



**Негосударственное частное образовательное учреждение
высшего образования
«Технический университет УГМК»**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Направление подготовки	22.03.02 Металлургия
Профиль подготовки	Металлургия цветных металлов
Уровень высшего образования	Прикладной бакалавриат

Рассмотрено на заседании кафедры Metallургии
Одобрено Методическим советом университета 30 июня 2021 г., протокол № 4

г. Верхняя Пышма
2021

Задания и методические указания к выполнению лабораторных работ составлены в соответствии с рабочей программой дисциплины «Физическая химия».

Код направления и уровня подготовки	Название направления	Реквизиты приказа Министерства образования и науки Российской Федерации об утверждении и вводе в действие ФГОС ВО	
		Дата	Номер приказа
22.03.02	Металлургия	04.12.2015	1427

Автор – разработчик /Дата создания/	Семенова Наталья Сергеевна, канд. хим. наук	
Заведующий кафедрой «Металлургия» Дата утверждения/	Мастюгин Сергей Аркадьевич, д-р техн. наук, доцент	
Продолжительность модуля/дисциплины	180 часов (5 ЗЕ)	
Место проведения	Учебные аудитории Технического университета УГМК	
Цель модуля/дисциплины	По окончании обучения слушатели будут способны: – использовать основные понятия, законы и модели термодинамики и химической кинетики при решении профессиональных задач; – применять методы физической химии к анализу химических реакций и фазовых превращений при решении профессиональных задач; – применять законы физической химии к анализу процессов получения и обработки металлов и сплавов	

Лабораторные работы по дисциплине предусмотрены в объеме 28 часов (очная форма обучения) и 8 часов (заочная форма обучения). Они имеют целью под руководством преподавателя на практике закрепить обучающимся, полученных на лекциях теоретических знаний.

Лабораторные работы для очной формы обучения

Код раздела, темы	Номер лабораторной работы	Тема лабораторной работы	Время на проведение (час.)
3	1	Изучение равновесия реакции газификации углерода его диоксидом	4
3	2	Изучение упругости диссоциации CaCO_3	4
5	3	Определение теплоты растворения соли в воде	4
5	4	Определение парциально-молярных объемов компонентов бинарного раствора	4
6	5	Определение криоскопической постоянной воды	4
7	6	Работа адгезии фаз и угол смачивания при повышенных температурах	4
8	7	Определение порядка гомогенной химической реакции и зависимости ее скорости от концентрации катализатора	2
9	8	Изучение формально-кинетических закономерностей реакции горения углерода в атмосфере воздуха	2
Всего:			28

Лабораторные работы для заочной формы обучения

Код раздела, темы	Номер лабораторной работы	Тема лабораторной работы	Время на проведение (час.)
3	2	Изучение упругости диссоциации CaCO_3	4
8	7	Определение порядка гомогенной химической реакции и зависимости ее скорости от концентрации катализатора	4
Всего:			8

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА ЕГО ДИОКСИДОМ

Целью работы является изучение температурной зависимости равновесного состава газовой фазы в системе «углерод-СО-СО₂» при постоянном давлении. Изучаемая реакция газификации твердого углерода углекислым газом



имеет большое значение в металлургической практике, осуществляется во многих металлургических агрегатах, например, в доменных печах и вагранках.

Выполнение данной работы требует знания раздела «Химическое равновесие», включая правило фаз Гиббса, понятие константы равновесия реакции, уравнения изобары и изотермы химической реакции.

Теоретическая часть

Равновесная система, состоящая из твердого углерода и смеси газов СО-СО₂, обладает двумя степенями свободы, что следует из правила фаз Гиббса:

$$c = k + 2 - \Phi = (3 - 1) + 2 - 2 = 2. \quad (2)$$

Бивариантность системы означает, что из трех параметров, однозначно характеризующих состояние системы (температура T , общее давление p , концентрация одного из двух компонентов газовой фазы, например %СО, только два могут варьироваться произвольно при неизменном числе и природе равновесных фаз. Если в качестве независимых параметров выбрать внешние, то есть температуру и общее давление, то состав газовой фазы может быть найден из уравнения связи параметров. Этим уравнением является выражение для константы равновесия реакции (1)

$$K_a = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{CO}_2}} = f(T). \quad (3)$$

При небольших давлениях термодинамическая активность чистого конденсированного вещества равна единице ($a_{\text{C}} \cong 1$), а состояние реальных газов можно приближенно описать уравнением Менделеева-Клапейрона, тогда активность компонента газовой смеси

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}. \quad (4)$$

В этом соотношении p_i и p_i^0 - соответственно парциальное давление компонента в данных условиях и в стандартном состоянии. Поскольку $p_i^0 = 1 \text{ атм}$, то для компонентов системы (1)

$$a_{\text{CO}} \cong p_{\text{CO}}; a_{\text{CO}_2} \cong p_{\text{CO}_2}, \quad (5)$$

если давления измерены в атмосферах.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что активность газа как величина безразмерная, лишь численно равна его парциальному давлению, выраженному в атмосферах.

С учетом сказанного выражение (3) для константы равновесия принимает вид

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}. \quad (6)$$

Поскольку парциальное давление газа связано с общим давлением p и его объемным процентом очевидным равенством

$$p_i = \frac{\%i}{100\%} \cdot p, \quad (7)$$

то уравнение (6) может быть представлено в виде

$$K_p = \frac{(\% \text{CO})^2}{(100 - \% \text{CO})} \cdot \frac{p}{100}, \quad (8)$$

поскольку $\% \text{CO} + \% \text{CO}_2 = 100$.

Константа равновесия химической реакции является функцией температуры, поэтому фиксация T и общего давления p однозначно определяет состав газовой фазы, что и подтверждается правилом фаз Гиббса (2).

Изучаемая реакция протекает с поглощением тепла ($\Delta H > 0$), и в соответствии с уравнением изобары химической реакции

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (9)$$

ее константа равновесия увеличивается при возрастании температуры. Поэтому с ростом температуры при постоянном давлении происходит увеличение содержания CO в равновесной газовой фазе, то есть происходит смещение равновесия в сторону образования продукта реакции. Сказанное иллюстрирует рис. 2, на котором приведена температурная зависимость равновесного содержания CO в газовой фазе при различных давлениях в системе. Из анализа уравнения (8) следует, что с увеличением общего давления p имеет место снижение концентрации монооксида углерода при постоянной температуре.

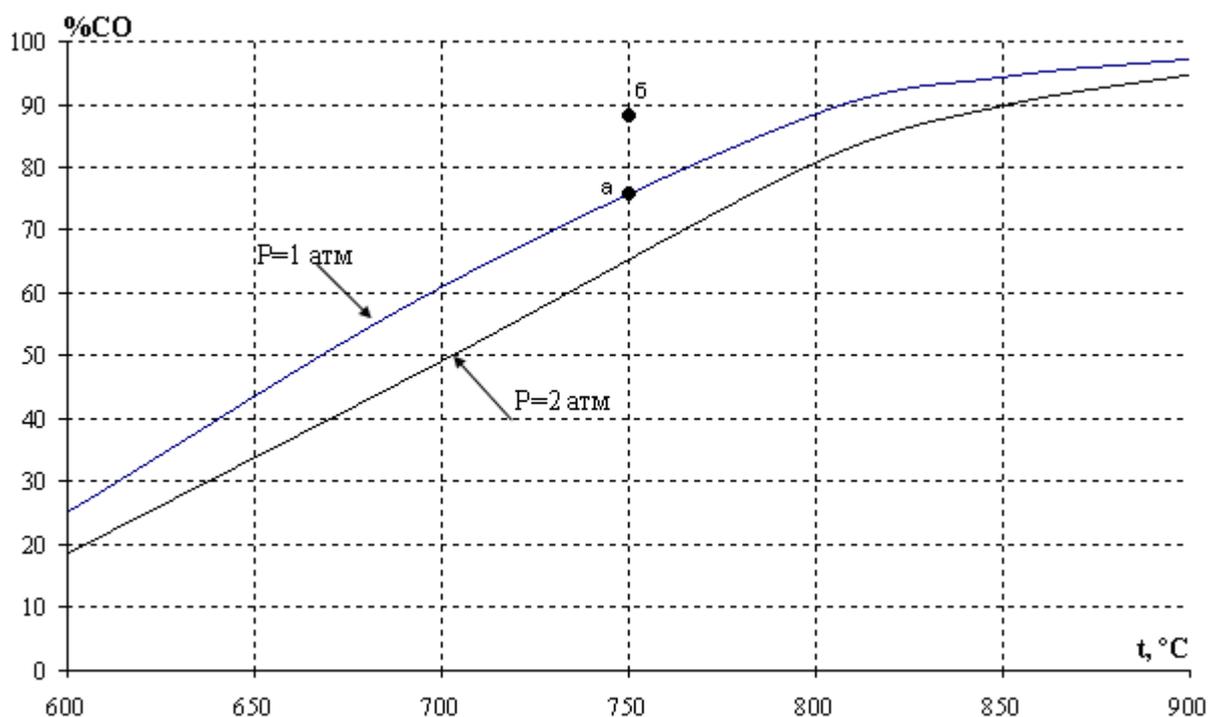


Рис. 1. Зависимость равновесного содержания монооксида углерода от температуры при различных давлениях

Отмеченные выше закономерности находятся в соответствии с принципом смещения равновесия Ле-Шателье, согласно которому в равновесной системе при изменении внешних параметров развиваются процессы, стремящиеся ослабить внешнее воздействие. Так, росту температуры при постоянном давлении соответствует развитие эндотермического процесса, то есть прямой реакции (1), а при изотермическом увеличении внешнего давления в системе протекает обратный процесс ($2\text{CO} \rightarrow \text{C}_{\text{тв}} + \text{CO}_2$), сопровождающийся уменьшением числа газовых молей.

Возможность протекания реакции при фиксированной температуре в заданных условиях определяют по уравнению изотермы. Так, для условий точки *б* (рис. 2) исходное содержание монооксида углерода ($\% \text{CO}_б$) превышает равновесное ($\% \text{CO}_а$), поэтому величина ΔG для реакции (1)

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{(\% \text{CO}_б)^2}{(100 - \% \text{CO}_б) \cdot 100} - \ln K_p \right] \quad (10)$$

оказывается положительной. Другими словами, в условиях, характеризуемых параметрами точки «б», протекание прямой реакции невозможно, поэтому область, расположенная над изобарой p_a , отвечает устойчивому существованию твердого углерода.

Расчет зависимости концентрации СО от температуры при постоянном давлении может быть проведен по методу Темкина-Шварцмана. Для этого необходимо рассчитать величину

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \cdot (M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_{-2} \cdot \Delta c') \quad (11)$$

и по известному соотношению

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (12)$$

найти константу равновесия, а затем определить величину %СО при заданном p по уравнению (8). Необходимые термодинамические характеристики реагентов приведены в прил. 1.

Тепловой эффект реакции при заданной температуре рассчитывают по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (13)$$

используя справочные данные о теплотах образования и теплоемкостях реагентов (прил. 1).

Среднюю величину теплового эффекта реакции в изученном интервале температур определяют графически по методике, приведенной в прил. 2.

Методика и порядок проведения работы

Принципиальная схема установки представлена на рис. 3. Изучаемая реакция осуществляется в кварцевой ампуле 2, находящейся в печи электрического сопротивления 1, снабженной автоматическим регулятором температуры на базе потенциометра 4. Диоксид углерода, используемый в опыте и находящийся в камере 5, получается в аппарате Киппа при взаимодействии карбоната кальция с разбавленной (1:1) соляной кислотой. Наличие балластной камеры 5 объясняется необходимостью поддерживать постоянное давление. В изолированной системе при прохождении данной реакции давление будет увеличиваться, так как при протекании реакции увеличивается количество газовых молей. Постоянство давления обеспечивается благодаря тому, что объем балластной камеры 5 с давлением 1 атм много больше, чем объем реакционной камеры. В результате увеличение количества газовых молей при протекании реакции приводит к незначительному увеличению давления в системе, что позволяет считать давление в системе постоянным и равным 1 атм.

Реакционная ампула 2 соединена с газоанализатором *a* при помощи трубки и крана К 1. Газоанализатор состоит из измерительной бюретки 6 объемом 50 мл, поглотительной колонки 8 с раствором щелочи и уравнительной склянки 7. Кран К 3 перекрывает доступ

газа в поглотитель, а кран К 2 соединяет измерительную бюретку б с атмосферой. Следует обратить внимание на то, что горизонтальному положению ручки любого крана соответствует положение «закрыто», а вертикальному – «открыто».

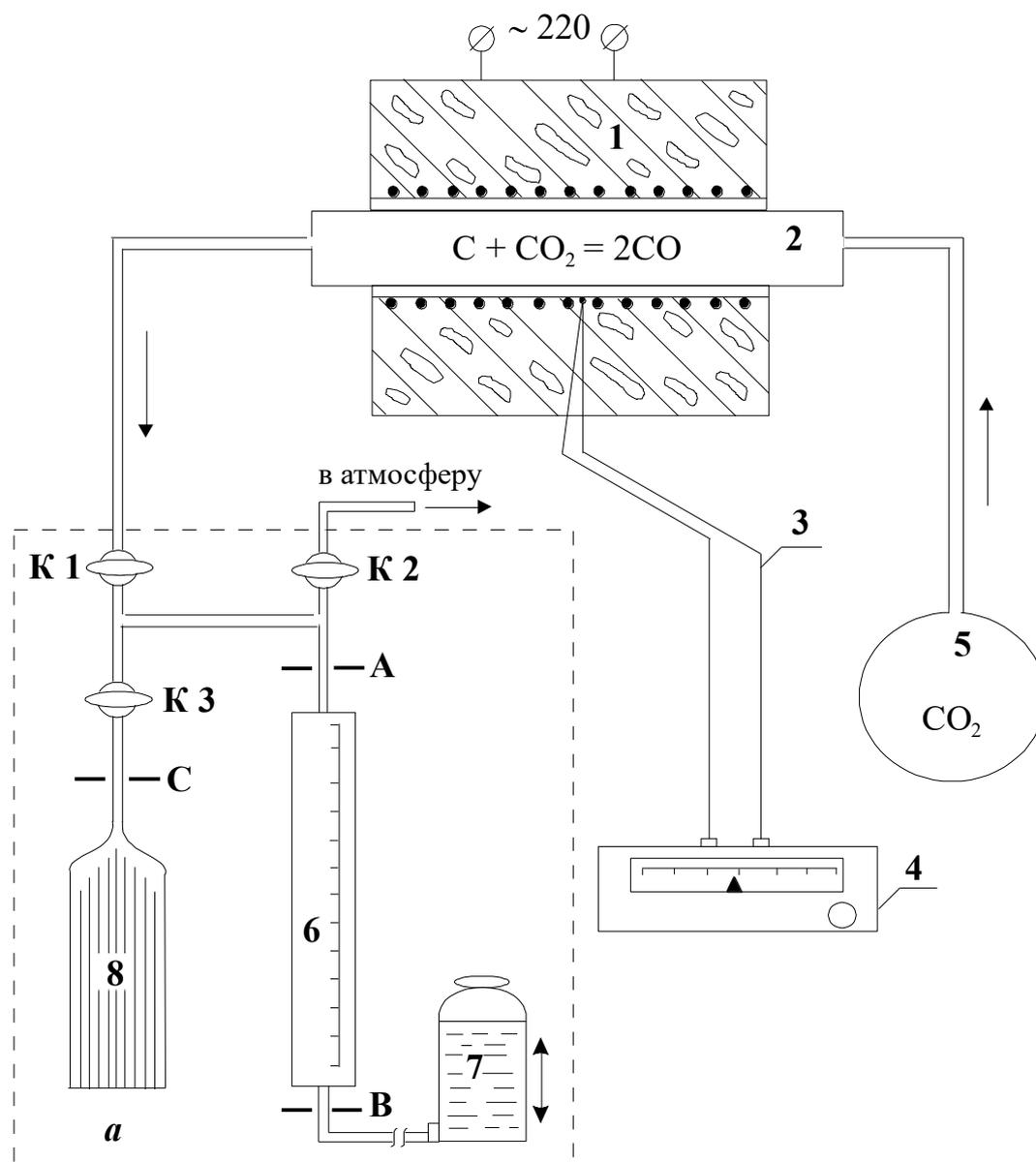


Рис. 3. Принципиальная схема установки:

- 1 - печь электрического сопротивления; 2 - кварцевая трубка с углем; 3 - термопара;
- 4 - потенциометр с датчиком температуры; 5 - камера с углекислым газом;
- a* - газоанализатор (6 - измерительная бюретка; 7 - уравнивающая склянка;
- 8 - поглотитель с раствором щелочи; К1, К2 и К3 - краны)

Определение равновесного содержания монооксида углерода при заданной температуре проводят следующим образом. Датчиком температуры на потенциометре 4 устанавливается рекомендованная преподавателем температура и по ее достижении производится изотермическая выдержка в течение 15 минут. За время прогрева печи и

изотермической выдержки следует подготовить газоанализатор к работе. Газоанализатор готов к работе, если уровень щелочи в поглотительной колонке находится на отметке «С» (рис. 3), а уровень жидкости в измерительной бюретке – на отметке «А».

Если уровень щелочи совпадает с отметкой «С», то при закрытых кранах К 1 и К 3 открывают кран К 2 и, поднимая уравнительную склянку вверх, вытесняют в атмосферу газ из бюретки 6 до отметки «А». При совпадении уровня жидкости с отметкой «А» закрывают кран К 2. В том случае, когда уровень щелочи в колонке 8 находится ниже метки «С», необходимо при закрытых кранах К 1 и К 3 заполнить жидкостью измерительную бюретку до отметки «А». Закрыв кран К 2 и поставив склянку 7 на стол, следует открыть кран К 3 и в момент, когда уровень щелочи поднимется до отметки «С», закрыть его. Затем вновь заполнить жидкостью бюретку 6.

При подготовке газоанализатора к работе и последующем анализе газа не допускать попадания щелочи и жидкости из бюретки 6 в соединительные трубки.

Забор газа на анализ. Подготовив газоанализатор к работе и производя изотермическую выдержку, необходимо «промыть» соединительные трубки смесью $\text{CO}-\text{CO}_2$ из ампулы 2. Для этого следует открыть кран К 1 и набрать в измерительную бюретку 10-15 мл газа. Закрыв кран К 1, вытеснить набранный газ в атмосферу, совместить уровни жидкости в уравнительной склянке 7, бюретке 6 с отметкой «А» и закрыть кран К 2.

Затем следует набрать 50 мл газовой смеси для анализа. Для этого, поставив на стол склянку 7, открыть кран К1 и, набрав газ в бюретку 6 до отметки «В», закрыть его. Если уровень жидкости становится ниже отметки «В» (набрали избыток газа), то следует открыть кран К 2, поднимая склянку, вытеснить часть газа в атмосферу и, совместив уровень жидкости в склянке 7 с отметкой «В», закрыть кран.

Анализ газа. Для определения процентного содержания CO в газовой фазе необходимо отобранную пробу газа пропустить через щелочь для поглощения углекислого газа, то есть соединить измерительную бюретку 6 с поглотителем 8, открыв кран К 3. Поднимая уравнительную склянку 7, вытесняют газ в колонку 8 из бюретки 6 до отметки «А» и, опуская её, переводят газ обратно в бюретку, следя за тем, чтобы уровень щелочи в колонке 8 не превышал отметки «С». «Промывку» газа следует произвести три раза, после чего, доведя уровень щелочи до метки «С», закрыть кран К 3. Совместив уровни жидкости в бюретке 6 и склянке 7, определяют объем оставшегося газа, то есть

выполняют расчет процентного содержания CO, зная начальный объем пробы, равный 50 мл.

Обработка результатов. После определения равновесного содержания монооксида углерода при заданных температурах рассчитывают константы равновесия по уравнениям (11) и (12), привлекая справочные данные прил. 1. По величине константы равновесия определяют расчетную величину равновесного содержания CO по уравнению (8).

Поскольку для условий выполняемой работы систематическая ошибка определения %CO превосходит случайную, то оценку систематической погрешности проводят путём сравнения опытных данных с расчетами. Следует найти абсолютные и относительные погрешности определения %CO и K_p и, оценив целесообразное число значащих цифр в полученном результате (см. раздел 3 данного пособия), заполнить таблицу результатов.

Таблица 1

Результаты работы

t , $^{\circ}C$	Т, К	%CO		$\frac{\Delta(\%CO)}{\%CO} \cdot 100$	K_p		ΔH_T^0 , $\frac{kJ}{mole}$	$\overline{\Delta H}$, $\frac{kJ}{mole}$
		$(\%CO)_{on} \pm \Delta(\%CO)$	$\%CO_{расч}$		$(K_p)_{расч}$	$(K_p)_{on} \pm \Delta K_p$		

По данным таблицы 1 строят график зависимости $\%CO = f(T)_p$ и формулируют общие выводы по результатам работы.

Вопросы для самоконтроля

1. Что означает термин «число степеней свободы (c)» равновесной системы; какие данные необходимы для расчета c ?
2. Углерод, растворенный в железе, реагирует с CO_2 по реакции $[C]_{Fe} + CO_2 = 2CO$.
Определите число степеней свободы системы.
3. Какое состояние называют стандартным для компонента газовой смеси и для чистого конденсированного вещества?
4. Используя уравнение изобары, докажите, что равновесие эндотермической реакции смещается с ростом температуры при постоянном давлении в сторону образования продуктов реакции.

5. При давлении $p = 1$ атм и температуре T равновесное содержание CO в газовой фазе составило 40%. Возможно ли протекание реакции газификации, если при заданных p и T исходная газовая смесь содержит 2 моля CO_2 и 3 моля CO?
6. Поясните принцип работы газоанализатора; как рассчитывается концентрация монооксида углерода в газовой фазе?

Работа № 2. ИЗУЧЕНИЕ УПРУГОСТИ ДИССОЦИАЦИИ CaCO_3

Целью работы является изучение температурной зависимости упругости диссоциации карбоната кальция и определение теплового эффекта реакции диссоциации CaCO_3 .

Процессы диссоциации карбонатов имеют большое распространение в металлургии, например, в процессах обжига известняка; разложения известняка в доменной печи, где он употребляется в качестве флюса.

Теоретическая часть

Карбонат кальция, являющийся основной составной частью мела, известняка, мрамора, диссоциирует по реакции



Будем считать, что система состоит из чистых CaCO_3 , CaO и CO_2 и между ними протекает только реакция (1).

Равновесное давление двуокиси углерода p_{CO_2} над карбонатом называют его упругостью диссоциации.

Число параметров, определяющих состояние равновесия системы, можно найти по правилу фаз Гиббса:

$$c = k + 2 - \Phi = (3 - 1) + 2 - 3 = 1, \quad (2)$$

где k – число независимых компонентов в системе; Φ – число фаз.

Система обладает одной степенью свободы, то есть из двух параметров, определяющих состояние системы (T, p_{CO_2}) , один можно изменять произвольно, не меняя количества и природы фаз, характерных для равновесия данной системы. Удобнее в качестве независимой переменной выбрать температуру, тогда p_{CO_2} будет её однозначной функцией. Найдем эту функциональную зависимость.

Константа равновесия реакции (1) запишется так:

$$K_p = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}, \quad (3)$$

где a_{CaO} , a_{CO_2} и a_{CaCO_3} – активности соответствующих реагентов.

Известно, что карбонат и оксид кальция весьма мало взаимно растворимы. Поэтому обычно оксид и карбонат находятся в виде самостоятельных твердых фаз, и при небольших давлениях $a_{\text{CaO}} \cong 1$, $a_{\text{CaCO}_3} \cong 1$. Активность газообразного CO_2 (a_{CO_2}) определяется соотношением фугитивностей f_{CO_2} и $f_{\text{CO}_2}^0$:

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}_2}^0}. \quad (4)$$

Если давление измерять в атмосферах, то фугитивность в стандартном состоянии $f_{\text{CO}_2}^0 = 1 \text{ атм}$ и a_{CO_2} будет численно равна равновесной фугитивности $(f_{\text{CO}_2})_{\text{равн}}$. Поскольку в наших условиях CO_2 можно считать идеальным газом, то $f_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}_2}$. Таким образом:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2})_{\text{равн}}, \quad (5)$$

то есть константа равновесия реакции (1) численно равна упругости диссоциации CaCO_3 , если последняя выражена в атмосферах.

Для анализа зависимости $p_{\text{CO}_2} = f(T)$ воспользуемся уравнением изобары химической реакции

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln (p_{\text{CO}_2})_{\text{равн}}}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (6)$$

Для процесса диссоциации тепловой эффект $\Delta H^0 > 0$, поэтому упругость диссоциации растет с увеличением температуры. Изменение упругости диссоциации с температурой показано на рис. 4. Линия на рис. 4 характеризует условия равновесного сосуществования трех фаз: $\text{CaO}_{\text{тв}}$, $\text{CaCO}_3_{\text{тв}}$ и CO_2 . Если начать изменять не один параметр, как разрешает правило фаз Гиббса, а два, то есть произвольно изменять и температуру, и давление, равновесие системы будет нарушено. Области I и II на графике характеризуют условия равновесного сосуществования уже только двух фаз (одной твердой и газообразной). Для области I характерны давления CO_2 бóльшие, чем равновесные значения. Следовательно, по уравнению изотермы $\Delta G > 0$:

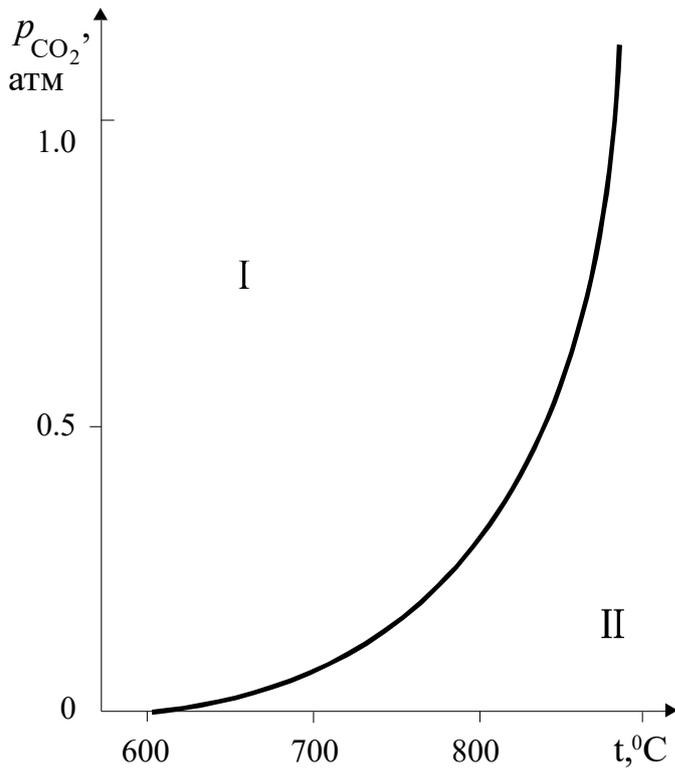
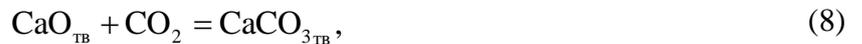


Рис. 4. Зависимость упругости диссоциации карбоната кальция от температуры

Отсюда можно заключить, что в данных условиях протекает процесс карбонизации



а прямой процесс (диссоциация) невозможен. Иначе говоря, в области I устойчивой фазой является карбонат кальция. Таким образом, если при $T = \text{const}$ величина p_{CO_2} станет больше, чем $(p_{\text{CO}_2})_{\text{равн}}$, то это приведет к исчезновению оксидной фазы.

Проведя аналогичные рассуждения для области II, где $(p_{\text{CO}_2})_{\text{факт}} < (p_{\text{CO}_2})_{\text{равн}}$, можно заключить, что при давлениях ниже равновесного $\Delta G < 0$ и развитие процесса диссоциации возможно. Устойчивой фазой является в области II оксид кальция $\text{CaO}_{\text{ТВ}}$.

Поскольку упругость диссоциации, выраженная в атмосферах, численно равна константе равновесия реакции, то ее значение можно теоретически рассчитать методом Темкина-Шварцмана:

$$-RT \ln K_p = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_{-2} \cdot \Delta c'). \quad (9)$$

Необходимые для расчета термодинамические характеристики приведены в прил.

1.

Величину теплового эффекта при данной температуре (ΔH_T^0) можно рассчитать по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (10)$$

Среднюю величину теплового эффекта реакции в изученном интервале температур ($\overline{\Delta H}$) можно также оценить по опытным значениям константы равновесия при разных температурах (см. прил.2).

При анализе экспериментальных данных и их сопоставлении с рассчитанными по уравнению (9) следует иметь в виду, что на величину упругости диссоциации оказывает влияние дисперсность твердых фаз. При измельчении твердой фазы возрастает ее энергия Гиббса, поскольку увеличивается доля частиц, располагающихся на поверхности кристаллов и обладающих избытком энергии. Принимая во внимание, что общее изменение энергии Гиббса по реакции равно

$$\Delta G^0 = G_{\text{CaO}}^0 + G_{\text{CO}_2}^0 - G_{\text{CaCO}_3}^0, \quad (11)$$

можно заключить, что при измельчении исходной фазы – карбоната ($G_{\text{CaCO}_3}^0$ растет) величина ΔG^0 уменьшается, а при измельчении продукта реакции (растет G_{CaO}^0) ΔG^0 увеличивается. Соответственно в первом случае p_{CO_2} растет, а во втором падает, поскольку

$$(p_{\text{CO}_2})_{\text{равн}} = K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right). \quad (12)$$

Методика и порядок проведения опытов

Для определения упругости диссоциации CaCO_3 в работе используется статический метод. Суть его заключается в непосредственном измерении при данной температуре равновесного давления CO_2 в установке.

Схема установки представлена на рис. 5. В электрическую печь сопротивления 1 помещают кварцевую ампулу 2, в которую помещена навеска карбоната 3. Перед началом нагрева печи из ампулы откачивают воздух форвакуумным насосом 4.

После выключения насоса в него надо обязательно запустить воздух с помощью крана 5.

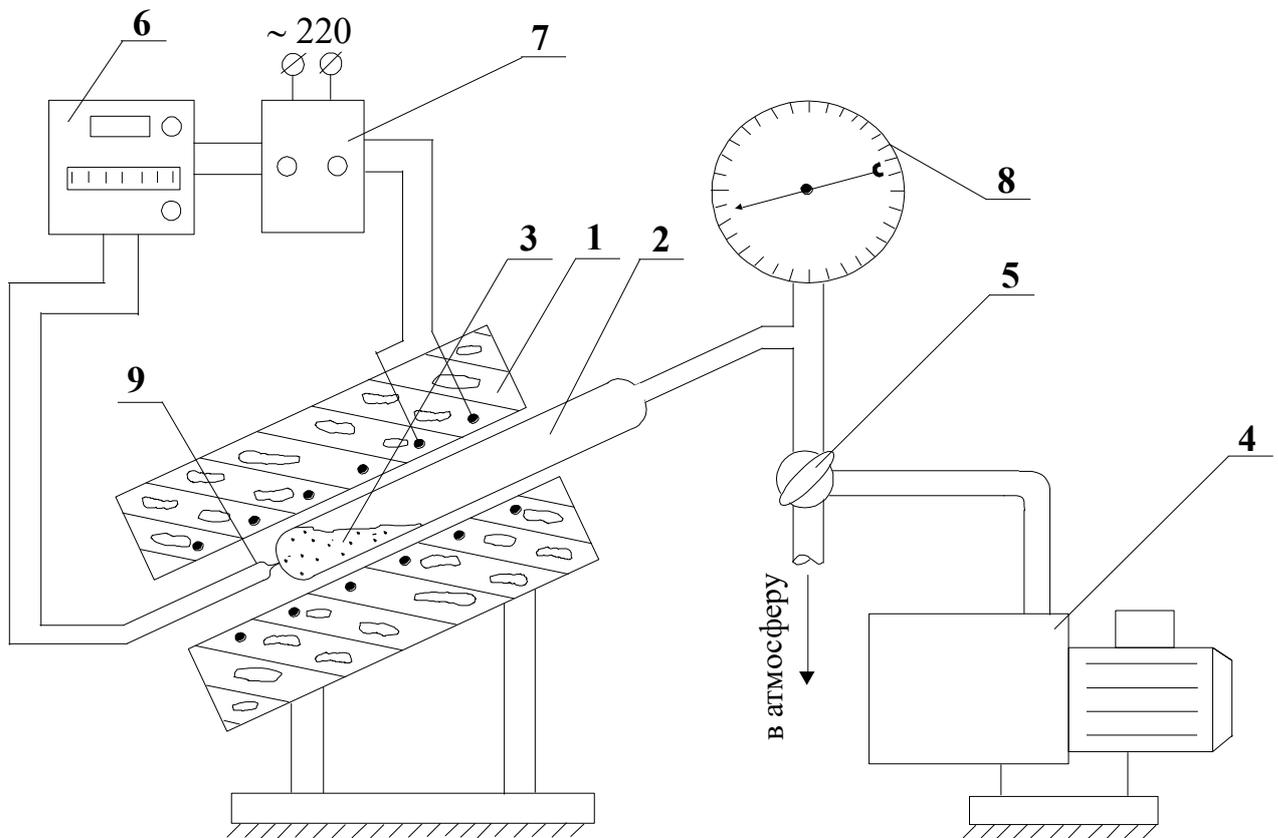


Рис. 5. Схема установки для измерения упругости диссоциации карбонатов:
 1 - электрическая печь; 2 - кварцевая ампула; 3 - навеска карбоната;
 4 - форвакуумный насос; 5 - кран; 6 - терморегулятор;
 7 - исполнительное устройство; 8 - манометр; 9 - термопара

Кран 5 может быть заменен струбцинами, пережимающими шланги. После этого задатчиком терморегулятора 6 устанавливают первую заданную температуру. Когда заданная температура достигнута (при этом лампочка на терморегуляторе начнет мигать), делают выдержку не менее 10 минут и измеряют давление CO_2 в системе с помощью манометра 8. Изотермическая выдержка системы проводится для достижения системой равновесия. При этом, по мере развития реакции, изменяется (увеличивается) давление, а объем реакционного пространства остается постоянным. Следовательно, в данном случае процесс проходит при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Измеряемая в процессе работы K_p определяется равновесным составом, который не зависит от пути процесса, а определяется элементарным составом системы, давлением и температурой. Потому K_p определенную в ходе работы можно анализировать с помощью уравнения изобары и сравнивать с рассчитанной по уравнению Темкина-Щварцмана.

Измерение упругости диссоциации карбоната кальция следует провести при 4-6 температурах по указанию преподавателя.

Обработка результатов

После проведения опытов строят график $\ln K_{on} = f(1/T)$ и определяют средний тепловой эффект реакции $\overline{\Delta H}$ в изученном интервале температур (см. прил. 2).

Затем по уравнению (9) рассчитывают теоретические значения упругости диссоциации CaCO_3 , а по уравнению (10) – величины теплового эффекта реакции при заданных температурах.

В данной работе, как правило, систематическая погрешность измерений существенно превосходит случайную. Оценить систематическую погрешность можно путем сравнения полученных экспериментальных данных с результатами расчетов, в которых использованы справочные данные. Причем экспериментальное значение среднего теплового эффекта реакции ($\overline{\Delta H}$) следует сравнивать со средним арифметическим значением теоретически найденных тепловых эффектов.

В работе следует оценить абсолютные и относительные погрешности определения p_{CO_2} и $\overline{\Delta H}$ и, оценив целесообразное число значащих цифр в записи результатов измерений, заполнить таблицу 2.

Таблица 2

Результаты работы

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	Теоретические значения		
			K_p	$p_{\text{CO}_2}, \text{атм}$	$\Delta H_T^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1					
2					
...					
6					

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	Опытные значения				
		$p_{\text{CO}_2}, \text{дел. манометра}$	$p_{\text{CO}_2} \pm \Delta p_{\text{CO}_2}, \text{атм}$	$\frac{\Delta p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}}, \text{атм}$	$\Delta \bar{H} \pm \Delta(\Delta \bar{H}), \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta(\Delta \bar{H})}{\Delta \bar{H}} \cdot 100\%$

По данным таблицы строят графики зависимостей $(p_{\text{CO}_2})_{\text{теор}} = f(T)$; $(p_{\text{CO}_2})_{\text{оп}} = f(T)$.
 Делают выводы по полученным результатам. Указывают основные источники погрешностей.

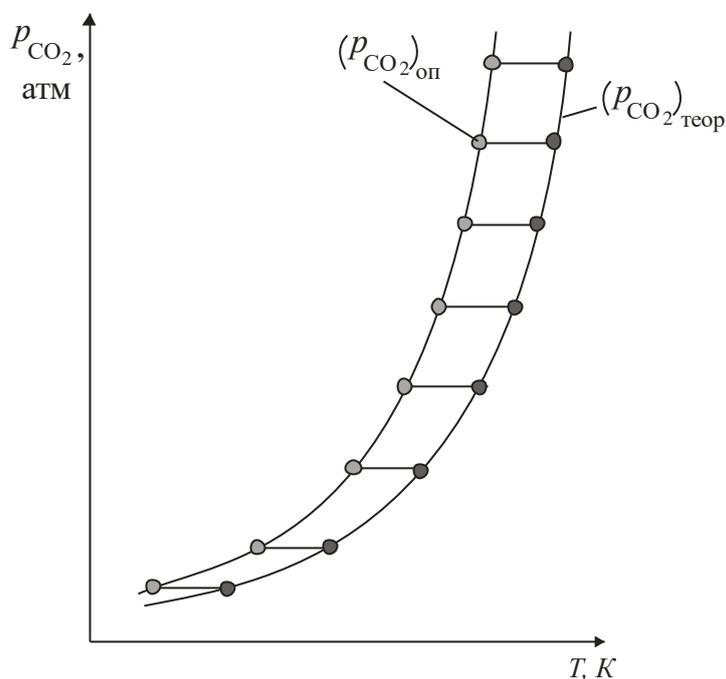


Рис. 6. К определению погрешностей измерений

Например, если все точки экспериментальной зависимости $(p_{\text{CO}_2})_{\text{оп}} = f(T)$ смещены по горизонтали относительно соответствующих точек расчетной зависимости $(p_{\text{CO}_2})_{\text{теор}} = f(T)$ на одинаковые расстояния (см. рис. 6), то вероятнее всего погрешность обусловлена неточным заданием температуры терморегулятором, причем погрешность терморегулятора постоянна при всех температурах.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется упругостью диссоциации карбоната?
2. Докажите, используя правило фаз Гиббса, что упругость диссоциации CaCO_3 есть однозначная функция температуры?
3. Что произойдет с термодинамической системой, если произвольно изменять большее число параметров, чем позволяет правило фаз Гиббса?
4. Как температура влияет на упругость диссоциации?
5. Как определить направление процесса диссоциации карбоната, зная температуру и фактическое давление CO_2 в системе?
6. Как дисперсность твердых фаз влияет на упругость диссоциации?
7. В чем состоит суть статического метода определения упругости диссоциации?

Работа № 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ

Целью работы является определение интегральной теплоты растворения нескольких солей с одинаковым катионом или анионом, что позволяет выяснить влияние природы второго иона на величину ΔH .

Теоретические сведения

Растворение одних веществ в других сопровождается тепловыми эффектами. Связано это с тем, что энергия межчастичного взаимодействия в чистых веществах ($\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}$) и в образованном из них растворе отличаются, то есть $\varepsilon_{11} \neq \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_{12}$.

В теории растворов принято называть растворителем компонент с большей концентрацией, а растворенным веществом – компонент с меньшей концентрацией. В зависимости от условий образования раствора различают два вида теплот растворения. Теплоту, которая выделяется или поглощается при растворении одного моля вещества (при постоянных температуре и давлении) в чистом растворителе, взятом в количестве, необходимом для получения раствора заданного состава, называют интегральной теплотой растворения ($\Delta H_{\text{ин}}$).

Можно предположить, что система поглощает теплоту для преодоления энергии межчастичного взаимодействия в растворяемом веществе при его растворении. Однако, наряду с процессом «разрыва» химических связей обычно происходит и другой, называемый сольватацией. Сольватация представляет собой сильное взаимодействие растворяемого вещества с растворителем и сопровождается выделением тепла. Если растворителем является вода, сольватация называется гидратацией.

Роль подобного взаимодействия растворителя с растворяемым веществом можно показать на примере растворения хлорида натрия в воде. В кристаллической решетке хлорида натрия катион натрия и анион хлора связаны друг с другом гетерополярной (ионной) связью. Энергия, необходимая для их разделения, настолько велика, что такие неполярные растворители как бензол, четыреххлористый углерод, не растворяют хлорид натрия. Однако растворитель, подобный воде, молекулы которой обладают высокой диэлектрической постоянной и большим дипольным моментом, сильно «притягивается» как к ионам натрия, так и к ионам хлора. В итоге происходит сольватация ионов, которая сопровождается значительным уменьшением энергии системы. Если энергия, требуемая для отрыва ионов от кристалла, приблизительно равна энергии сольватации, как в случае растворения NaCl в воде, значение суммарного теплового эффекта близко к нулю. При растворении NaCl в воде при 25°C наблюдается лишь небольшое охлаждение, величина $\Delta H_{\text{ин}} > 0$. При растворении же в воде Na₂SO₄ при 25°C выделяется тепло, потому что теплота гидратации ($\Delta H_{\text{гидр}}$) больше энергии отрыва ионов от кристалла.

Таким образом, растворение твердой соли в воде может быть представлено как результат наложения двух процессов. Переходя в жидкий раствор, соль изменяет агрегатное состояние, становясь жидкой. При этом система поглощает тепло, равное

теплоте плавления соли ($\Delta H_{\text{пл}}$). Далее ионы соли после «плавления» смешиваются с молекулами воды, причем тепловой эффект смешения ($\Delta H_{\text{см}}$) для солей, как правило, отрицателен ($\Delta H_{\text{см}} < 0$). Другими словами, знак суммарного теплового эффекта (интегральной теплоты растворения) зависит от соотношения величин $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{см}}$, так как

$$\Delta H_{\text{ин}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{см}}. \quad (1)$$

Если растворять соли с общим катионом или анионом, то величина теплового эффекта будет определяться природой второго иона, входящего в соединение. Чем он сильнее (сила иона оценивается по отношению заряда к радиусу), тем прочнее связан в соединении, а значит, тем больше энергии требуется затратить на плавление (разрушение решетки соли). С другой стороны, более сильный ион образует более прочные связи с диполями воды, что увеличивает теплоту смешения. Общее изменение теплового эффекта при переходе от одной соли к другой будет определяться изменением теплот плавления и гидратации.

Дифференциальной теплотой растворения ($\Delta \bar{H}_i$) называют тепловой эффект растворения бесконечно малого количества вещества в растворе заданного состава, отнесенный к 1 молю растворяемого вещества. Дифференциальную теплоту нецелесообразно измерять непосредственно, ее рассчитывают по интегральным теплотам растворения. Для этой цели строят график зависимости теплового эффекта образования раствора $Q_p = n_2 \cdot \Delta H_{\text{ин}}$ от числа молей растворенного вещества n_2 при постоянном количестве растворителя. Угол наклона касательной, проведенной к кривой при заданном значении n_2 , дает дифференциальную теплоту растворения, так как

$$\Delta \bar{H} = \lim_{\Delta n_2 \rightarrow 0} \frac{Q_p}{\Delta n_2} = \left(\frac{\delta Q}{dn_2} \right)_{p, T, n_1}. \quad (2)$$

Методика проведения опытов

Для определения интегральной теплоты растворения используется простейший калориметр, состоящий из внутреннего 3 (рис. 7) и наружного стакана 1. Сверху стаканы закрыты крышкой из материала с малой теплопроводностью. В крышке имеются два отверстия: одно для воронки, через которую засыпают навеску соли, через второе в термостат вводится термопарный датчик 4 (он позволяет находить изменение температуры в процессе растворения соли). Перемешивание жидкости в стакане 3 осуществляется магнитной мешалкой 2. Величины ЭДС датчиков регистрируются

самопишущим автоматическим потенциометром 6 и цифровым вольтметром 5. Показания последнего заносятся в таблицу первичной информации « $E = f(\tau)$ ». Используемые медь-константановые термопары обладают линейной зависимостью ЭДС от температуры, и значение коэффициента α в уравнении

$$t = t_0 + \alpha \cdot E \quad (3)$$

указывается на используемом приборе. В этом уравнении величина t_0 соответствует температуре спаев термопар, находящихся вне калориметра, а t - температура «рабочих» спаев, помещенных в раствор.

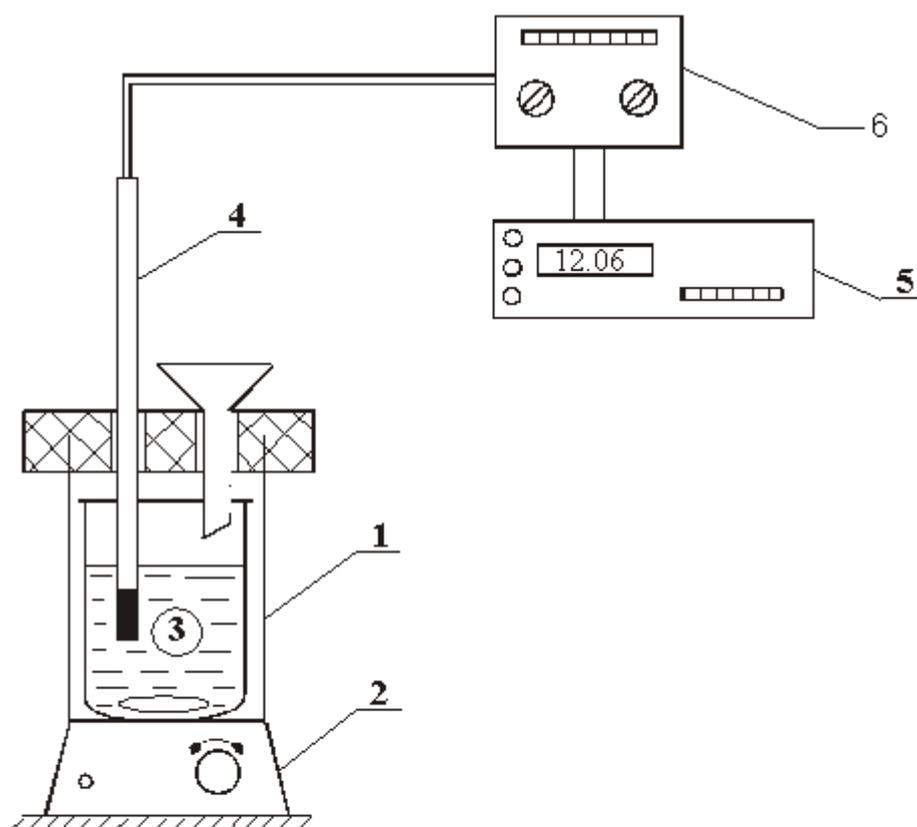


Рис. 7. Схема установки для определения теплоты растворения:
 1 - калориметр; 2 - магнитная мешалка; 3 - стеклянный стакан;
 4 - термобатарея; 5 - цифровой прибор; 6 - усилитель сигнала

Для проведения опытов необходимо приготовить навески солей в расчете на 300 мл воды при конечной концентрации соли, равной 0,20 М. Используемые соли должны быть сухими и тщательно растертыми в фарфоровой ступке. Наличие крупных кусочков соли увеличивает время растворения и приводит к дополнительным ошибкам в определении теплоты растворения.

После приготовления требуемых навесок солей во внутренний стакан наливают 300 мл дистиллированной воды, закрывают термостат крышкой, включают магнитную мешалку и фиксируют в течение 7 минут показания приборов. При использовании цифрового вольтметра 5 удобнее записывать в таблицу величины через каждую минуту. Далее, на седьмой минуте следует засыпать соль и продолжать фиксировать показания прибора. После введения соли рекомендуется 4-6 замеров сделать через 30 секунд, а остальные – через минуту, закончив замеры через 10-12 минут после засыпки соли.

Расчет интегральной теплоты растворения производят по формуле

$$\Delta H = K \cdot \Delta t \cdot \frac{M}{m}, \quad (4)$$

где K – постоянная калориметра; Δt - изменение температуры при растворении; M - молекулярный вес соли; m - навеска соли в граммах.

Постоянная калориметра характеризует количество тепла, необходимое для повышения температуры внутри калориметра на один градус. Её определяют, внося в калориметр фиксированное количество тепла (например, пропуская через электрическое сопротивление ток в течение определенного времени) и определяя одновременно повышение температуры. Численное значение постоянной дается преподавателем или определяется студентами по величине Δt растворения «стандартной» соли.

Изменение температуры Δt при растворении определяют графически. Поскольку температура раствора пропорциональна величине измеряемой ЭДС, строят график непосредственно в координатах « $E = f(\tau)$ ».

Из графика следует, что время опыта делится на три периода. В первом периоде до момента засыпки соли (τ_n) наблюдается равномерное увеличение температуры (ЭДС) за счет выделения тепла при вращении мешалки в воде. При добавлении соли в момент τ_n наблюдается интенсивное снижение температуры и по окончании растворения (τ_k) наблюдается ее монотонное увеличение.

Очевидно, что в процессе растворения раствор обменивается теплом со средой, поэтому для расчета Δt необходимо по опытным данным построить гипотетическую зависимость $E = f(\tau)$ для «мгновенного» растворения.

С этой целью определяют время конца растворения τ_k как точку, в которой зависимость « $E - \tau$ » становится линейной. По графику находят середину второго периода и восстанавливают перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения с продолжением линии равномерного изменения температуры (ЭДС) в I и III периодах. Определив таким методом

величину ΔE и зная температурный коэффициент термопары, рассчитывают понижение температуры

$$\Delta t = \alpha \cdot \Delta E. \quad (5)$$

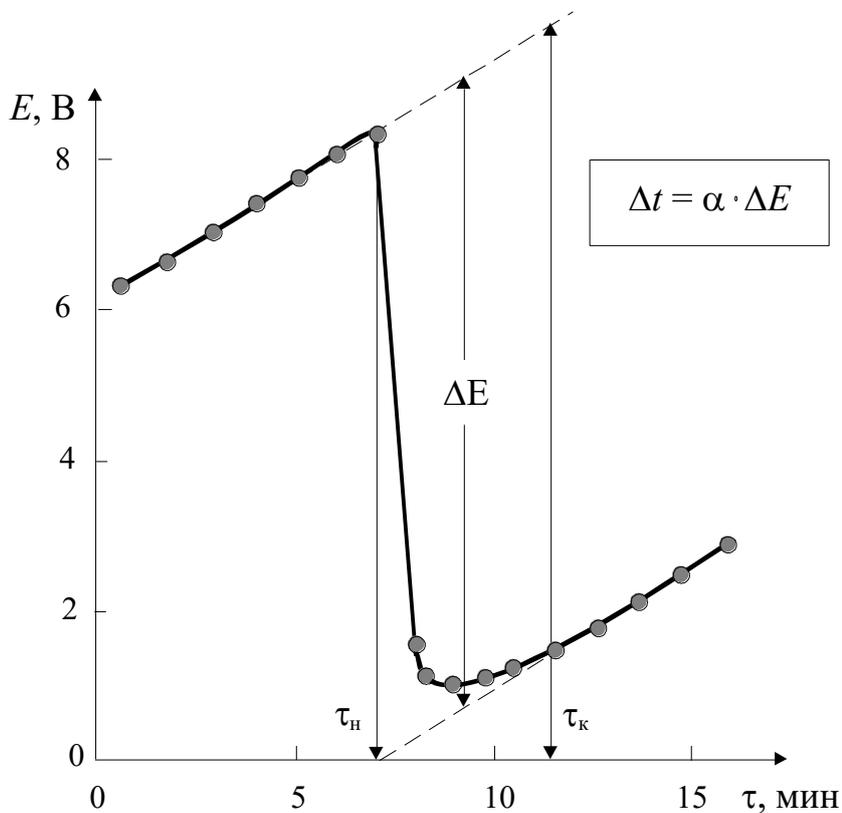


Рис. 8. К определению Δt при растворении соли

Найденные опытным путем теплоты растворения солей вносят в таблицу 3 и оценивают абсолютную и относительную погрешности их определения, сопоставляя полученные результаты с табличными данными, приведенными в прил. 3 настоящего руководства.

Таблица 3

Результаты опыта

Исследуемая соль	Теплота растворения, кДж/моль		$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} \cdot 100\%$
	Справочные данные	$\Delta H \pm \Delta(\Delta H)$	

Отчет о работе завершают выводами.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют интегральной и дифференциальной теплотами растворения?
2. Как связана прочность кристаллической решетки соли и теплота ее растворения?
3. Какое влияние оказывает природа катиона или аниона на теплоту растворения соли?
4. Известно, что при растворении двух солей с общим катионом для соли с более слабым анионом теплота растворения выше. Что можно сказать о влиянии природы аниона на соотношение теплот плавления этих солей и смешения их с водой?
5. В чем суть калориметрического определения теплоты растворения? Как определить величину Δt , необходимую для расчета теплоты?

Работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНО-МОЛЯРНЫХ ОБЪЕМОВ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОГО РАСТВОРА

В данной работе изучается зависимость парциально-молярных объемов компонентов раствора "вода - этиловый спирт" от химического состава.

Подготовка к работе требует усвоения следующих разделов теоретического курса: понятие парциально-молярного свойства компонента раствора, уравнение Гиббса-Дюгема и следствия из него, идеальные растворы и причины отклонений от свойств идеальных растворов в реальных системах.

Теоретические сведения

Любое экстенсивное свойство раствора при фиксированных температуре и давлении зависит от числа молей компонентов, составляющих раствор. Так, для бинарного раствора экстенсивное свойство z является функцией внешних параметров p, T и чисел молей n_1 и n_2 , то есть

$$z = f(p, T, n_1, n_2). \quad (1)$$

Полный дифференциал свойства может быть выражен через частные производные и приращения независимых переменных. Поэтому при постоянных p и T :

$$dz_{p,T} = \left(\frac{\partial z}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial z}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} \cdot dn_2. \quad (2)$$

Частную производную экстенсивного свойства раствора z по числу молей данного компонента при постоянных p, T и числах молей остальных компонентов называют парциально-молярным свойством компонента. То есть парциально-молярное свойство \bar{z}_i это приращение общего свойства z раствора, получающегося в результате добавления в

раствор заданного состава бесконечно малого количества растворенного вещества при $p, T = \text{const}$ и постоянном составе раствора, пересчитанное на 1 моль растворенного вещества:

$$z_i = \left(\frac{\partial z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (3)$$

Представим уравнение (2) в виде

$$dz_{p, T} = \bar{z}_1 \cdot dn_1 + \bar{z}_2 dn_2 \quad (4)$$

или для многокомпонентного раствора:

$$dz_{p, T} = \sum_{i=1}^k \bar{z}_i \cdot dn_i. \quad (5)$$

Парциально-молярные свойства компонентов раствора зависят от p, T и химического состава, причем их изменения взаимно связаны. Эта связь при $p, T = \text{const}$ устанавливается уравнением Гиббса-Дюгема

$$\sum_{i=1}^k n_i \cdot d\bar{z}_i = 0. \quad (6)$$

В случае бинарного раствора уравнение (5) может быть записано в форме

$$d\bar{z}_2 = -\frac{n_1}{n_2} \cdot d\bar{z}_1 = -\frac{N_1}{N_2} d\bar{z}_1. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что приращения свойств $d\bar{z}_1$ и $d\bar{z}_2$ противоположны по знаку, то есть, если с увеличением концентрации одного из компонентов его парциально-молярное свойство растет, то для другого оно обязательно уменьшается. Анализ уравнения (7) показывает также, что интенсивнее с составом раствора меняется свойство компонента, концентрация которого в растворе меньше.

В данной лабораторной работе исследуются парциально-молярные свойства раствора на примере определения парциально-молярных объемов компонентов бинарного раствора, то есть общее молярное свойство z – это молярный объем V_m . И применяя приведенные выше выражения для системы «вода-спирт» получим:

$$\bar{V}_{1, p, T} = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2}, \quad \bar{V}_{2, p, T} = \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \quad (8)$$

Уравнение Гибса-Дюгема для парциально-молярных объемов компонентов бинарного раствора:

$$dV_{p, T} = \bar{V}_1 \cdot dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \quad (9)$$

Поскольку любое свойство раствора складывается аддитивно из парциально-молярных свойств компонентов, то молярный объем бинарного раствора

$$V_m = x_1 \cdot \bar{V}_1 + x_2 \cdot \bar{V}_2 \quad (10)$$

В этом выражении x_1 и x_2 - мольные доли компонентов, равные отношению числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов раствора.

Часто для определения величин \bar{z}_i компонентов бинарного раствора используют графический метод, требующий знания зависимости мольного свойства z_m от мольной доли одного из компонентов.

Допустим, эта зависимость для молярного объема известна и представлена на рис. 10.

Докажем, что отрезок Оа, отсекаемый касательной АМ, проведенной к кривой $V_m = f(x_2)$ в точке М, численно равен парциально-молярному объему первого компонента в растворе состава $x_2^{(M)}$.

Из рисунка следует, что для любой выбранной мольной доли второго компонента (N_2), в том числе и для $N_2 = OE$, справедливо равенство:

$$Oa = ME - MB = V_m - x_2 \cdot \operatorname{tg} \alpha = V_m - x_2 \cdot \frac{dV_m}{dx_2}. \quad (11)$$

В бинарном растворе

$$dV_m = \bar{V}_1 \cdot dx_1 + \bar{V}_2 \cdot dx_2, \quad (12)$$

а $dx_1 = -dx_2$, т.к. $x_1 + x_2 = 1$.

Учитывая это обстоятельство и соотношение (7), запишем равенство (8) в виде:

$$\begin{aligned} Oa &= \bar{V}_1 \cdot x_1 + \bar{V}_2 \cdot x_2 - x_2 \cdot \frac{\bar{V}_1 \cdot dx_1 + \bar{V}_2 \cdot dx_2}{dx_2} = \bar{V}_1 \cdot x_1 + \bar{V}_2 \cdot x_2 + \bar{V}_1 \cdot x_2 - \bar{V}_2 \cdot x_2 = \\ &= \bar{V}_1 \cdot (x_1 + x_2) = \bar{V}_1. \end{aligned} \quad (13)$$

Таким образом, отрезок Оа, отсекаемый касательной на оси ординат при $N_2 = 0$, равен парциально-молярному объему первого компонента. Аналогично отрезок, отсекаемый этой касательной аМ на оси ординат справа, то есть при $N_2 = 1$, соответствует величине \bar{V}_2 .

Кривая $V_m = f(N_2)$ на рис. 10 проходит ниже аддитивной прямой (пунктир), характерной для идеальных растворов, где

$$V_m^{(ид)} = x_1 \cdot V_1^0 + x_2 \cdot V_2^0. \quad (14)$$

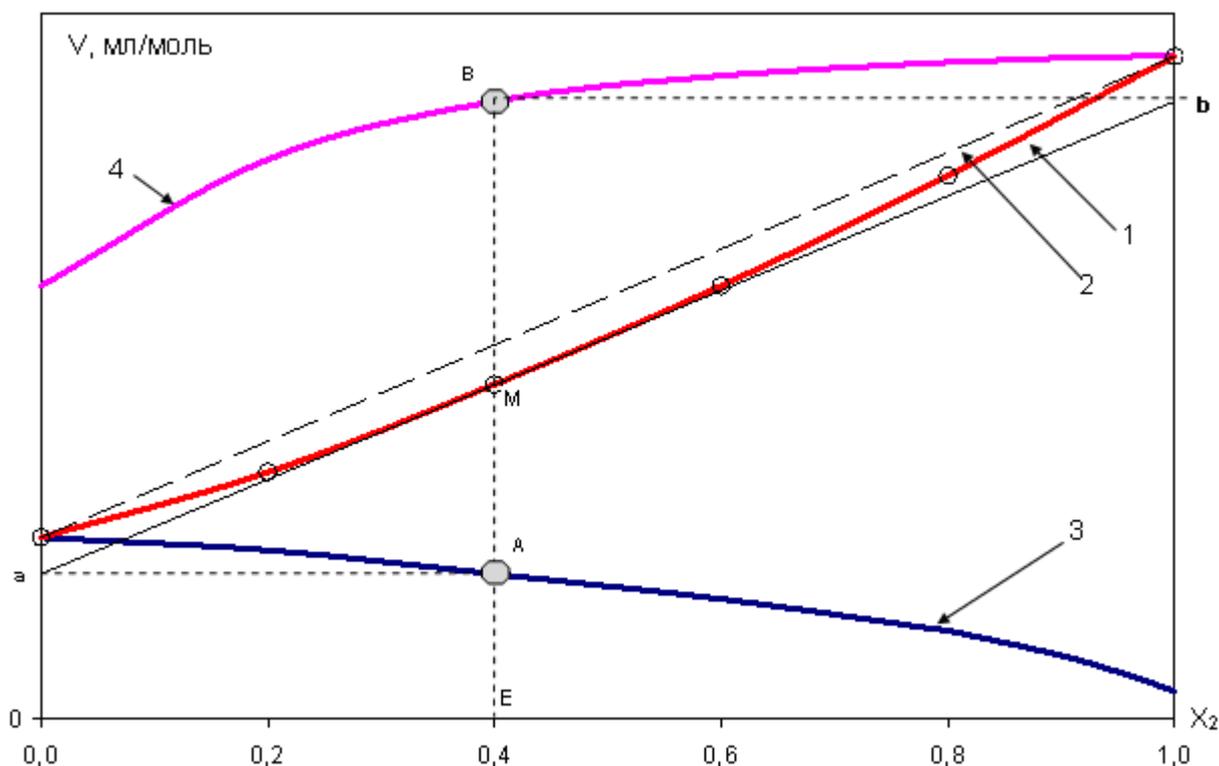


Рис. 10 – к определению парциально-молярных объемов раствора

Причиной отклонения молярного объема реального раствора от такового для идеального является различие в энергиях связи между различными частицами раствора. Если энергия связи разноименных частиц (ε_{12}) больше средней энергии связи одноименных ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$), то есть

$$|\varepsilon_{12}| > \frac{1}{2}(|\varepsilon_1| + |\varepsilon_2|), \quad (15)$$

образование раствора обычно сопровождается его уплотнением.

Подобная зависимость характерна для растворов с отрицательными отклонениями от идеальности. При значительных различиях в энергиях связи парциально-молярный объём компонента может оказаться отрицательным, что говорит об уменьшении общего объема раствора при добавлении к нему данного компонента.

Порядок выполнения работы

Молярный объем раствора можно найти из очевидного соотношения

$$V_m = \frac{M_{\text{ср}}}{\rho} = \frac{M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2}{\rho}, \quad (16)$$

в котором M_1 и M_2 - молярные массы компонентов раствора, а ρ - плотность раствора.

Если концентрация раствора выражена в массовых процентах, то мольные доли компонентов находят следующим образом:

$$x_1 = \frac{(\%1)/M_1}{(\%1)/M_1 + (\%2)/M_2}; \quad x_2 = \frac{(\%2)/M_2}{(\%1)/M_1 + (\%2)/M_2}. \quad (17)$$

Плотность раствора ρ , необходимую для расчета молярного объема V_m , можно определить методом взвешивания металлического шарика последовательно на воздухе, в чистой воде и в данном водном растворе. Для этой цели в работе используются аналитические весы, к одному из коромысел которых подвешен металлический грузик (I) объемом около 1см^3 (см. рис. 11).

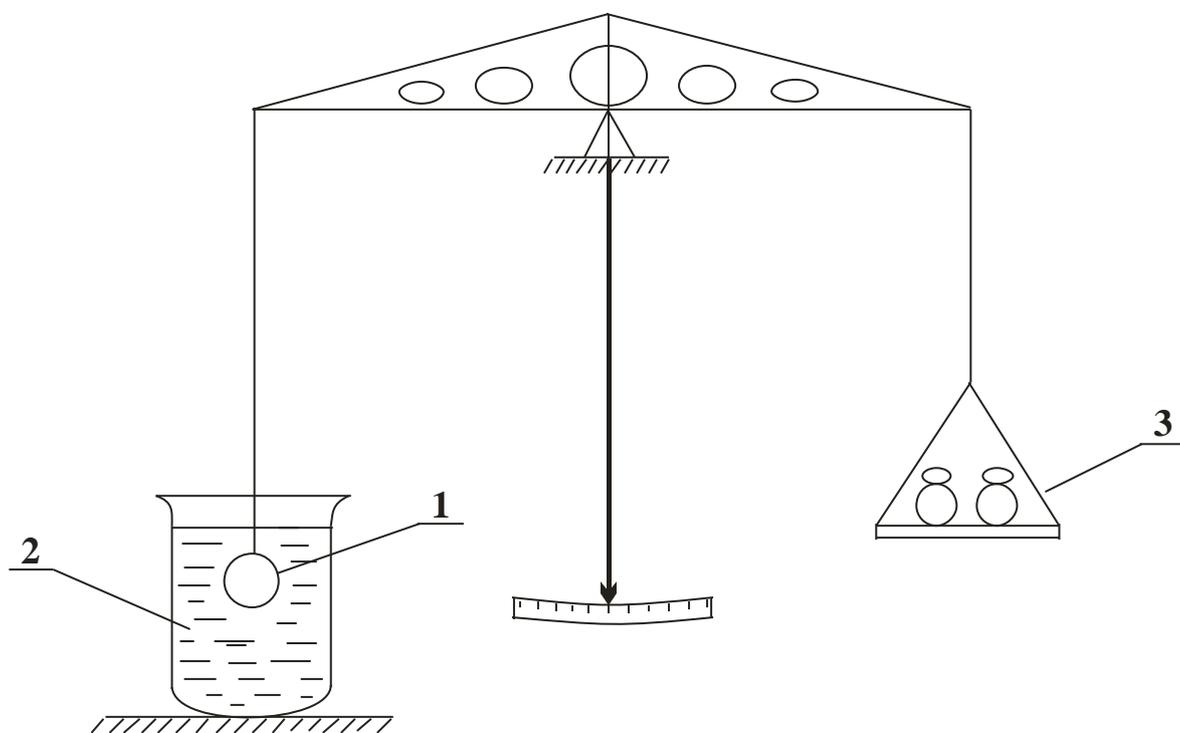


Рис. 11. Принципиальная схема установки

1 - металлический шарик; 2 - раствор; 3 - уравнивающий груз

При взвешивании, шарика объемом V и плотностью $\rho_{\text{ш}}$, находящегося в какой-либо среде (воздух, вода, раствор) плотностью $\rho_{\text{ср}}$, следует учесть выталкивающую силу Архимеда $F_{\text{арх}}$, поэтому измеряемый вес в среде ($P_{\text{ср}}$)

$$P_{\text{ср}} = \rho_{\text{ш}} \cdot V \cdot g - F_{\text{арх}} = (\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ср}}) \cdot V \cdot g. \quad (18)$$

Записывая уравнение (14) для трех сред (воздух, вода и раствор), получим систему трех уравнений с тремя неизвестными величинами ($\rho_{\text{ш}}, V, \rho$). Её решение дает следующую расчетную формулу для плотности раствора:

$$\rho = \rho_{\text{в}} + (\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{в}}) \frac{P_{\text{в}} - P}{P_{\text{в}} - P_{\text{H}_2\text{O}}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{P_{\text{в}} - P}{P_{\text{в}} - P_{\text{H}_2\text{O}}} + \rho_{\text{в}} \cdot \frac{P - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{в}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (19)$$

Поскольку плотность воздуха мала и составляет при нормальных условиях 0,0013 г/см³, а множитель, стоящий после нее в уравнении (15), значительно меньше единицы, то для практических расчетов целесообразно воспользоваться формулой

$$\rho = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{P_{\text{в}} - P}{P_{\text{в}} - P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (20)$$

Взвешивание шарика в растворе проводится три раза по схеме: колба №1, №2, №3, ... ; №1, №2, №3 ... ; №1, №2, №3 ... ; Результаты взвешивания вносят в табл. 4.

Таблица 4

Результаты взвешивания

$P, \text{г}$ \diagdown x_2	0	0,2	0,4	0,6	0,8
P_I					
P_{II}					
P_{III}					
\bar{P}					

По результатам трех взвешиваний по формуле (3.10) согласно пункту 2 на стр. 10 руководства «Термодинамика» следует найти случайную среднеквадратическую погрешность определения молярного объема (S_{V_m}), затем определить относительную погрешность измерения величин V_m . По этим данным оценить целесообразное число значащих цифр в результате и заполнить колонку $V_m = f(N_2)$ табл. 5.

Таблица 5

Результаты определения величин $V_m, \bar{V}_1, \bar{V}_2$

$V, \text{м}^3/\text{моль}$ \diagdown x_2	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
V_m						

$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$						
$\bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$						

Величину V_m чистого этилового спирта необходимо рассчитать по табличному значению плотности $\rho = 789 \text{ кг/м}^3$ ($t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Затем, построив график зависимости мольного объема раствора от состава, определить графическим методом величины \bar{V}_1 , \bar{V}_2 и заполнить окончательно табл. 6. Возможен и вариант машинного расчета величин V_m , \bar{V}_1 и \bar{V}_2 по заранее составленной программе (по усмотрению преподавателя).

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют парциально-молярной величиной \bar{z}_i любого свойства компонента в растворе; поясните физический смысл величины \bar{z}_i ?
2. Запишите уравнение Гиббса-Дюгема и поясните физический смысл входящих в него величин.
3. Каким методом в работе определяют парциально-молярный объем компонентов?
4. Выше или ниже аддитивной прямой, характерной для идеальных растворов, пойдет зависимость мольного объема раствора, если смешение чистых жидких компонентов I и 2 происходит с выделением большого количества тепла?
5. Зависимость объема раствора, содержащего 50 молей воды и n_2 молей растворенного вещества, передается уравнением:

$$V = 900 + 15n_2^2 - 5n_2^3, \text{ см}^3$$

Определите парциально-молярный объем растворенного вещества, мольный объем раствора и величину $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$, если раствор содержит один моль растворенного вещества.

6. При добавлении малых порций растворенного вещества к растворителю мольный объем раствора не изменяется. Чему равен парциально-молярный объем растворенного вещества, если $V_1^0 = 20 \text{ см}^3/\text{моль}$, а $V_2^0 = 12 \text{ см}^3/\text{моль}$?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ВОДЫ

Работа № 5

Целью работы является определение криоскопической постоянной воды по температуре начала кристаллизации разбавленных водных растворов некоторых нелетучих органических веществ (глюкоза, сахароза, мочевины и др.).

Выполнение работы требует предварительного изучения теории идеальных и разбавленных растворов, знания правила фаз Гиббса.

Теоретические сведения

Равновесная кристаллизация индивидуальных жидкостей происходит при строго фиксированной температуре (T_1), зависящей от внешнего давления. Принято называть нормальной температурой плавления (кристаллизации) вещества температуру при равновесии жидкой и твердой фаз под давлением в $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (1 атм). По правилу фаз Гиббса число степеней свободы двухфазной однокомпонентной системы при фиксированном давлении равно нулю. Это означает, что в процессе обратимой кристаллизации температура остается постоянной до тех пор, пока в системе присутствует жидкая фаза.

Растворы, как правило, кристаллизуются в некотором интервале температур. Температура, при которой из раствора выпадают первые кристаллы твердой фазы, называется температурой начала кристаллизации (T). В случае, когда из раствора при постоянном давлении выпадают кристаллы чистого растворителя, из двух переменных (температура и концентрация растворителя в жидком растворе x_1) произвольно при $p = const$ можно варьировать лишь одну, так как число степеней свободы системы равно единице:

$$c = k + 2 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1. \quad (1)$$

Для идеальных растворов температура начала кристаллизации T связана с составом раствора уравнением:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_1^0}{R} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1 \cdot T}. \quad (2)$$

В этом соотношении ΔH_1^0 и T_1 - мольная теплота и температура плавления чистого растворителя соответственно.

Разность между температурами плавления чистого растворителя и начала кристаллизации раствора называют понижением температуры кристаллизации. Согласно (1) эта величина

$$\Delta T = T_1 - T = -\frac{R}{\Delta H_1^0} \cdot T_1 \cdot T \cdot \ln x_1 \quad (3)$$

Уравнение (2) может быть применено к растворителю в бесконечно разбавленном растворе, поскольку по отношению к нему раствор является идеальным. Кроме того, это

равенство может быть упрощено. Действительно, в разбавленном растворе молярная доля растворенного вещества «2» $N_2 \ll 1$, поэтому

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \cong -x_2; \quad T_1^0 \cdot T \cong (T_1^0)^2. \quad (4)$$

В разбавленных растворах химический состав удобнее характеризовать величиной моляльности m , т.е. числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Если раствор приготовлен из g_1 граммов растворителя с молярной массой M_1 и g_2 граммов растворенного вещества с молярной массой M_2 , то число молей компонента 2, приходящихся на 1 грамм растворителя, составит $g_2/M_2 \cdot g_1$ молей. Моляльность такого раствора определяется равенством:

$$m = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}. \quad (5)$$

Выразим молярную долю компонента 2 через моляльность раствора. Так как в рассматриваемом растворе $n_2 \ll n_1$, то

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot g_1} = m \cdot \frac{M_1}{1000}. \quad (6)$$

Таким образом, с учетом (4) и (6) уравнение (3) принимает вид:

$$\Delta T = \frac{R \cdot T_1^2 \cdot M_1}{\Delta H_1 \cdot 1000} \cdot m = K \cdot m. \quad (7)$$

Величину

$$K = \frac{R \cdot T_1^2 \cdot M_1}{\Delta H_1 \cdot 1000} \quad (8)$$

называют криоскопической постоянной растворителя, она зависит лишь от его природы и не зависит от концентрации и природы растворенного вещества. Согласно (7) понижение температуры кристаллизации разбавленного раствора прямо пропорционально числу растворенных частиц в 1000 г растворителя. Поэтому величина ΔT при заданной моляльности раствора будет зависеть и от степени диссоциации растворенного вещества.

Порядок выполнения работы

Понижение температуры кристаллизации раствора определяют с помощью установки, схема которой приведена на рис. 12. Пробирку 1 с исследуемым раствором необходимо поместить в холодильник 2 и ввести в раствор «рабочий» конец термобатареи 3. Термобатарея представляет собой несколько последовательно включенных дифференциальных термопар (более 10 штук), которые многократно усиливают сигнал, получаемый от исследуемой системы.

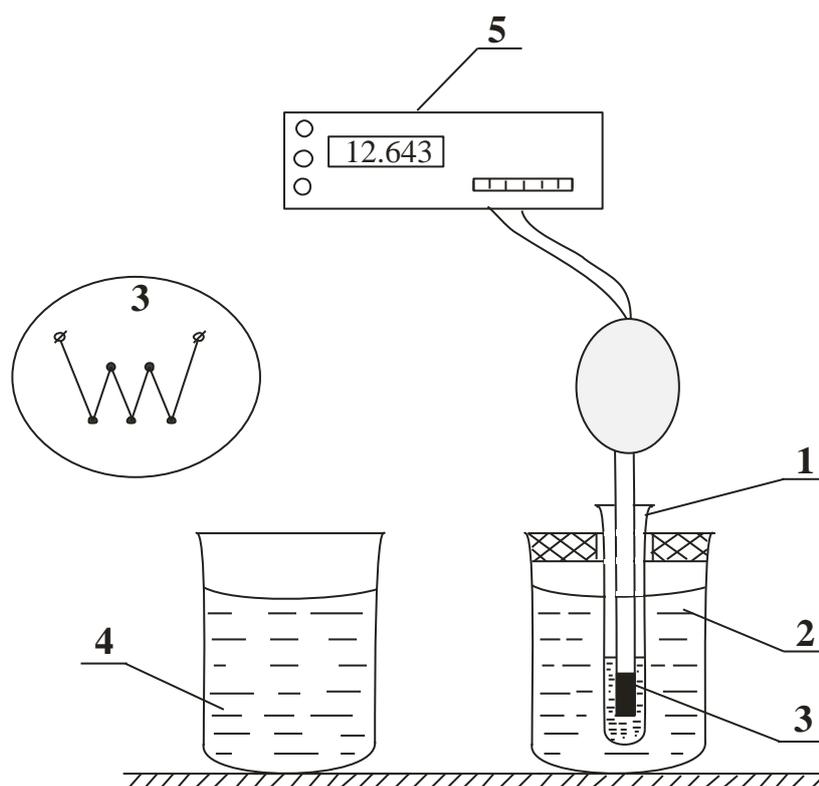


Рис. 12. Принципиальная схема установки:
 1 - пробирка с изучаемым раствором; 2 - холодильник; 3 - термобатарея;
 4 - стакан с горячей водой; 5 - цифровой вольтметр

Другой его конец находится при комнатной температуре. В этом случае электрический сигнал с термобатареи характеризует температуру охлаждения раствора от времени. Типичный вид кривой охлаждения приведен на рис. 13.

Температурой начала кристаллизации раствора следует считать наивысшую температуру $t_{нк}$ (рис. 13), полученную после переохлаждения. Для ее точного определения следует внимательно следить за показаниями цифрового вольтметра 5. В области переохлаждения из раствора начинают выпадать кристаллы. Этот процесс сопровождается выделением тепла, а следовательно, повышением температуры до значения температуры начала кристаллизации (точка $t_{нк}$ на рис.13, кривая б). Таким образом, показания вольтметра сначала уменьшаются, (по абсолютному значению увеличиваются, так как измерение проходит в области температур пониженных относительно комнатной), затем увеличиваются до температуры начала кристаллизации, после чего снова уменьшаются – кривая б на рис. 13. Температуру кристаллизации растворителя определяют не менее трех раз. Для нагрева исследуемого раствора до исходной температуры используют стакан с горячей водой 4. Результаты измерений заносят в табл. 6.

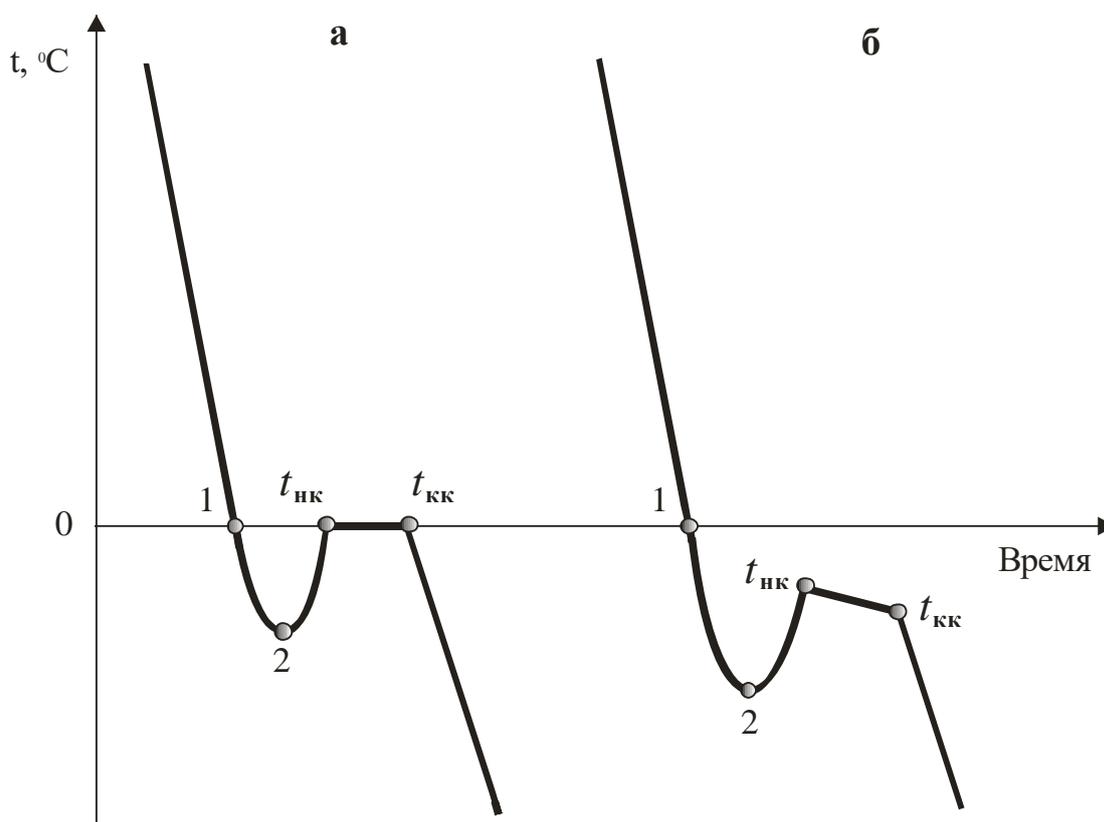


Рис. 13. Кривые охлаждения в системе вода -NaCl : а - растворителя;б - раствора
1-2 переохлаждение раствора; тнк -температура начала кристаллизации
раствора; ткк - температура окончания кристаллизации.

Таблица 6

Экспериментальные данные

№ опыта	Концентрация растворенного вещества, мас. %	Молярная концентрация раствора (m_i), моль/кг	Температура кристаллизации растворителя \bar{T}_i , К				Понижение температуры кристаллизации $(\Delta T)_i = \bar{T}_{H_2O} - \bar{T}_i, K$
			1	2	3	среднее $\bar{\bar{T}}_i$	
1							
2							
...							
n							

Понижение температуры замерзания находят как разницу между температурой кристаллизации чистого растворителя (\bar{T}_{H_2O}) и температурой кристаллизации растворителя из раствора (\bar{T}_i).

По данным табл. 7 строят график зависимости понижения температуры кристаллизации растворителя от молярной концентрации раствора. Угловой

коэффициент полученной прямой определяет опытное значение криоскопической постоянной ($K_{\text{оп}}$). Его можно рассчитать по формуле

$$K_{\text{оп}} = \frac{\sum_{i=1}^n [(\Delta T)_i \cdot m_i]}{\sum_{i=1}^n m_i^2}, \quad (9)$$

где $(\Delta T)_i$ и m_i - значения понижения температуры кристаллизации растворителя и моляльность раствора в i -м опыте соответственно.

Данная формула получена методом наименьших квадратов из условия: сумма квадратов отклонений экспериментальных точек от прямой, проходящей через начало координат и имеющей угловой коэффициент, равный $K_{\text{оп}}$, должна быть минимальной. Для расчета $K_{\text{оп}}$ следует заполнить табл. 7.

Таблица 7

К расчету опытного значения криоскопической постоянной

№ опыта	$(\Delta T)_i$, К	m_i , МОЛЬ/КГ	m_i^2 , МОЛЬ ² /КГ ²	$(\Delta T)_i \cdot m_i$, МОЛЬ·К/КГ	$[(\Delta T)_i - K_{\text{оп}} \cdot m_i]^2$, К ²
1					
2					
...					
n					

Случайную погрешность величины $K_{\text{оп}}$, найденной методом наименьших квадратов, рассчитывают по формуле

$$S_{K_{\text{оп}}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(\Delta T)_i - K_{\text{оп}} \cdot m_i]^2}{(n-2) \cdot \sum_{i=1}^n m_i^2}} \quad (10)$$

Опытное значение криоскопической постоянной сравнивают с рассчитанным по уравнению (8). Если разница между $K_{\text{оп}}$ и $K_{\text{теор}}$ не превосходит $2S_{K_{\text{оп}}}$, то можно пренебречь систематической погрешностью. В противном случае следует оценить систематическую погрешность δ :

$$\delta = K_{\text{теор}} - K_{\text{оп}} \quad (11)$$

и по формуле (3.6), приведенной в первой части «Руководства», определить суммарную погрешность Σ .

Затем требуется оценить целесообразное число значащих цифр в записи результатов измерений и представить результат с указанием погрешности.

Контрольные вопросы

1. Чему равно число степеней свободы при равновесии жидкого раствора с чистым твердым растворителем?
2. Чем определяется величина изменения температуры кристаллизации ΔT ?
3. Для каких растворов наблюдается линейная связь понижения температуры кристаллизации с моляльностью?
4. Каким образом природа растворенного вещества может повлиять на величину изменения температуры кристаллизации?
5. Как измерить температуру кристаллизации в данной работе?
6. От каких факторов зависит криоскопическая постоянная; от каких факторов криоскопическая постоянная не зависит?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ЗАВИСИМОСТИ ЕЁ СКОРОСТИ ОТ РАБОТА № 6 КОНЦЕНТРАЦИИ

Химическая реакция называется *гомогенной*, если участвующие в ней вещества находятся в одной фазе.

Очевидно, что реакция в этом случае протекает в объеме фазы. Под *скоростью реакции* понимают изменение количества реагента в единицу времени ($v = \pm \frac{dn}{dt} \frac{1}{V}$) в единице объема. Если взаимодействие происходит без изменения последнего, то скорость можно определить как изменение концентрации реагента в единицу времени

$$v = \pm \frac{dC_i}{dt}, \text{ моль/м}^3\text{с} \quad (1)$$

При этом можно определять скорость по любому компоненту, поскольку скорости их образования или расходования связаны между собой стехиометрическими коэффициентами. Например, для реакции, представленной в общем виде,



где A , B – исходные вещества; C – продукт реакции; a , b , c – стехиометрические коэффициенты, справедливо соотношение

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} \quad (3)$$

В общем случае, прямая реакции сопровождается обратным процессом ($cC \rightarrow aA + bB$), поэтому суммарная скорость процесса равна разности скоростей прямой и обратной реакции

$$v = v_{\text{прямой}} - v_{\text{обратной}} \quad (4)$$

Если скорость прямой реакции много больше скорости обратной, то последней пренебрегают, а реакция в этом случае называется *кинетически необратимой*.

Для необратимой реакции частота встреч частиц – реагентов в объеме, приводящая к их взаимодействию, зависит от концентрации реагирующих частиц.

В соответствии с этим скорость реакции (2) выражается уравнением

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (5)$$

где k – константа скорости реакции.

Из уравнения (5) следует, что $v = k$ при $C_A = C_B = 1$. Иначе говоря, константа скорости реакции представляет собой скорость реакции при единичных концентрациях реагентов.

Показатели степени при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении (16) называются *порядком реакции* по реагентам A и B . Сумма показателей степеней $a + b$ представляет собой общий порядок реакции. Если $a + b = 1$, то говорят, что реакция имеет первый порядок, если $a + b = 2$ – второй и т.д. В экспериментах не удавалось наблюдать порядок реакции выше трех. В зависимости от сложности, реакции могут иметь дробный порядок.

Наименьшее число частиц, принимающих участие в одном элементарном химическом акте, определяет собой *молекулярность* реакции. Молекулярность всегда – целое число. Существуют моно-, би-, и тримолекулярные реакции. Одновременное столкновение большего числа частиц экспериментально не наблюдалось.

Конечные продукты могут получаться за один или несколько последовательных или параллельных элементарных актов, идущих с разными скоростями. Если реакция протекает в одну стадию, то ее порядок совпадает с молекулярностью. Если стадий несколько, то скорость процесса определяется скоростью лимитирующей стадии, а порядок реакции может отличаться от ее молекулярности. Заранее предсказать значение порядка сложно, не имея данных о механизме реакции и не зная кинетических характеристик всех этапов. В свою очередь, определение порядка реакции позволяет выяснить зависимости скорости реакции от концентрации реагентов и помогает раскрыть механизм процесса.

В данной работе порядок реакции определяют по зависимости периода полураспада (полупревращения) от начальной концентрации реагента. Периодом полураспада ($\tau_{1/2}$) называется время, за которое исходная концентрация реагента уменьшается вдвое.

Период полураспада зависит от исходной концентрации реагента. Для реакции, имеющей порядок n , справедливо кинетическое уравнение (6), поскольку в исходном состоянии концентрации веществ были взяты в стехиометрическом соотношении

$$v = -\frac{dC_i}{d\tau} = kC_i^n \quad (6)$$

Разделим переменные в выражении (6) и проинтегрируем в следующих пределах

$$\int_{C_0}^{C_0/2} \frac{dC_i}{C_i^n} = -k \int_0^{\tau_{1/2}} d\tau \quad (7)$$

В общем виде интегрирование уравнения (7) при $n \neq 1$ дает выражение

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (8)$$

Проведя определение периода полураспада $\tau_{1/2}$ при различных начальных концентрациях реагента C_0 , порядок реакции можно рассчитать по уравнению

$$n = \frac{\ln\tau'_{1/2} - \ln\tau''_{1/2}}{\ln C''_0 - \ln C'_0} + 1 \quad (9)$$

или определить из графика (рис.14).

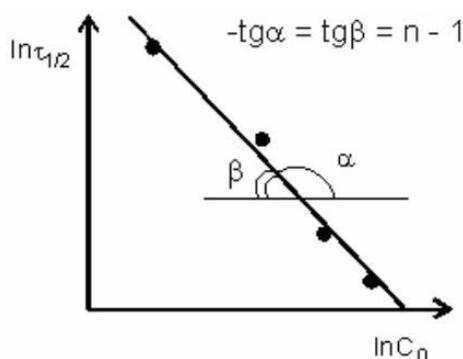


Рис.14. Зависимость периода полураспада от начальной концентрации реагента

При постоянной концентрации реагентов скорость реакции можно изменить введением в систему определенных веществ.

Явление изменения скорости химической реакции под влиянием определенных веществ называется *катализом*, а сами вещества – *катализаторами*.

В работе изучаются кинетические закономерности гомогенного катализа. В этом случае взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе.

Априори известно, что реальные процессы многостадийны и механизм их протекания достаточно сложен. Рассмотрим простейший случай, т.е. допустим, что до введения катализатора медленная гомогенная реакция (2), идущая в одну стадию, после его добавления протекает в две быстрые стадии



На первой стадии (10) катализатор (K) активно вступает в химическую реакцию с исходным веществом, образуя неустойчивое промежуточное соединение (AK), последующее превращение (11) приводит к образованию необходимых продуктов реакции и регенерации катализатора. Таким образом, после распада комплекса катализатор остается неизменным как по химическому составу, так и по количеству. Участие катализатора в комплексе может существенно уменьшить энергетические затраты на его образование. В соответствии с этим может существенно измениться скорость реакции.

Порядок выполнения работы

В работе исследуется реакция между персульфатом аммония и йодистым калием



Порядок данной реакции определяется по зависимости периода полураспада от начальной концентрации реагента. Период полураспада фиксируется по изменению окраски раствора, которое вызывает находящийся в растворе крахмал, являющийся индикатором на свободный йод.

Чтобы изменение окраски происходило через $\tau = \tau_{1/2}$ после начала реакции (12), ровно половина выделяющегося йода связывается с помощью добавляемого в пробирку строго определенного количества тиосульфата натрия



Для опытов готовятся растворы заданной концентрации (0,2 М; М – молярность, моль/л) (табл. 8). К раствору крахмала, находящемуся в пробирке, добавляют V_1 мл раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, V_2 мл раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, V_3 мл дистиллированной воды. В отдельную пробирку наливают V_4 мл раствора KJ . Для осуществления реакции (12) раствор йодистого калия быстро вливают в первую пробирку и включают секундомер. По времени изменения окраски раствора во всем объеме фиксируют период полураспада.

Найденные значения периода полураспада записывают в табл. 8 и вычисляют порядок реакции для четырех пар концентраций 0,05 и 0,04; 0,04 и 0,03; 0,03 и 0,02; 0,05 и 0,02. Рассчитывают среднее значение порядка реакции.

Таблица 8

Состав исследуемых растворов

Исходная концентрация $C_0 = 0,5C_{KJ}$ $=C(NH_4)_2S_2O_8$, моль/л	1-ая пробирка				2-ая пробирка	$(\tau_{1/2}),c$
	Крахмал, число капель	$(NH_4)_2S_2O_8$ $V_1,мл$	$Na_2S_2O_3$ $V_2,мл$	$H_2O_{дист}$ $V_3, мл$	KJ $V_4, мл$	
0,05	7-10	5	5	0	10	
0,04	7-10	4	4	4	8	
0,03	7-10	3	3	8	6	
0,02	7-10	2	2	12	4	

Затем переходят к изучению влияния концентрации катализатора на скорость реакции. В качестве катализатора используют раствор $CuSO_4$. Для опытов, порядок проведения которых аналогичен предыдущим, выбирают раствор с определенной исходной концентрацией реагентов (например, $C_0 = 0,03$ моль/л). Смешивание веществ проводят в соответствии с табл.9.

Таблица 9

Состав исследуемых растворов с катализатором

Исходная концентрация $C_0 = 0,5C_{KJ}$ $=C(NH_4)_2S_2O_8$, моль/л	1-ая пробирка					2-ая пробирка	$(\tau_{1/2}),c$
	Крахмал, число капель	$(NH_4)_2S_2O_8$ $V_1,мл$	$Na_2S_2O_3$ $V_2,мл$	H_2O $V_3, мл$	$CuSO_4$ $V_4, мл$	KJ $V_5, мл$	
0,03	7-10	3	3	8	0,1	6	
0,03	7-10	3	3	8	0,2	6	
0,03	7-10	3	3	8	0,3	6	

Принимая во внимание, что порядок реакции с участием катализатора в данном случае не изменяется, находят величину константы скорости по уравнению (19) для трех опытов с катализатором и одного опыта без катализатора при той же исходной концентрации реагентов (0,03 моль/л). По результатам опытов строится график зависимости скорости реакции, рассчитываемой по уравнению (17), от концентрации катализатора в растворе, равной

$$C_{CuSO_4} = C_{CuSO_4}^0 \frac{V}{\sum_{i=1}^N V_i} \quad (14)$$

где $C_{CuSO_4}^0$ – исходная концентрация катализатора (0,01 М);

V – объем катализатора $CuSO_4$ (0,1; 0,2 и 0,3 мл);

V_i – объемы растворов реагентов ($(NH_4)_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_3$, H_2O , $CuSO_4$ и KJ), мл.

В выводах необходимо отразить следующее:

1. Способ определения и величину порядка реакции.
2. Результат сравнения порядка с молекулярностью. Допустимо ли считать реакцию простой?
3. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.

Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью гомогенной химической реакции?
2. Что называется порядком химической реакции? Чем порядок отличается от молекулярности?
3. Получите уравнения зависимости концентрации от времени для реакций разных порядков.
4. Получите уравнения для связи периода полураспада с исходной концентрацией в реакциях разного порядка.
5. Что такое катализ? Какими особенностями он обладает?

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ

Работа № 7 ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Известно, что при взаимодействии углерода с кислородом образуются монооксид и диоксид углерода



Эти реакции происходят на границе раздела твердой и газообразной фаз и, следовательно, являются гетерогенными. Для них характерна многостадийность процесса горения, из которого можно выделить несколько последовательных этапов:

- 1) диффузия кислорода из атмосферы к границе раздела фаз;
- 2) адсорбционно-химическое взаимодействие;

3) удаление продуктов из зоны реакции.

Таким образом, процесс включает в себя две категории стадий: диффузионную (1-й и 3-й этапы), адсорбционно-химическую (2-й этап). Скорость наиболее затрудненной из них определяет скорость суммарной реакции.

При невысоких температурах лишь незначительное количество молекул кислорода из числа достигающих поверхности графита вступают с ним в реакцию, так как для этого они должны обладать энергией, большей или равной энергии активации. В этом случае скорость химического взаимодействия мала и выравнивание концентраций газов у поверхности угля и в объеме газовой фазы успевает завершиться, не задерживая процесса горения. Другими словами, константа скорости диффузии $k_{\text{диф}} = \frac{D}{\delta}$ в выражении для скорости гетерогенной реакции

$$v = \frac{P_{O_2}}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{K}} \quad (3)$$

окажется большей по сравнению с константой адсорбционно-химического взаимодействия k . Скорость процесса в этих условиях меняется с температурой по экспоненциальному закону

$$v = v_{\text{хим.реакции}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

где E – энергия активации (минимальное значение кинетической энергии, с которой частицы движутся друг к другу, необходимое для того, чтобы встреча была эффективной (рассчитывается для одного моля элементарных актов)); A – сложная функция, зависящая от состава газовой фазы, величины и характера поверхности графита, наличия в нем примесей и т.п.

При невысоких температурах процесс протекает в кинетическом режиме, т.е. лимитирующим является этап (2).

Напротив, при высоких температурах химическая реакция протекает с меньшими затруднениями. Значительная часть молекул окислителя обладает необходимым избытком энергии и, достигая поверхности графита, вступает с ним в реакцию. Это приводит к обеднению близлежащего слоя газа молекулами кислорода и обогащению его продуктами реакции. Поскольку скорость химического взаимодействия растет с температурой по экспоненциальному закону (4), а скорость диффузии газов пропорциональна лишь T^n ($n \approx 1,7$), то при достаточно высоких температурах скорость всего процесса начнет определяться скоростью диффузии, т.е.

$$v = v_{\text{диф}} = D\omega \frac{C - C_{\omega}}{\delta} = BT^{1.7} \frac{\omega}{\delta} \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии, ω – площадь поверхности, C и C_ω – концентрации окислителя в объеме газовой фазы и на поверхности графита.

Для промежуточных температур такое выявление режима процесса горения затруднено, т.к. кинетическая или диффузионная стадии протекают с соизмеримыми торможениями; этот режим называется смешанным, и скорость реакции определяется в соответствии с уравнением (3).

Выявление режима гетерогенной реакции имеет практическое значение. Так, определив режим реакции, можно из общих соображений указать способы увеличения (или, если это необходимо, уменьшения) ее скорости. Так, например, общий путь повышения скорости реакции – увеличение температуры. Но в кинетическом режиме этот путь эффективнее, чем в диффузионном, поскольку скорость реакции меняется в первом случае по экспоненциальному закону (4), а во втором – по закону, близкому к квадратичному (5).

Введение катализатора, увеличивающего скорость собственного химического акта, приведет к росту скорости реакции, протекающей в кинетическом режиме. Эффективное перемешивание газовой фазы с целью воздействия на диффузионные этапы 1 и 3 увеличивает скорость реакции, протекающей в диффузионном режиме, и не повлияет на скорость реакции, где затрудненными являются адсорбционно-химические стадии.

Порядок выполнения работы

Скорость реакции определяется по убыли массы графитового образца. Для непрерывной регистрации изменения массы образца со временем применяется механоэлектрический преобразователь (МЭП) (рис. 15). Прибор позволяет преобразовать изменение массы образца в электрический сигнал.

Для проведения опыта необходимо осторожно поместить графитовый образец в разогретую до температуры 350–450°C печь. Включить тумблер «прибор» на потенциометре, переключатель входного сигнала, поступающего на потенциометр, поставить в положение «масса» и уравновесить массу графитовой пластинки при помощи ручки «установка нуля».

Поскольку в ходе реакции начальная масса графита уменьшается с течением времени, то нулевая точка отсчета выбирается в правой части диаграммной ленты потенциометра. Перемещение диаграммной ленты достигается включением тумблера «диаграмма» и осуществляется с постоянной скоростью. После проведения опыта на диаграмме имеются две зависимости (рис. 16) – «изменение температуры – время» и «убыль массы – время».

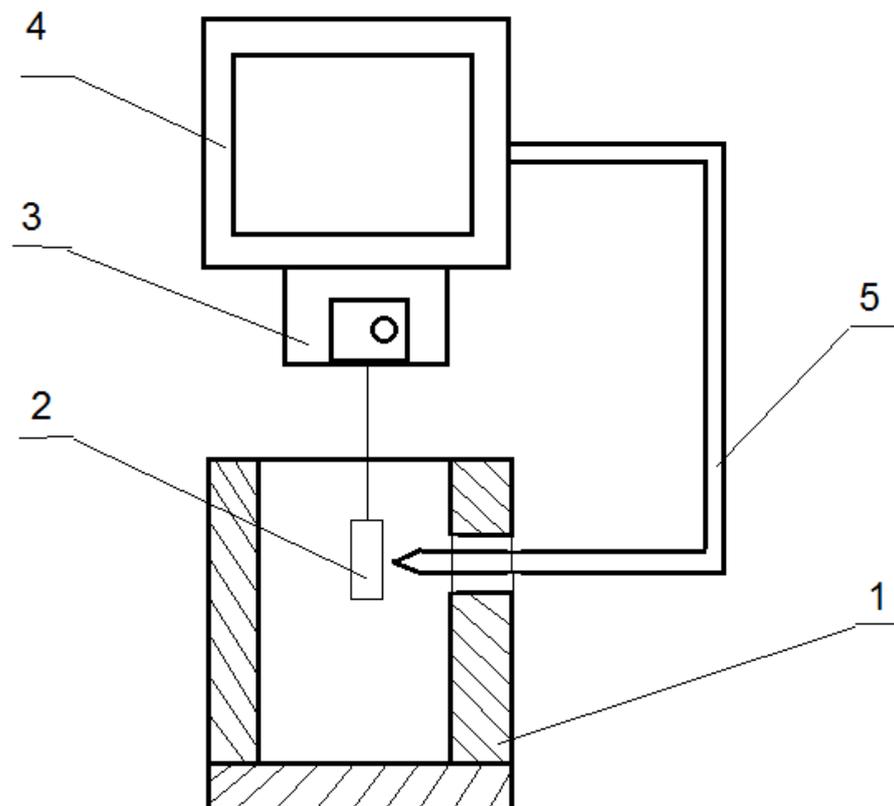


Рис. 15. Схема установки: 1 – печь электрического сопротивления; 2 – образец графита; 3 – механоэлектрический преобразователь; 4 – самопишущий потенциометр; 5 – термопара

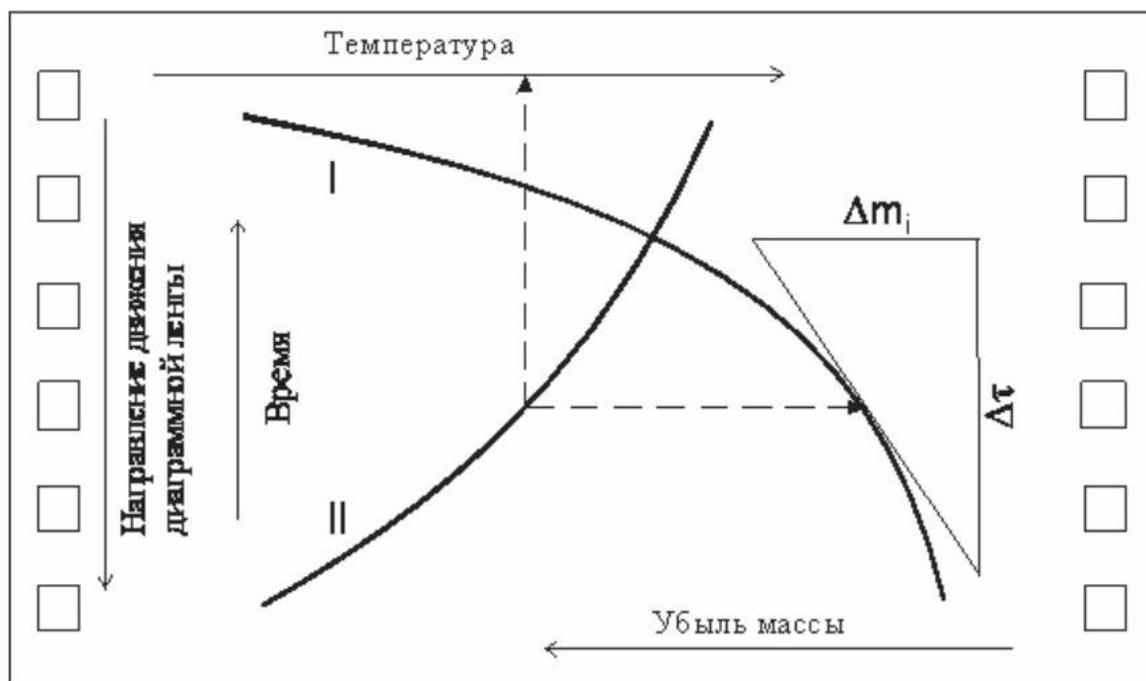


Рис. 16. Изменение массы (I) и температуры (II) со временем

По диаграммной ленте графическим дифференцированием зависимости «убыль массы – время» определяют скорость процесса $v = \frac{\partial m}{\partial \tau}$ при нескольких температурах. Результаты заносят в табл. 10 и строят график зависимости $\ln v - 1/T$.

Таблица 10

Результаты опыта

№п/п	t, °C	T, K	$10^3/T, K^{-1}$	v, мг/с	$\ln v$

Согласно уравнению (4) для кинетического режима реакции, справедлива линейная зависимость в координатах $\ln v - 1/T$. Действительно, логарифмируя уравнение (4), получим

$$\ln v_{\text{хим}} = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

Считая, что $y \equiv \ln v_{\text{хим}}$, $a \equiv \ln A$, $b \equiv -E/R$, $x \equiv 1/T$, уравнение (6) можно записать в виде прямолинейной функции $y = a + bx$. Тогда энергию активации E находят по тангенсу угла α наклона прямой в координатах:

$\ln v - 1/T$, как $E = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$ ($E > 0, \operatorname{tg} \alpha < 0$).

Из графика также определяют интервал температур, в котором реакция протекает в кинетическом режиме.

В выводах необходимо отразить следующее:

1. Зависимость скорости процесса от температуры.
2. Влияние повышения температуры на режим процесса.
3. Определение температурных интервалов, в пределах которых процесс протекает в диффузионном и кинетическом режимах.
4. Способ определения и величину энергии активации химической реакции.

Контрольные вопросы:

1. Из каких этапов состоит процесс горения углерода в атмосфере воздуха?
2. Как влияет температура на скорость процесса, идущего в различных режимах?
3. Каким образом процесс горения можно переводить из одного режима в другой?
4. Как можно увеличить скорость реакции, протекающей в кинетическом (диффузионном) режиме?

В данной работе определяют адгезию фаз и угол смачивания твердой поверхности оксидным расплавом в зависимости от их природы.

Теоретические сведения

Ряд металлургических процессов: флотация при обогащении руд, удаление неметаллических включений из жидкой стали, нанесение защитных покрытий, устранение пригара на отливках зависит от поверхностных явлений на границе контактирующих фаз. Поверхностные свойства в этом случае определяют ряд важных характеристик: работу адгезии и когезии, смачиваемость.

Адгезия фаз W_A есть работа их обратимого изотермического разделения, отнесенная к единице межфазной поверхности. Адгезию можно рассчитать, если известны межфазное натяжение σ_{12} (рис. 17 состояние А) и поверхностные натяжения контактирующих фаз σ_1 , σ_2 (рис. 17 состояние Б).

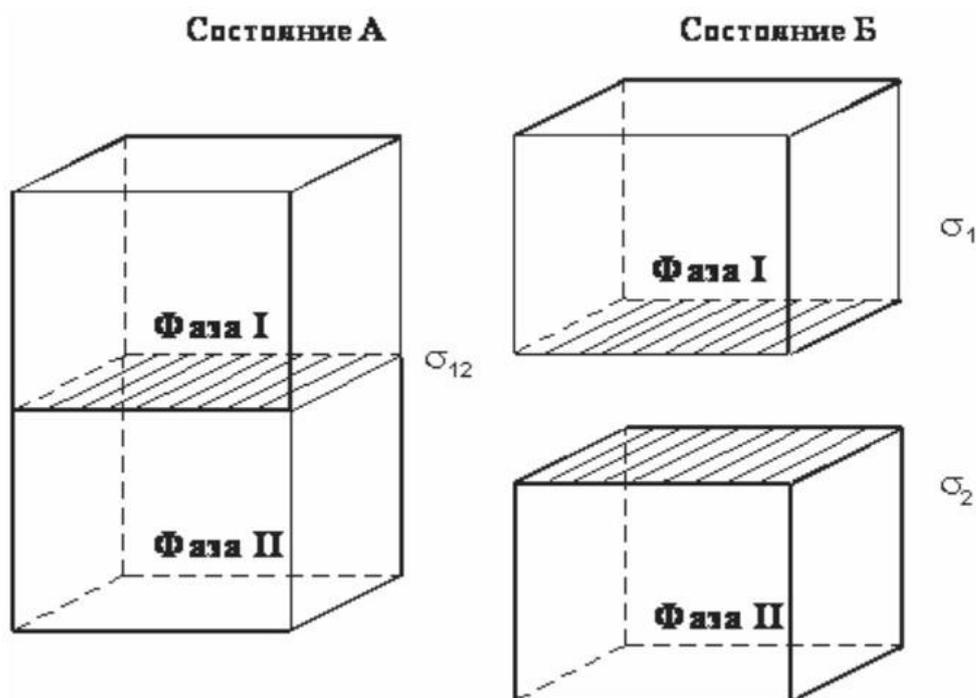


Рис. 17. К определению работы адгезии фаз

$$W_A = \sigma_2 + \sigma_1 - \sigma_{12} \quad (1)$$

Когда одна из фаз является твердой, например I, то экспериментальное определение ее поверхностного натяжения на границе с газом σ_1 и межфазного с

расплавом σ_{12} затруднено, поэтому при расчетах исключают в уравнении (1) разность $(\sigma_1 - \sigma_{12})$, используя дополнительные данные о смачивании твердых поверхностей расплавами.

Смачивание характеризуют величиной равновесного угла Θ , который образует капля с твердой поверхностью (см. рис. 18).

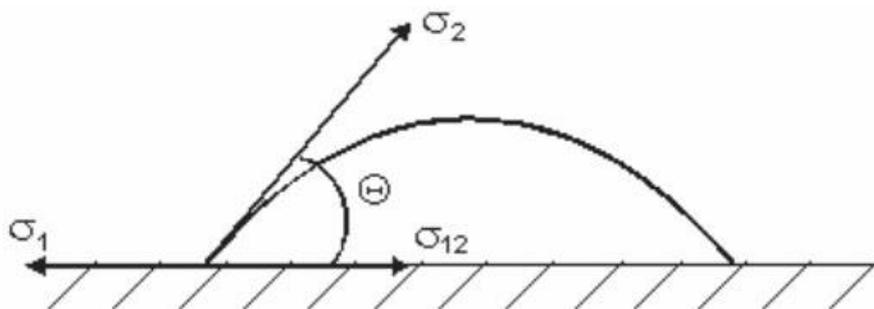


Рис. 18. Схема действия поверхностных сил на границе раздела жидкой, твердой и газообразной фаз

Этот угол, называемый углом смачивания, связан с поверхностными σ_1 , σ_2 и межфазным σ_{12} натяжениями соотношением:

$$\cos\theta \approx \frac{\sigma_1 - \sigma_{12}}{\sigma_2} \quad (2)$$

Угол смачивания – это равновесный угол, лучи которого исходят из точки периметра смачивания, один направлен по касательной к поверхности капли и совпадает с направлением вектора σ_2 , а второй – по границе раздела фаз и совпадает с направлением вектора σ_{12} .

После замены разности $(\sigma_1 - \sigma_{12})$ – в уравнении (2) получим выражение для расчета

$$W_A = \sigma_2 (1 + \cos\theta) \quad (3)$$

работы адгезии фаз, если известно поверхностное натяжение жидкости работы σ_2 и угол смачивания ею твердого тела.

Из уравнения (3) следует, что в том случае, когда жидкость полностью не смачивает твердое тело ($\Theta = 180^\circ$), величина работы адгезии равна $W_A = 0$. Напротив, при полном смачивании ($\Theta = 0^\circ$) работа адгезии фаз максимальна и равна удвоенному значению поверхностного натяжения жидкости, $W_A = 2\sigma$, т.е. ее когезии $W_A = W_K$ – работе обратимого изотермического разделения однородной фазы единичной площади сечения.

При анализе металлургических процессов адгезию рассматривают как физико-химическую характеристику прочности сцепления фаз, а когезию – прочности фазы.

Характеристики смачивания можно регулировать, изменяя состав расплава. Дело в том, что межфазное натяжение σ_{12} в зависимости от природы вводимого компонента может изменяться в значительно более широких пределах, чем σ_1 , σ_2 и, поэтому, оно может, в основном, определять изменение угла смачивания и адгезии фаз. Введение в

оксидный расплав поверхностно-активных веществ (FeO , B_2O_3 , Cr_2O_3) снизит σ_{12} , что приведет к росту $\cos \Theta$ (см. формулу 2), а сам угол смачивания уменьшится, адгезия возрастет.

Величина угла смачивания также зависит от природы химической связи в контактирующих фазах. В системах с металлическим характером связей (металлические расплавы на металлах) или ионным (оксидные расплавы на оксидах) смачивание хорошее.

Если расплавленный оксид контактирует с веществами, имеющими ковалентные связи (алмаз, графит), то угол смачивания возрастает, а адгезия фаз оказывается на порядок меньше, чем в предыдущих системах.

Для расчета адгезии фаз по уравнению (3) в работе экспериментально определяют поверхностное натяжение σ_2 и угол смачивания Θ . Для этого используют метод лежащей капли, который одновременно позволяет найти плотность, поверхностное натяжение жидкости и угол смачивания ею твердой поверхности.

Действительно, определив размеры изображения капли (рис. 19) и вычислив истинные ее размеры с учетом коэффициента увеличения, можно найти ее объем по формуле усеченного эллипсоида вращения

$$V = \pi L^2 \left(H + h - \frac{H^3 + h^3}{3h^2} \right) \quad (4)$$

а затем, зная массу, определить плотность жидкости

$$\rho = m/V \quad (5)$$

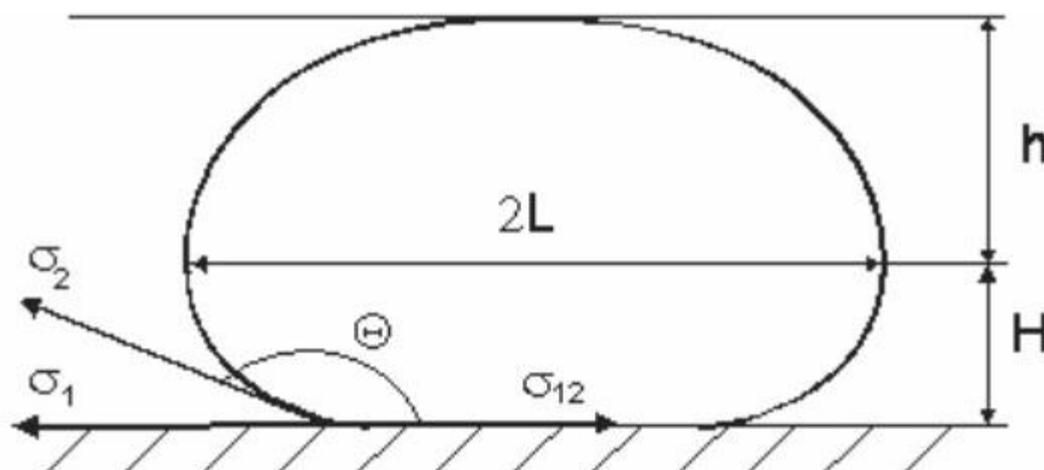


Рис. 19. Размеры профиля капли, используемые при расчетах поверхностного натяжения

Для расчета поверхностного натяжения

$$\sigma = \rho \cdot g \cdot a^2 \quad (6)$$

необходимо знать капиллярную постоянную a (м) ($g=9,8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения). Для этого используют уравнение, аппроксимирующее зависимость капиллярной постоянной от размеров капли,

$$a^2 = \frac{\sigma}{g \cdot \rho} = \frac{h^2}{\left[1.4596 + 0.4297 \cdot \left(\frac{h}{L}\right) - 0.5128 \cdot \left(\frac{h}{L}\right)^2 - 1.0566 \cdot \left(\frac{h}{L}\right)^3 \right]} \quad (7)$$

или специальную компьютерную программу.

Порядок выполнения работы

В работе определяются адгезия фаз и угол смачивания оксидным расплавом твердой подложки. В качестве оксидного расплава используют систему $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ с добавлением V_2O_5 или Cr_2O_3 . Состав оксидного расплава задается преподавателем перед началом выполнения работы. Материал твердой подложки: корунд или графит.

Принципиальная схема установки для определения поверхностного натяжения расплава методом лежащей капли приведена на рис. 20.

В горизонтальную печь электрического сопротивления 1 помещается исследуемый образец 2 на подложке 3 (масса образца определяется после опыта). При заданной температуре (по указанию преподавателя) добиваются четкого изображения капли на матовом стекле 4 проекционного устройства 5. Профиль капли зарисовывают на кальку, а затем измеряют h' , H' , $2L'$, Θ .

Истинные размеры капли h , H , $2L$ находят с учетом того, что на матовом стекле получено ее увеличенное изображение. Коэффициент увеличения K можно приближенно найти как: $K = 2L' / 2L$, где $2L$ – истинный экваториальный диаметр, определенный по размеру застывшей капли после опыта.

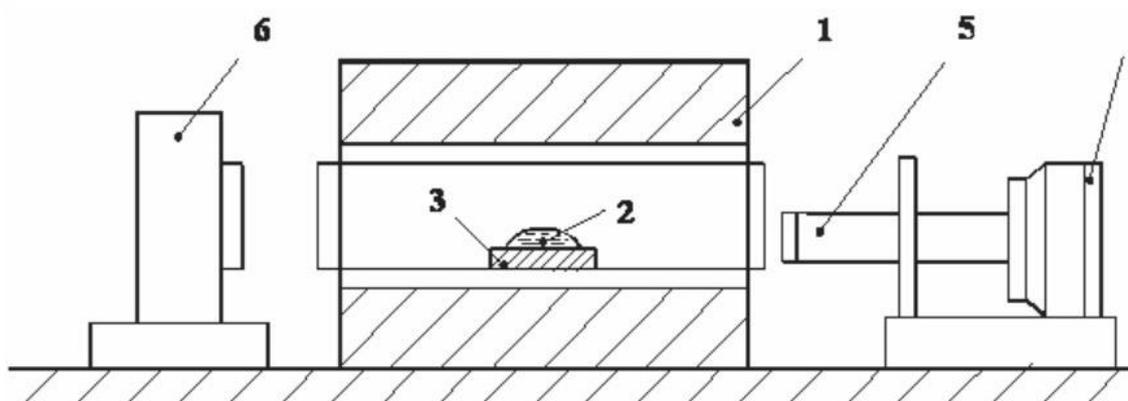


Рис. 20. Схема установки по определению свойств расплавов при повышенных температурах: 1 – печь сопротивления; 2 – капля; 3 – подложка; 4 – матовое стекло; 5 – проекционное устройство; 6 – подсветка

Значения L , h , H и угла смачивания Θ заносят в табл. 11. Они являются основанием для расчета величин V , ρ , σ и W_A по уравнениям (3–7).

Таблица 11

№	Размеры капли, мм			θ	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	σ , мДж/м ²	W_A , мДж/м ²
	L	h	H				
1							
2							

В выводах необходимо отразить следующее:

Зависимость смачиваемости и адгезии контактирующих фаз от их природы.

Контрольные вопросы

1. Что такое адгезия фаз?
2. Какие экспериментальные величины необходимо определить для расчета работы адгезии фаз?
3. При каком угле смачивания адгезия максимальна (минимальна)?
4. Как можно изменить смачивание твердой поверхности жидкой каплей?
5. Что такое адгезия фаз?

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Термодинамические свойства некоторых веществ

Вещество	$-\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$C_p = a + b \cdot T + c' \cdot T^{-2}$, Дж/(моль · К)		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
CO ₂ газ	393,51	213,66	44,14	9,04	-8,79
CO газ	110,53	197,55	28,41	4,10	-0,46
C граф	0	5,74	16,86	4,77	-8,54
CaO тв	635,09	38,07	49,62	4,52	-6,95
CaCO ₃ тв	1206,83	91,71	104,52	21,92	-25,94

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Расчет величины $\overline{\Delta H}$ в работах №1 и №2

Среднюю величину теплового эффекта реакции в изученном интервале температур ($\overline{\Delta H}$) можно оценить по опытным значениям константы равновесия при разных температурах. Для этого необходимо проинтегрировать уравнение изобары химической реакции, считая ΔH^0 постоянным:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

после интегрирования получим

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + const,$$

где $const$ – постоянная интегрирования. Из данного соотношения следует, что опытные данные, представленные в координатах « $\ln K_p - \frac{1}{T}$ » должны располагаться около прямой линии, угловой коэффициент которой $|tg\alpha|$ равен $\frac{\Delta H^0}{R}$ (рис. 9).

Следовательно,

$$\overline{\Delta H} = R \cdot |tg\alpha|.$$

При нахождении углового коэффициента необходимо учесть, что масштаб оси абсцисс и оси ординат различен. Поэтому $|tg\alpha|$ следует находить как отношение катетов прямоугольного треугольника, длины которых выражены в единицах соответствующих осей. Таким образом,

$$\overline{\Delta H} = R \cdot |tg\alpha| = \frac{\ln(K_p'') - \ln(K_p')}{1/T_1 - 1/T_2} \cdot R.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Интегральные теплоты растворения некоторых солей в воде при 25°C

Соль	KI	NH ₄ Cl	KCl	NaCl
ΔH , кДж/моль	20,59	15,23	17,55	4,25

1.