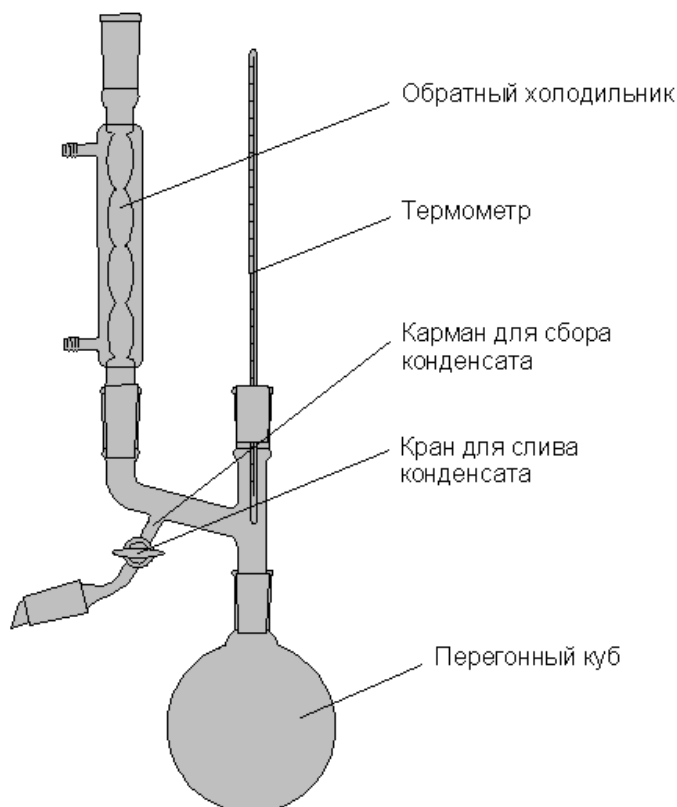


Рис.15. Аппарат Свентославского

В перегонный куб помещают 15 мл исследуемой жидкости (раствора либо чистого компонента) и спиртовкой нагревают жидкость до стабильного кипения (кран для слива конденсата при этом должен быть закрыт). Во избежание перегрева жидкости в перегонный куб следует поместить кипяtilьные камешки. После появления жидкости в кармане для сбора конденсата записывают температуру кипения. Скорость нагрева подбирают опытным путём таким образом, чтобы накопление конденсата в кармане происходило возможно медленнее. После заполнения кармана

нагревание немедленно прекращают и гасят спиртовку. Конденсат переливают из кармана в нумерованную пробирку с притёртой пробкой.

Кубовой остаток сливают под тягой в специально отведённую склянку, прибор тщательно продувают воздухом для удаления остатков жидкости.

После этого приступают к следующему опыту.

3. Определить показатели преломления чистых веществ, исходных растворов и проб конденсата.

4. Построить калибровочный график зависимости показателя преломления от состава раствора и с его помощью определить состав проб конденсата.

5. Построить диаграмму «температура кипения – состав жидкости и равновесного пара»; сделать вывод о наличии либо об отсутствии отклонений от закона Рауля для изученной системы. В случае наличия экстремума на кривой «состав – температура кипения» определить состав азеотропной смеси.

Состав собранного конденсата, который принимают равным составу равновесного пара при температуре кипения раствора, определяют рефрактометрическим методом. Показатель преломления раствора линейно зависит от его концентрации, выраженной в объёмных долях  $W$ :

$$W_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} . \quad (44)$$

Определение состава конденсата производится по калибровочному графику. Для его построения измеряют показатели преломления чистых компонентов А и В (или, если нет уверенности в чистоте исходных растворителей, для конденсата, собранного при определении температур их кипения) и проводят на графике зависимости показателя преломления  $n$  от объёмной доли  $W_B$  компонента В прямую, соединяющую полученные значения (рис. 16).

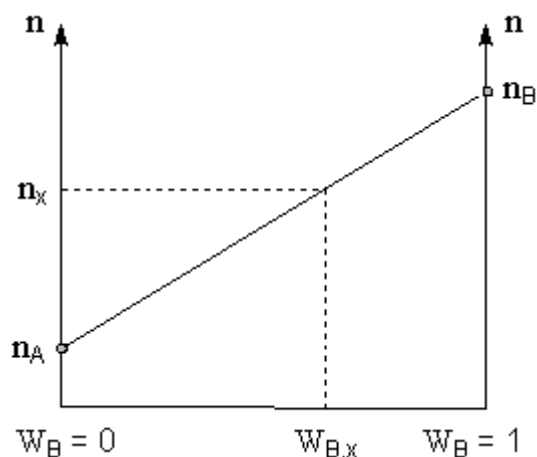


Рис.16. Калибровочный график зависимости показателя преломления от состава

По величинам показателей преломления образцов конденсата  $n_x$  определяют с помощью калибровочного графика объёмную долю компонента В. Полученные результаты заносят в табл. 3.

#### ***Построение диаграммы «температура кипения – состав»***

Полученные данные позволяют построить диаграмму состояния системы в координатах «температура – состав», выраженный в объёмных долях. Однако на практике, как правило, используются диаграммы состояния, в которых состав системы выражен в мольных долях. Поэтому для построения диаграммы состояния системы необходимо пересчитать содержание компонента В из объёмной доли  $W_B$  в мольную долю  $X_B$  по формуле:

$$X_B = \left( 1 + \frac{M_B \rho_A}{M_A \rho_B} \cdot \frac{1 - W_B}{W_B} \right)^{-1}, \quad (45)$$

Здесь  $M_A$  и  $M_B$  – молярная масса компонента А и В соответственно;  
 $\rho_A$  и  $\rho_B$  – плотность компонентов А и В соответственно.

После пересчёта состава раствора и пара в мольные доли строят диаграмму состояния системы. На графике в координатах состав - температура наносят точки, образующие две зависимости: зависимость температуры кипения от состава раствора и зависимость температуры

кипения раствора от состава равновесного пара (рис. 17). Соединяя эти точки, получают диаграмму состояния системы.

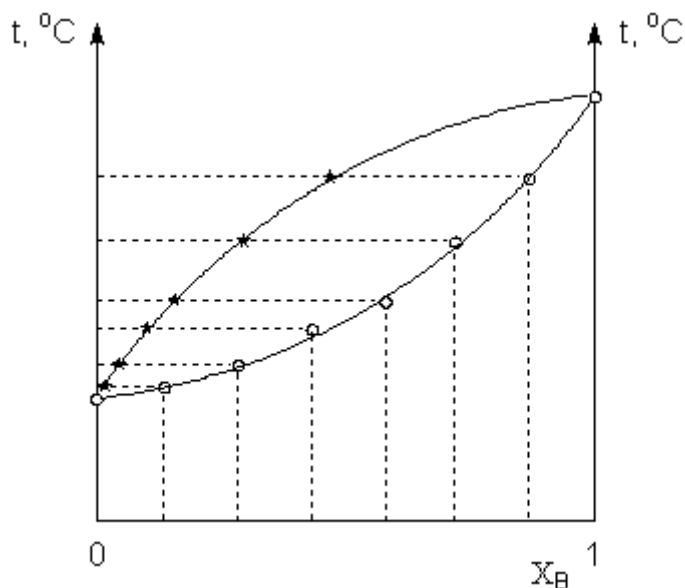


Рис.17. Построение диаграммы состояния системы раствор – пар

6. Сделать выводы.

*Вопросы к коллоквиуму:*

1. Идеальные и неидеальные растворы.
2. Закон Рауля. Закон Генри.
3. Отклонения от идеальности (положительные и отрицательные).
4. Условия кипения любых жидких систем.
5. Законы Коновалова. Азеотропные растворы.
6. Температура кипения растворов. Диаграммы «давление – состав» и «температура – состав».
7. Правило рычага.
8. Способы разделения жидких систем на отдельные компоненты.

Дистилляция. Ректификация.

*Задачи многовариантные: № 1 ([4] с.224).*

*Литература: [2-8].*



## 7. Кинетика химических реакций

Скорость химической реакции в общем случае измеряется изменением содержания реагирующего вещества в единице объема за единицу времени, или для частного случая растворов – изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Знак «+» относится к продуктам реакции, знак «-» – к исходным веществам.

$$V = \pm \frac{dc}{dt} \left[ \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right] . \quad (46)$$

Скорость реакции зависит от множества различных факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, наличия катализаторов и т.д. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс, согласно которому при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

Для реакции  $aA + bB = cC + dD$

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b , \quad (47)$$

где A и B – реагирующие вещества; k – константа скорости реакции – основная кинетическая характеристика реакций;

k не зависит от концентрации веществ, но зависит от их природы и температуры. Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрации реагентов, равных единице. Размерность константы скорости различается для разных типов реакций и зависит от вида кинетического уравнения, описывающего конкретную реакцию.

В зависимости от количеств частиц, участвующих в элементарном акте, все химические реакции классифицируют на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Реакции более высокого порядка крайне маловероятны и к настоящему времени не обнаружены. Не всегда кинетические уравнения реакций соответствуют их молекулярности.

Поэтому существует классификация реакций по более формальному признаку, чем молекулярность – по порядку реакции.

Порядок реакции  $n$  равен сумме показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении.

Для реакции, описываемой уравнением (47)  $n = a + b$ .

Мгновенная скорость реакции описывается дифференциальным уравнением:

$$\text{1-го порядка} \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c ; \quad (48)$$

$$\text{2-го порядка} \quad -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2, \text{ при } C_a=C_b=C . \quad (49)$$

После интегрирования уравнений (48) или (49) получаются уравнения для расчета констант скорости реакций 1-го и 2-го порядков

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{c} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_0-x} \quad (50)$$

и

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0-c}{c \cdot C_0} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{C_0(C_0-x)} , \quad (51)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация;  $x$  – концентрация прореагировавшего вещества к моменту времени  $t$ .

Из уравнения (50) следует, что для расчета константы скорости реакции 1-го порядка достаточно использовать любое свойство, пропорциональное концентрации реагирующего вещества: давление, электропроводность, угол вращения плоскости поляризации для оптически активного вещества, оптическая плотность и т.д.

Другой важной кинетической характеристикой реакции является период полупревращения  $\tau_{1/2}$ .

Периодом полупревращения называется время, в течение которого реагирует половина начального количества вещества.

Из уравнений (50) и (51) следует:

$$\tau_{1/2} = \frac{2,3}{k} \cdot \lg 2 , \quad (52)$$

т. е. для реакций 1-го порядка величина  $\tau_{1/2}$  не зависит от исходной концентрации. Для реакции 2-го порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C}, \quad (53)$$

### *Методы определения порядка реакций*

1. *Метод подстановки.* Постоянство расчётных значений константы скорости реакции свидетельствует в пользу порядка той реакции, в кинетическом уравнении которой подставлялись текущие концентрации в разные моменты времени  $t$ . Таким образом, выполняя расчёт константы скорости по одному и тому же кинетическому уравнению в разные моменты времени протекания реакции, можно убедиться, что именно это уравнение наиболее точно описывает кинетику процесса, если результаты расчётов приводят к одному и тому же значению.

2. *Графический метод* основан на анализе графиков зависимостей концентрации веществ от времени протекания реакции. Линейная зависимость наблюдается между:

- а)  $\lg C$  и  $t$  – для реакции 1-го порядка;
- б)  $\frac{1}{C}$  и  $t$  – для реакции 2-го порядка;

3. *По периоду полупревращения.* В общем случае для реакции  $n$ -го порядка период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{A}{k \cdot C_0^{n-1}}, \quad (54)$$

где  $A$  - постоянный коэффициент.

Отсюда

$$n = \frac{\ln \frac{\tau_{1/2}'}{\tau_{1/2}''}}{\ln \frac{C_0''}{C_0'}}, \quad (55)$$

где  $\tau'_{1/2}$  – период полупревращения при начальной концентрации  $C'_0$ , а  $\tau''_{1/2}$  – при начальной концентрации  $C''_0$ .

Период полупревращения определяется для двух различных начальных концентраций. Порядок реакции в этом случае вычисляется по одному из реагентов; остальные берутся в избытке, достаточном для того, чтобы их убыль в ходе реакции не оказывала заметного влияния на результат.

**Зависимость скорости реакции от температуры.** Согласно правилу Вант-Гоффа увеличение температуры на каждые 10 °С приводит к ускорению реакции в 2 – 4 раза. Эту зависимость можно выразить количественно:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (56)$$

где  $\gamma$  - температурный коэффициент константы скорости реакции.

Точная количественная зависимость константы скорости реакции от температуры была найдена С. Аррениусом в 1889 г., которая в дифференциальной форме выглядит как

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (57)$$

где  $E_A$  – энергия активации реакции.

Чаще уравнение Аррениуса (57) используется в интегральной форме:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C, \quad (58)$$

где  $C = \ln A$  – константа, зависящая от природы реагентов.

Теория активных столкновений рассматривает предэкспоненциальный множитель  $A$  в уравнении Аррениуса как число соударений молекул между собой за единицу времени в единичном объёме (за 1с в 1см<sup>3</sup>). Однако не все соударения молекул приводят к химическому взаимодействию, а только их небольшая доля. Это объясняется в первую очередь тем, что для химической реакции молекулы должны обладать достаточной энергией. Доля таких молекул определяется законом распределения Максвелла-Больцмана, которое описывает отношение числа

активных молекул к их общему числу:

$$\frac{N_{\text{акт}}}{N_{\text{общ}}} = e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (59)$$

Энергия активации  $E_A$  является, таким образом, той минимальной энергией, которой должна обладать молекула, чтобы её столкновение с другой закончилось химическим взаимодействием между ними. Количественно энергию активации относят к одному моллю вещества.

Как видно из соотношения (59), доля активных молекул с повышением температуры возрастает по экспоненциальному закону, что объясняет резкое увеличение скорости химической реакции при нагревании и даёт теоретическое обоснование эмпирическому правилу Вант-Гоффа.

При протекании гетерогенных процессов взаимодействие компонентов протекает на границе раздела фаз. Если рассматриваемая фаза во всем ходе процесса содержит большее число компонентов, то взаимодействие, происходящее на поверхности раздела фаз, приводит к возникновению различия в составе поверхностного слоя и внутренних слоев данной фазы. Это вызывает процесс выравнивания составов, который зависит от скорости диффузии вещества внутри фазы. Скорость диффузионных процессов большей частью определяет скорость всего процесса в целом.

**Диффузия** – процесс самопроизвольного смешения веществ.

Законы Фика позволяют определить количество продиффундировавшего вещества.

**1 – й закон Фика** (для стационарных процессов):

$$m = Dst \frac{dc}{dx}, \quad (60)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии (количество газа, проходящее за 1 сек через сечение  $1 \text{ см}^2$ ).

**2-й закон Фика** (для нестационарных процессов и при условии независимости коэффициента диффузии от концентрации):

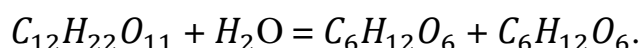
$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (61)$$

### **Лабораторная работа № 13**

#### **Определение константы скорости инверсии тростникового сахара**

*Цель работы:* изучить скорость инверсии тростникового сахара и вычислить константу скорости реакции инверсии.

Инверсия тростникового сахара является кислотно-катализируемой реакцией гидролиза сахарозы, в результате которой получаются простые сахара – глюкоза и фруктоза. Данная реакция широко используется в промышленном производстве. Уравнение реакции имеет вид:



Данная реакция является практически необратимой и по своему механизму, как видно из уравнения, бимолекулярной. Следовательно, её скорость может быть рассчитана по кинетическому уравнению:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C_{\text{сах}} \cdot C_{H_2O}, \quad (62)$$

Однако реакция протекает в водном растворе, где концентрация воды значительно превышает концентрацию сахарозы. Поэтому убылью молекул воды в ходе реакции можно пренебречь и считать концентрацию воды постоянной. Тогда

$$-\frac{dC}{d\tau} = k' \cdot C_{\text{сах}}, \quad (63)$$

т.е. реакция, являющаяся бимолекулярной, фактически описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Такие реакции называются псевдореакциями первого порядка, а константа скорости может быть рассчитана по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_\tau}, \quad (64)$$

Молекулы всех сахаров, в том числе и сахарозы, глюкозы и фруктозы, содержат асимметричный атом углерода, что обуславливает их оптическую активность и способность вращать плоскость поляризации проходящего поляризованного света. Это свойство и позволяет регистрировать процесс протекания реакции гидролиза непосредственно в поляриметре. Как известно, угол вращения плоскости поляризации  $\alpha$  прямо пропорционален концентрации  $C$  и толщине слоя раствора  $l$ :

$$\alpha = \pm [d] \cdot C \cdot l, \quad (65)$$

где  $[d]$  – удельное вращение, т.е. вращение при толщине слоя  $l = 1$  дм и концентрации вещества  $C = 1$  г/мл. Знаки «+» и «-» указывают на правое и левое вращение соответственно.

Раствор сахарозы вращает плоскость поляризации поляризованного света вправо (удельное вращение  $[d]_{\text{сах}} = +66,55$  ( $^{\circ} \cdot \text{мл}$ ) / (дм  $\cdot$  г)), а смесь продуктов гидролиза сахарозы – влево ( $[d]_{\text{гл}} = +52,56$  ( $^{\circ} \cdot \text{мл}$ ) / (дм  $\cdot$  г);  $[d]_{\text{фруктозы}} = -91,90$  ( $^{\circ} \cdot \text{мл}$ ) / (дм  $\cdot$  г)). По мере протекания инверсии сахарозы и накопления фруктозы и глюкозы угол вращения плоскости поляризации света реакционной смеси уменьшается до  $0^{\circ}$ , затем становится отрицательным и приближается к предельному значению  $\alpha_{\infty}$ , соответствующему окончанию инверсии.

Если угол вращения в начальный момент  $\alpha_0$ , а в момент времени  $\tau$  от начала реакции  $\alpha_{\tau}$ , то разность  $\alpha_0 - \alpha_{\infty}$  пропорциональна начальной концентрации сахарозы, а разность  $\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}$  пропорциональна концентрации сахарозы в момент времени  $\tau$ .

$$k = - \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_{\tau} - \alpha_{\infty}}. \quad (66)$$

Таким образом, её можно рассчитать, экспериментально определив значения  $\alpha_{\tau}$  и  $\alpha_{\infty}$ , построив по полученным данным график, из которого находят  $\alpha_0$ .

**Устройство и принцип работы поляриметра.** Для определения угла вращения плоскости поляризации света служит полутеневый

поляриметр типа СУ-2, схема которого изображена на рис. 18.

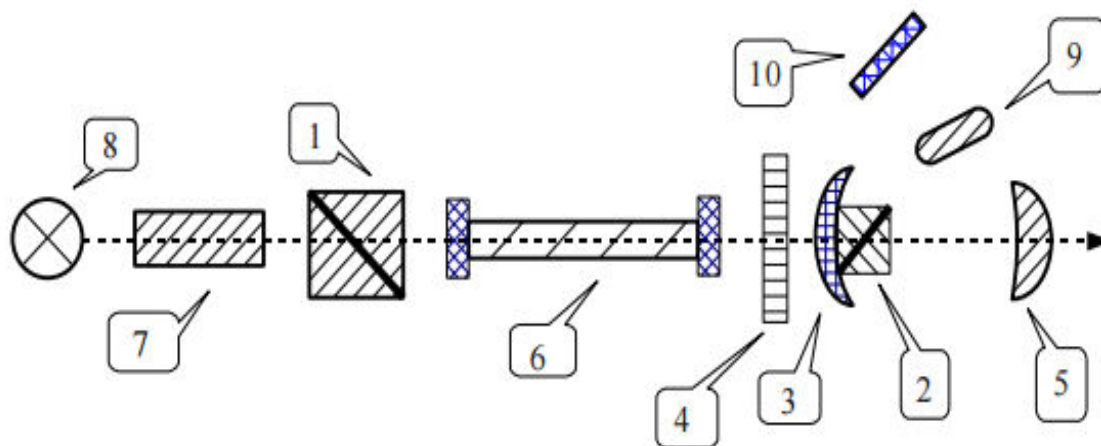


Рис.18. Схема полутеневого поляриметра: 1 – поляризатор; 2 – анализатор; 3 – указатель; 4 – лимб; 5 – окуляр; 6 – полиметрическая трубка; 7 – светофильтр; 8 – источник света; 9 – луна; 10 – зеркальце.

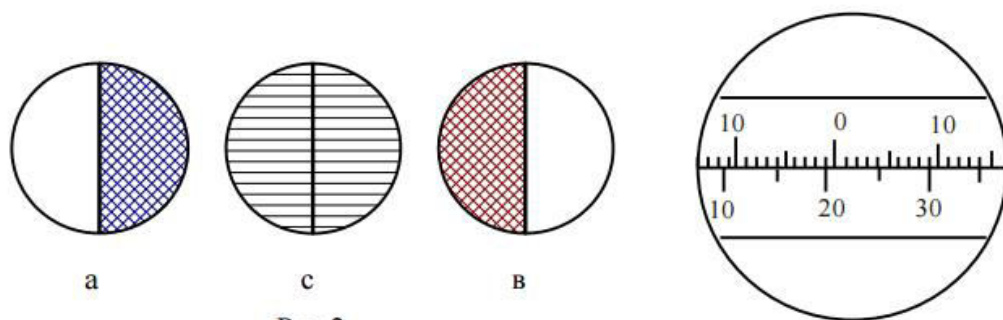
Основными частями поляриметра являются поляризатор 1, проходя через который луч становится плоскополяризованным, и анализатор 2, измеряющий угол вращения плоскости поляризации.

Поляризатор 1 состоит из двух призм Николя, причём меньшая призма прикрывает половину поля зрения. Плоскости поляризации этих призм находятся под некоторым углом друг к другу, поэтому поле зрения, видимое в окуляр 5, разделено на две части, различающиеся по цвету и яркости освещения. Поляризатор в приборе закреплён жёстко и неподвижен.

Анализатор (или призма Николя) может вращаться вокруг оптической оси прибора. В полутеновом поляриметре положение плоскости поляризации проходящего света определяется по наступлению равной слабой освещённости в окуляре прибора всего поля зрения (установка на полутень). Такое положение называется полутеневым и принимается за нулевое положение прибора (положение С на рис.19).



Ошибочно принимать за нулевое положение равномерное освещение  
всего поля в окуляре!



Если полутеневое положение найдено правильно, то малейший поворот анализатора вправо или влево приводит к нарушению равномерности освещённости обеих половин поля зрения!

Рис. 19. Определение правильного положения освещения в окуляре

Если между поляризатором и анализатором поместить поляриметрическую трубку 6, заполненную раствором оптически активного вещества, то произойдёт изменение плоскости поляризации луча света, проходящего через раствор. И для восстановления нулевого положения понадобится повернуть анализатор на угол, равный углу вращения плоскости поляризации исследуемого вещества.

Угол вращения отсчитывают по нижней части шкалы, изображённой на рис.19, движущейся при вращении анализатора и неподвижному нониусу (верхняя часть шкалы, рис.19), расположенному на указателе 3. Точность снятия показаний составляет  $0,05^\circ$ .

Ноль нониуса указывает число градусов с точностью до  $1^\circ$ . Доли градуса определяются по тому делению нониуса, которое совпадает с одним из делений шкалы. На рис. 19 положение лимба отвечает значению  $\sim 21^\circ$ . Девятое от нуля деление нониуса точно совпадает с одним из делений шкалы, значит, показания прибора соответствуют значению  $20,9^\circ$ .

Если цифры по шкале возрастают слева направо, то и по нониусу

нужно искать деления справа от нуля и прибавлять найденные десятые доли градуса к целым. В таком случае угол вращения положительный. Если же положение шкалы относительно нуля нониуса таково, что цифры по ней возрастают влево от нуля, то и по нониусу находят число делений влево от нуля до совпадающего со шкалой деления и прибавляют найденные десятые доли градуса к целым. В этом случае угол вращения будет со знаком «минус».

*Ход выполнения лабораторной работы:*

1. Рассчитать навеску сахарозы определенной процентной концентрации исходя из 50 мл воды.

Например:

пусть задан 16 % раствор:

16 г - 84 г H<sub>2</sub>O

X - 50·1 г

2. Рассчитанное количество сахарозы растворить в 50 мл воды и хорошо перемешать.

3. В 3 маленькие колбы налить по 15 мл приготовленного раствора.

4. В первую колбу добавить 15 мл H<sub>2</sub>O (колба № 1), во вторую и третью колбы добавить 15 мл HCl (колба № 2 и колба № 3) и сразу зафиксировать время сливания так как сразу начинается реакция гидролиза.

5. Колбу № 3 необходимо будет нагреть на водяной бане до температуры 80 °С, после чего остудить под струей холодной воды.

6. Заполнить поляризационную трубку раствором из колбы № 1 без пузыря воздуха.

7. Вставить трубку в поляриметр и определить угол поляризации  $\alpha_0$ . Повторить в течение часа и сделать 6 измерений каждые 10 мин.

8. Вылить раствор и заполнить трубку без пузырька воздуха раствором из колбы № 2.

9. Вставить трубку в поляриметр и определить угол поляризации  $\alpha_0$ ,

фиксируя время реакции. Повторить 3 раза каждые 10 мин.

10. Вылить раствор и заполнить трубку без пузырька воздуха раствором из колбы № 3.

11. Вставить трубку в поляриметр и определить угол поляризации  $\alpha_0$ , фиксируя время реакции. Повторить еще раз.

12. Рассчитать константу скорости инверсии тростникового сахара по формуле:

$$k = -\frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}, \quad (67)$$

где  $k$ -константа скорости реакции гидролиза;

$\tau$  – время прохождения процесса;

$\alpha_0$ – начальный угол;

$\alpha_\tau$  – угол в данный момент времени;

$$\alpha_\infty = -\frac{1}{3} \alpha_0. \quad (68)$$

13. Сделать выводы.

*Вопросы к коллоквиуму:*

1. Кинетика химических реакций. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов. Положительные и отрицательные значения скорости химической реакции.

2. Кинетическая классификация химических реакций.

3. Реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков.

4. Методы определения порядка реакции.

5. Влияние температуры на скорость. Уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа.

6. Энергия активации.

7. Кинетика гетерогенных процессов. Законы Фика.

*Задачи многовариантные:* № 1 ([4] с.366), № 1 ([4] с.394).

*Литература:*[2-8].

### Библиографический список

1. Практические работы по физической химии: учебное пособие для вузов / А.А.Равдель, А.М.Пономарева, под ред. К.П.Мищенко - М.: Высшая школа, 2002. - 384 с.
2. Стромберг А.Г. Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. - М.: Высшая школа, 2001. - 527 с.
3. Киреев В.А. Курс физической химии: учебник для вузов.- М.: Химия, 1975. - 776 с.
4. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: учебное пособие - 7-е изд., стереотипное.- М.: «ИД Альянс», 2008.- 527 с.
5. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К. и др. Физическая химия: учебное пособие /под ред. Краснова К.С. - М.: Высшая школа, 2001. - 512 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А.М. Пономаревой - СПб.: «Иван Федоров», 2003.- 240 с.