

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Лабораторный практикум

Допущено федеральным учебно-методическим объединением в сфере высшего образования по укрупнённой группе специальностей и направлений подготовки 18.00.00 «Химические технологии» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология»

Москва
2024

УДК 541.1
ББК 24.5:24.53я7
Ф48

Авторы: А. В. Гребенник, Н. И. Кудряшов, Т. Л. Антонова,
А. Ю. Крюков, С. Ю. Левчишин, О. А. Райтман

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
«Фундаментальная химия» Новомосковского института
РХТУ им. Д. И. Менделеева
Н. Ф. Кизим

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Строения поверхностных слоёв Института физической химии
и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Н. А. Поляков

Физическая химия. Физико-химический анализ. Лабораторный
Ф48 **практикум: учебное пособие** / А. В. Гребенник, Н. И. Кудряшов,
Т. Л. Антонова, А. Ю. Крюков, С. Ю. Левчишин, О. А. Райтман. –
М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 124 с.

ISBN 978-5-7237-2088-6

Данное пособие сопровождает практикум по физической химии в лаборатории физико-химического анализа. Описание практической части работ предваряет развёрнутое теоретическое введение, что требуется для самостоятельной подготовки студентов к выполнению лабораторной работы.

Пособие предназначено для подготовки студентов всех специальностей к выполнению лабораторных работ в лаборатории физико-химического анализа.

УДК 541.1
ББК 24.5:24.53я7

ISBN 978-5-7237-2088-6

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2024
© Гребенник А. В., Кудряшов Н. И.,
Антонова Т. Л., Крюков А. Ю.,
Левчишин С. Ю., Райтман О. А. 2024

Введение

Физико-химический анализ состояния термодинамической системы заключается в выяснении её фазового состава при конкретных условиях равновесного существования. Графическое представление информации о фазовом составе системы и возможных фазовых равновесиях в ней даётся диаграммой состояния. Если для исследуемой системы полная диаграмма состояния отсутствует, необходимость решения практических задач может потребовать проведения экспериментов с целью построения фрагмента данной диаграммы в требуемой области значений параметров.

Двумя важнейшими этапами при освоении теории и практики физико-химического анализа являются: 1) чтение и понимание диаграмм состояния для решения ряда практических задач и 2) практическое исследование фазовых равновесий и построение диаграмм состояния по экспериментальным данным. Оказать помощь студентам в этой непростой работе и призвано данное учебное пособие.

РХТУ им. Д. И. Менделеева имеет большой опыт в проведении лабораторных работ по физической химии. В 1951 г. коллективом кафедры физической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева под руководством проф. С. В. Горбачёва были созданы образцовые лаборатории по различным разделам физической химии, издан практикум [1], впоследствии переработанный и дополненный в издании [2]. С момента выхода в свет указанных книг прошло значительное время, за которое существенно изменилась материальная база, появились новые методы, расширяющие возможности физико-химического эксперимента. Всё названное, в сочетании с последними изменениями учебной программы курса физической химии, вызвало необходимость подготовки нового, более современного пособия для проведения практикума по физической химии.

Учебное пособие содержит базовое теоретическое введение по теме каждой лабораторной работы. Представлены также описание хода каждой работы и методика обработки экспериментальных данных. Содержание пособия даёт возможность студенту подготовиться к выполнению работы без необходимости обращения к иным литературным источникам.

1. Фазовые равновесия и фазовые превращения

1.1. Основные термины и определения

Объект исследования в химической термодинамике принято называть *термодинамической системой*.

По степени однородности, по наличию внутренних поверхностей раздела системы подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

Гомогенной называется термодинамическая система, если она физически и химически однородна, т.е. не имеет внутренней поверхности раздела, отделяющей её части, различные либо по физическому строению, либо по составу и химическим свойствам.

Гетерогенной называется термодинамическая система, состоящая из различных по физическим и/или химическим свойствам частей, отделённых друг от друга поверхностями раздела. Эти части называются фазами.

Фаза – часть системы, характеризующаяся одинаковым составом, физическими и химическими свойствами в отсутствии внешних сил и полей, ограниченная физической поверхностью раздела. В более коротком определении фаза – это чистое вещество или раствор в определённом агрегатном состоянии с известными структурой, составом и свойствами.

Гомогенная система всегда содержит одну фазу, любая гетерогенная система состоит, как минимум, из двух фаз, но может включать и большее их число. Максимально возможное количество фаз в равновесной системе определяется правилом фаз Гиббса, которое будет рассмотрено в следующем разделе 1.2.

К примеру, если исследуемая система находится внутри колбы, закрытой притертой пробкой и наполовину заполненной водой, то мы имеем систему, состоящую из двух фаз: жидкой (вода) и газообразной (смесь воздуха с водяным паром). Если добавить к воде некоторое количество этилового спирта, то число фаз не изменится, так как спирт с водой образуют жидкий раствор при любом их соотношении (жидкая фаза), пары спирта появятся и в газовой фазе. Если к данному раствору прилить немного растительного масла, которое не смешивается полностью ни с водой, ни со спиртом при комнатной температуре, то получится

система с двумя жидкими фазами: водно-спиртовым раствором и раствором на основе растительного масла. Газообразная фаза будет по-прежнему одна, теперь она будет состоять из газов воздуха, а также паров воды, спирта и растительного масла. Добавляя к этой системе твёрдую поваренную соль и растворяя её, создадим насыщенные жидкие растворы, в которых твёрдая соль уже не растворяется. Избыток соли будет находиться на дне колбы в виде кристаллической фазы, теперь число фаз в системе увеличится до четырёх.

Каждая фаза гетерогенной системы может быть разделена на множество отдельных частей, но это не увеличивает общее число фаз в системе. Например, в рассмотренной выше системе при наличии на дне сосуда любого числа кристаллов соли будет находиться одна кристаллическая фаза. Если разбить большую каплю растительного масла на несколько мелких, то в системе, как и прежде, будет две жидкие фазы – водно-спиртовой раствор и растительное масло. Таким образом, в любой равновесной термодинамической системе могут присутствовать несколько жидких фаз (обозначаемых «L» или «Ж») или твёрдых фаз («S» или «Тв»), но только одна газовая (паровая) фаза («G», «V», «Г» или «Пар»).

Фазовым превращением (фазовым переходом) называется термодинамический процесс, при котором составляющие систему вещества переходят из одной фазы в другую. Хорошо известны фазовые превращения чистых веществ – плавление («Тв → Ж») и кристаллизация («Ж → Тв»), испарение («Ж → Пар»), конденсация («Пар → Ж»), возгонка («Тв → Пар») и др.

Фазовыми равновесиями называются равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химическое взаимодействие между составляющими их веществами, а имеют место лишь обратимые фазовые переходы.

Составляющими веществами (или *составными частями*) системы называют индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы в чистом виде и существовать в этом виде длительное время. В водном растворе поваренной соли можно насчитать

много видов частиц (молекулы воды, различные ионы Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^- и т.д.). Однако в данной системе содержатся только две составные части: вода и поваренная соль. Ионы же натрия и хлора, гидроксония и др. не должны рассматриваться как составляющие системы: ни один из этих ионов не может существовать как индивидуальное (чистое) вещество.

Компонентами называют независимые составные части системы, т.е. вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы в её равновесном состоянии. Число компонентов K равно числу составляющих веществ K' минус число независимых уравнений q , связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе:

$$K = K' - q \quad (1.1)$$

При определении числа компонентов их химическая природа не имеет значения, поэтому совершенно не важно, какие именно вещества из K' , присутствующих в системе, выбираются в качестве компонентов.

Наиболее важным вопросом раздела науки о фазах является вопрос, об условиях, при которых гетерогенная система находится в равновесии. Наиболее просто эти условия выражаются для систем с макроскопическими фазами, в которых размер частиц фазы и кривизна её поверхности не влияют на условия её существования. Если такая система в целом находится в равновесии, то температура всех её фаз одинакова (условие термического равновесия $T = const$), давление во всех фазах одинаково (условие механического равновесия $P = const$). Постоянство давления и температуры ещё не означает, что гетерогенная система находится в равновесии, так как фазы могут превращаться друг в друга. Необходимо ещё, чтобы химические потенциалы каждого компонента во всех фазах системы были одинаковы (условие химического равновесия $\mu_i = const$).

Диаграмма состояния (диаграмма фазового равновесия) – графическое выражение условий равновесного существования фаз системы в координатах параметров состояния. В качестве параметров состояния могут использоваться температура, давление, мольный объём, концентрации компонентов системы.

1.2. Правило фаз Гиббса

Знаменитое правило фаз Гиббса¹ даёт ответы на ряд важнейших вопросов о термодинамическом равновесии. Это правило, без сомнения, может считаться фундаментальным законом природы, так как строго выводится из общих законов термодинамики без каких-либо дополнительных допущений.

Число термодинамических степеней свободы (вариантностью состояния термодинамической системы) называется число термодинамических параметров, определяющих состояние и природу системы, которые можно произвольно менять в известных пределах без изменения числа и вида равновесных фаз в системе.

Степень свободы – незафиксированная независимая координата – переменный параметр, влияющий на состояние и свойства системы. Поэтому, с другой стороны, число термодинамических степеней свободы – это число параметров, определяющих состояние системы, которые следует зафиксировать, чтобы задать конкретное равновесное состояние системы с известными числом и природой фаз.

Правило фаз Гиббса: число степеней свободы f равновесной термодинамической системы, на состояние которой из внешних факторов влияют только два – температура и давление, – равно числу независимых компонентов системы K минус число фаз Φ плюс два:

$$f = K - \Phi + 2 \quad (1.2)$$

или с учётом выражения (1.1)

$$f = K' - q - \Phi + 2 \quad (1.3)$$

где K' – число составляющих систему веществ, q – число независимых уравнений связи, в качестве которых могут выступать, например, уравнения независимо протекающих химических реакций, приводящих к получению одних веществ из других.

Если состояние системы определяется (кроме температуры, давле-

¹ Правило фаз впервые сформулировано Д. У. Гиббсом в 1876 г.

ния и концентраций) ещё одним внешним интенсивным фактором, приобретающим при равновесии то или иное, но, разумеется, *одинаковое* значение во всех фазах (например напряжённостью электрического поля), то правило фаз Гиббса запишется выражением:

$$f = K - \Phi + 3$$

В общем случае, если число внешних интенсивных факторов, влияющих на состояние системы и одинаковых во всех фазах системы, равно m , правило фаз будет иметь вид:

$$f = K - \Phi + m$$

Если какой-либо внешний фактор, влияющий на состояние системы, поддерживается постоянным, то число степеней свободы становится на единицу меньше. При этом говорят об *условной вариантности состояния* $f_{\text{усл}}$, учитывающей существующие условия или ограничения. Так, при $P = \text{const}$ (или при $T = \text{const}$) правило фаз Гиббса (1.2) записывается следующим образом:

$$f_{\text{усл}} = K - \Phi + 1$$

В таком виде правило фаз Гиббса широко применяется при изучении диаграмм состояния систем, образованных практически нелетучими веществами, к которым относятся соединения, содержащие силикаты. В этом случае давление пара настолько мало, что им зачастую можно пренебречь и считать такие системы полностью конденсированными. Влияние давления на состояние этих систем очень невелико.

В случае наличия $n_{\text{огр}}$ ограничений правило фаз Гиббса (1.2) приобретает вид:

$$f_{\text{усл}} = K - \Phi + 2 - n_{\text{огр}} \quad (1.4)$$

Равновесия с числом степеней свободы, равным 0, 1, 2, 3 имеют соответственно наименования *инвариантное*, *моновариантное*, *бивариантное*, *тривариантное*.

Правило фаз Гиббса имеет два основных следствия. В соответствии с первым следствием правила фаз можно найти максимально возможное число равновесных фаз Φ_{max} , присутствующих в системе с числом

компонентов K . Число степеней свободы системы f не может быть отрицательным, оно принимает наименьшее значение $f = 0$, когда число фаз максимально ($\Phi = \Phi_{\max}$). Поэтому в соответствии с (1.2)

$$0 = K - \Phi_{\max} + 2$$

$$\Phi_{\max} = K + 2 \quad (1.5)$$

или для возможного числа равновесных фаз

$$\Phi \leq K + 2 \quad (1.6)$$

Отсюда следует, что наибольшее возможное число равновесных фаз в однокомпонентной системе равно трём, в двухкомпонентной – четырём и т.д. С другой стороны, невозможно подобрать такие значения давления и температуры, при которых стало бы возможным сосуществование в равновесии четырех фаз в однокомпонентной системе, пяти фаз в двухкомпонентной и т.д.

Другое следствие правила фаз определяет число независимых осей координат диаграммы состояния системы как максимально возможное число степеней свободы f_{\max} , которое достигается при минимальном числе фаз $\Phi_{\min} = 1$. В соответствии с выражением правила фаз (1.2)

$$f_{\max} = K - \Phi_{\min} + 2 = K - 1 + 2 = K + 1 \quad (1.7)$$

Результаты расчёта по уравнению (1.7) приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Максимальное число степеней свободы и координаты диаграммы состояния системы из K компонентов

K	f_{\max}	Координаты диаграммы состояния
1	2	P - T или P - V или V - T диаграмма
2	3	P - T - x диаграмма
3	4	P - T - x_1 - x_2 диаграмма

2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

2.1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем

Однокомпонентными системами являются такие системы, в которых все равновесные фазы образованы одним и тем же веществом ($K = 1$). Согласно правилу фаз Гиббса (1.2) число степеней свободы в равновесной однокомпонентной системе равно

$$f = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi \quad (1.8)$$

Максимально возможное число равновесных фаз в однокомпонентной системе в соответствии с уравнением (1.5) равно 3, следовательно, на диаграмме фазового равновесия такой системы могут быть представлены однофазное, двухфазное или трёхфазное равновесия. Таким образом, ни одно индивидуальное вещество не может образовать равновесную систему, состоящую более чем из трёх фаз. Так, например, невозможно подобрать такие значения давления P и температуры T , при которых сера существовала бы в равновесии одновременно в виде серы ромбической, моноклинной, жидкой и парообразной.

Наибольшее число степеней свободы для однокомпонентной системы в соответствии с уравнением (1.7) равно 2. Поэтому диаграмма состояния (диаграмма фазового равновесия) такой системы представляет собой график на плоскости в системе координат $P-T$ или $P-V$ или $V-T$.

Основными параметрами состояния однокомпонентной системы являются температура T и давление P . Любой третий параметр (например, мольный объём V или удельный объём фазы) в состоянии равновесия выражается однозначной функцией $V(T, P)$, такие функции называются уравнениями состояния.

Если уравнения состояния $V(T, P)$ известны для всех фаз чистого вещества, то для графического изображения равновесного состояния системы используют систему координат из трёх взаимно перпендикулярных осей P, V, T . Любое состояние однокомпонентной системы, отвечающее конкретному сочетанию значений P, V, T , изображается в такой системе координат одной точкой (рис. 2.1).

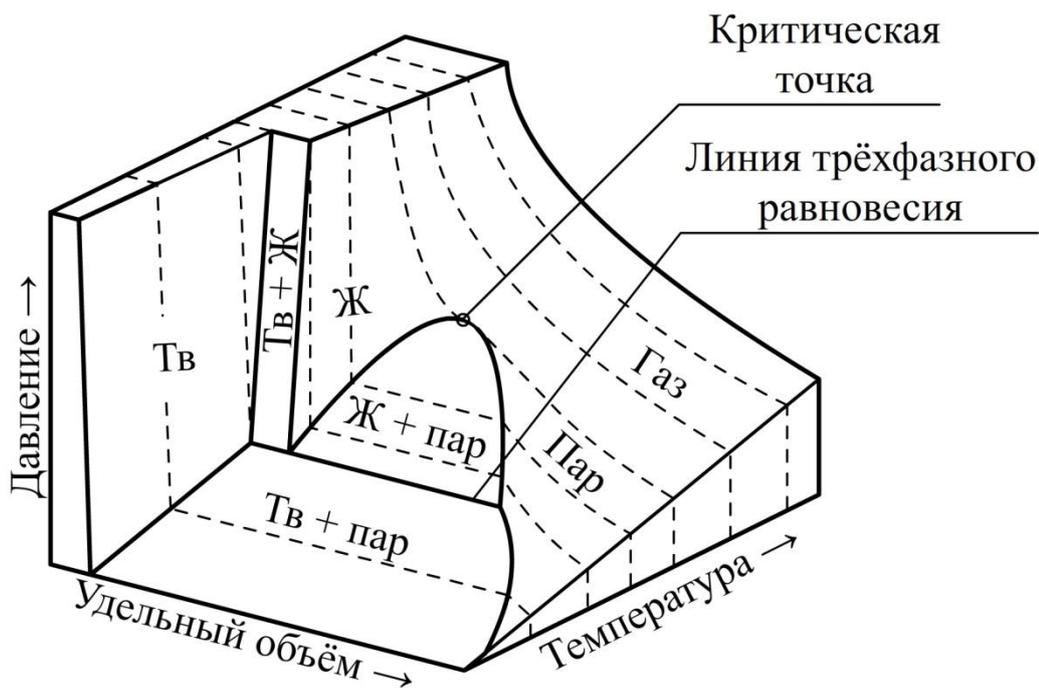


Рис. 2.1. P - V - T - диаграмма состояния однокомпонентной системы

Совокупность экспериментально полученных точек даёт объёмную диаграмму, состоящую из нескольких более или менее сложных поверхностей, расположенных определённым образом в пространстве. Эти поверхности графически представляют уравнения состояния каждой фазы $V(T, P)$. Точки, не лежащие на этих поверхностях, не имеют физического смысла, так как выражают такие сочетания P , V , T , которые физически не могут быть реализованы в равновесных системах.

В случае присутствия в системе двух или трёх равновесных фаз, их плотности, а следовательно, и молярные объёмы, как правило, различны². Поэтому поверхности, выражающие равновесные состояния фаз, имеют разрывы, представляющие собой *гетерогенные области* двухфазного равновесия.

В каждой гетерогенной области можно провести отрезки прямых, проходящие параллельно оси объёма V и соединяющие точки, выражающие состояние равновесных фаз. Данные отрезки называются *коннодами*. Любая точка, лежащая на конноде внутри гетерогенной

² Исключением является случай равновесия жидкой и газовой фаз в критической точке, когда все свойства двух равновесных фаз совпадают.

области, не представляет состояние фазы, а лишь описывает средний удельный или мольный объём вещества во всей системе.

Условия, при которых в равновесии сосуществуют три фазы – твёрдая, жидкая и пар – соответствуют инвариантному состоянию ($f = 0$). Точки, выражающие состояние каждой из трёх равновесных фаз, лежат на линии трёхфазного равновесия – на трёхфазной конноде (см. рис. 2.1).

Объёмные P - V - T -диаграммы состояния на практике используют редко, так как они громоздки и неудобны в обращении. Более простыми и удобными являются проекции таких диаграмм на одну из плоскостей, проходящих через две оси координат – так называемые P - T -диаграммы, P - V -диаграммы или V - T -диаграммы.

Наиболее употребительными параметрами, определяющими условия существования системы, являются температура T и давление P , так как они хорошо поддаются измерению и регулированию. Поэтому на практике чаще других используют P - T -диаграмму, представляющую собой проекцию полной P - V - T -диаграммы на плоскость P - T (рис. 2.2). На данном рисунке представлен вариант диаграммы простейшей однокомпонентной системы, в которой при определённых условиях (T, P) возможно существование единственной твёрдой фазы, а также жидкой и газовой фаз.

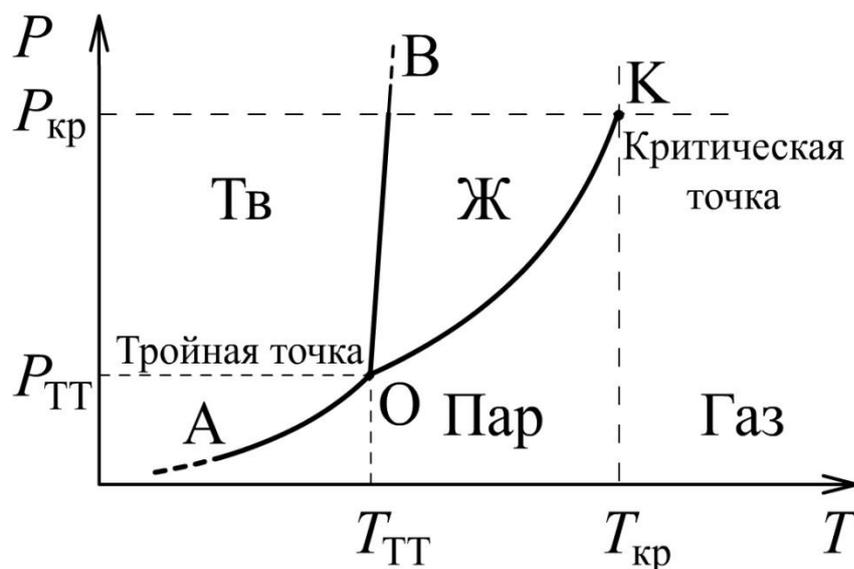


Рис. 2.2. P - T -диаграмма состояния (P - T -проекция P - V - T -диаграммы) однокомпонентной системы (схема)

Точки, отражающие состояние и условия равновесного существования системы, называются *фигуративными точками*. На данной проекции они представляют сочетание определенных величин температуры и давления. Благодаря этому вся P - T -диаграмма может быть разделена на несколько областей, каждая из которых охватывает всевозможные сочетания T и P , отвечающие равновесному существованию определённой фазы. В этих координатах равновесие двух фаз изображается линией. Точка равновесного существования трёх фаз называется *тройной точкой*. Она находится на пересечении трёх линий двухфазного равновесия.

Самой известной тройной точкой является тройная точка воды. Согласно международному соглашению абсолютную термодинамическую шкалу (шкалу Кельвина) строят по одной реперной точке – тройной точке воды, температура которой принимается равной 273,16 К (точно)³.

В соответствии с правилом фаз Гиббса (1.2) число степеней свободы однофазной однокомпонентной системы будет равно

$$f = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Такая система является *бивариантной*, её возможные состояния на P - T -диаграмме выражаются двумерной областью – фазовым полем. Поля однофазных областей между сплошными линиями на диаграмме подписывают наименованиями фаз. Если в системе при данных условиях (T , P) присутствует только одна фаза, можно произвольно (разумеется, в известных пределах, не переходя границ соответствующей области) менять давление и температуру, не изменяя числа и вида фаз в системе.

Двухфазная однокомпонентная система является *моновариантной*:

$$f = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Это означает, что равновесные давления и температуры связаны однозначной функциональной зависимостью, графически представленной линией (ОА, ОВ или ОК на рис. 2.2). Следовательно, если требуется

³ Упомянутое соглашение сохранялось до 2019 г, когда начало действовать решение ИЮПАК определять 1 К как изменение температуры, при котором энергия $kT/2$ изменяется на $k/2$ Дж, где $k = 1,380649 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

изменить условия существования системы, сохраняя равновесие между двумя фазами (например, между жидкостью и паром), то можно произвольно изменять лишь один параметр состояния, например температуру. Давление же при этом следует изменять на вполне определённую величину так, чтобы фигуративная точка системы смещалась строго по кривой ОК.

Линии, выражающие двухфазные (моновариантные) равновесия на рис. 2.2 имеют наименования, определяемые сочетанием равновесных фаз. Линия ОА, выражающая равновесие твёрдой и газовой фаз, называется *линией сублимации* или *линией возгонки*. Линия ОВ, выражающая равновесие твёрдой и жидкой фаз, называется *линией плавления*. Линия ОК, выражающая равновесие жидкой и газовой фаз, называется *линией испарения*.

Тройная точка О на рис. 2.2 отвечает равновесному существованию трёх фаз – твёрдой, жидкой и газовой – при данных температуре и давлении. Любое изменение температуры или давления выводит фигуративную точку из положения О, и она попадает в области, где возможно равновесное существование либо двух фаз, либо одной фазы. Равновесное сосуществование трёх фаз в однокомпонентной системе возможно лишь при строго определённом сочетании значений температуры и давления. Для такого трёхфазного состояния число степеней свободы равно нулю, система инвариантна (нонвариантна):

$$f = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

Кривая испарения ОК заканчивается точкой К, которая называется *критической точкой*, выражающей критическое состояние вещества. В этом состоянии в системе сосуществуют равновесные жидкость и пар, полностью тождественные по свойствам, какое-либо различие между ними отсутствует. Критические параметры – температура $T_{кр}$, давление $P_{кр}$ и мольный объём $V_{кр}$ – являются свойствами индивидуального вещества.

Если температура газа выше критической ($T > T_{кр}$), то такой газ невозможно превратить в жидкость путём изотермического сжатия. В этом и заключается различие терминов «газ» и «пар». Состояние газообразного вещества при температуре выше критической называется газом, а при

температуре ниже критической (когда газ путём сжатия можно превратить в жидкость или в твёрдую фазу) обычно называется паром.

В критической точке на систему наложено одно дополнительное ограничение – тождественность свойств жидкости и пара ($n_{\text{огр}} = 1$), поэтому система в критической точке также инвариантна:

$$f = K - \Phi + 2 - n_{\text{огр}} = 1 - 2 + 2 - 1 = 0$$

Таким образом, P - T -диаграмма состояния однокомпонентной системы позволяет определить возможное число и природу равновесных фаз при выбранных условиях.

2.2. Первое уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Наклон любой линии моновариантного (двухфазного) равновесия на P - T -диаграмме состояния однокомпонентной системы выражается первым дифференциальным уравнением Клапейрона – Клаузиуса⁴:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}H}{T\Delta_{\text{ф.п.}}V} \quad (2.1)$$

где $\Delta_{\text{ф.п.}}H$ – мольная (или удельная) теплота фазового превращения, поглощаемая или выделяемая при переходе моль вещества из фазы 1 в фазу 2; T – температура фазового превращения; $\Delta_{\text{ф.п.}}V$ – разность мольных (или удельных) объёмов фаз 2 и 1:

$$\Delta_{\text{ф.п.}}V = V_2 - V_1$$

Для описания линии плавления как зависимости температуры плавления от внешнего давления данное уравнение преобразуют к виду:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta_{\text{пл}}V}{\Delta_{\text{пл}}H} \quad (2.2)$$

⁴ Подобное уравнение впервые записал Б. Клапейрон в 1834 г. с правой частью, включающей отношение теплоты фазового перехода к его изменению объёма, умноженное на неизвестную функцию температуры. Позже в 1850 г. Клаузиус придал окончательный вид данному уравнению и преобразовал его применительно к равновесиям с участием газа при невысоких давлениях. Ряд авторов отечественных и зарубежных учебных изданий называют данное уравнение *уравнением Клапейрона*.

где $\Delta_{\text{пл}}H$ – мольная (или удельная) теплота плавления, $\Delta_{\text{пл}}V$ – разность мольных (или удельных) объёмов жидкой и твёрдой фаз:

$$\Delta_{\text{пл}}V = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}$$

Преобразование первого уравнения Клапейрона – Клаузиуса (2.1) для описания равновесий с участием газовой фазы рассмотрено в следующем разделе (2.3).

2.3. Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Насыщенным паром чистого вещества называется его пар, находящийся в равновесии с его жидкой или твёрдой фазами. Давление, которое молекулы этого пара оказывают на стенки сосуда и на поверхность конденсированной фазы, называется *давлением насыщенного пара*.

Согласно правилу фаз Гиббса, однокомпонентная двухфазная система является моновариантной. Поэтому давление насыщенного пара зависит только от одного параметра – температуры⁵. Графическим выражением температурной зависимости давления насыщенного пара является совокупность линий сублимации (АО) и испарения (ОК) на P - T -диаграмме состояния однокомпонентной системы (см. рис. 2.2).

Рассмотрим условия образования насыщенного пара на уровне отдельных молекул и межмолекулярных взаимодействий.

В жидких и твёрдых телах при любой температуре имеется некоторое количество молекул, энергия которых оказывается достаточной для того, чтобы преодолеть их притяжение к другим молекулам, покинуть поверхность жидкости или твёрдого тела и перейти в газообразную фазу (в пар). Такой переход молекул из конденсированной фазы в пар называется *парообразованием*. Переход твёрдого тела в газообразное состояние называется *возгонкой* или *сублимацией*. Переход жидкости в газообразное

⁵ Это справедливо для систем с макроскопическими фазами, в которых размер частиц твёрдой или жидкой фазы и кривизна её поверхности не влияют на давление насыщенного пара. В таком случае поверхность конденсированной фазы считается плоской.

состояние может осуществляться двумя способами: испарением или кипением. *Испарением* называется процесс парообразования, происходящий со свободной поверхности жидкости, граничащей с газообразной средой или с вакуумом. Интенсивность испарения (количество вещества, испаряющееся за единицу времени) зависит от температуры, площади поверхности жидкости, наличия потоков воздуха.

На молекулярном уровне переход от жидкости к пару состоит в вылете некоторой доли находящихся в тепловом движении молекул вещества за пределы жидкой фазы. Известно, что молекулы вещества в любой фазе находятся в непрерывном движении. Их скорости меняются самым случайным образом. При тепловом равновесии средняя энергия молекул при данной температуре имеет строго определённое значение. Кинетическая энергия отдельной молекулы может быть как больше, так и меньше средней. Наиболее быстрые молекулы, находящиеся в верхних слоях жидкости могут преодолеть силы притяжения к другим молекулам и покинуть жидкость. Так как молекулы с большой энергией есть всегда, то со временем количество жидкости будет уменьшаться, а над жидкостью будет образовываться пар. В связи с тем, что при испарении жидкость покидают наиболее быстрые молекулы, средняя энергия оставшихся молекул уменьшается, в результате температура жидкости понижается. Покинувшие жидкость быстрые молекулы принимают участие в беспорядочном движении молекул газа. Каждая из них может навсегда удалиться от поверхности жидкости, находящейся в открытом сосуде, а может и вернуться снова в жидкость.

Процесс превращения пара в жидкость называется *конденсацией*. В ходе этого процесса количество молекул, покидающих жидкость в единицу времени, всегда меньше количества молекул, возвращающихся в жидкость за то же время.

Таким образом, над свободной поверхностью жидкости всегда имеются пары этой жидкости и, если сосуд с жидкостью не герметизирован, то концентрация частиц в паре может изменяться в достаточно широких пределах, как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения.

Однако если испарение происходит в замкнутое пространство

герметизированного сосуда, то оно может происходить до определённого предела. В закрытом сосуде происходят два противоположно направленных процесса: испарение и конденсация. После герметизации сосуда вначале в течение небольшого промежутка времени преобладает процесс испарения жидкости над конденсацией её пара. Количество жидкости в сосуде будет уменьшаться, а количество пара над ней увеличиваться. Такая ситуация не может сохраняться бесконечно долго. Со временем скорость испарения и скорость конденсации выравниваются, и между жидкой и газообразной фазами наступает состояние динамического равновесия – пар становится насыщенным.

Количество молекул, покидающих жидкость в единицу времени, экспоненциально растёт с увеличением температуры. Количество молекул, ударяющихся о поверхность жидкости, зависит от температуры в меньшей степени (пропорционально \sqrt{T}). Поэтому при повышении температуры равновесие фаз нарушается и в течение некоторого времени поток молекул от жидкости к пару будет превышать обратный поток. Это будет продолжаться до тех пор, пока возрастание давления в закрытом сосуде не приведёт к установлению нового подвижного равновесия.

Давление и плотность насыщенного пара при данной температуре являются максимальными, которыми может обладать пар, находящийся в состоянии динамического равновесия со своей жидкостью. Пар, давление которого меньше давления насыщенного пара при той же температуре, называется *ненасыщенным*. При уменьшении объёма системы давление ненасыщенного пара будет увеличиваться подобно тому, как изменяется давление при уменьшении объёма идеального газа. Достигнув определённого объёма, пар становится насыщенным и при дальнейшем сжатии пар будет превращаться в жидкость. Когда весь пар перейдёт в жидкость, дальнейшее уменьшение объёма приведет к резкому увеличению давления, так как жидкости практически несжимаемы. Это хорошо видно на P - V -проекции объёмной P - V - T -диаграммы (рис. 2.3). Видно также, что при температурах выше критической газ невозможно превратить в жидкость путём изотермического сжатия (см. изотермы T_3 и T_4 на рис. 2.3).

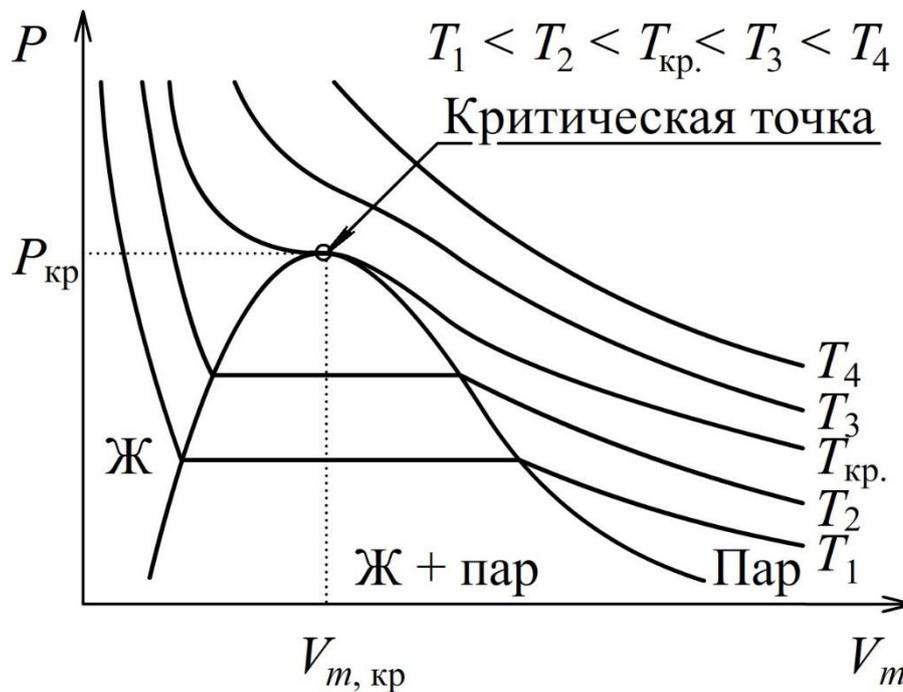


Рис. 2.3. P - V -проекция объёмной P - V - T -диаграммы состояния

Если колбу, содержащую жидкость, начать нагревать при постоянном внешнем давлении, то по мере повышения температуры на дне сосуда будет появляться множество пузырьков. Дело в том, что в жидкости, контактировавшей с воздухом, всегда имеются растворённые газы – азот, кислород, диоксид углерода. Растворимость газов в жидкости обычно понижается с увеличением температуры, поэтому при нагревании жидкости выделяющиеся из неё газы образуют множество пузырьков. В эти пузырьки также происходит испарение жидкости. Поэтому в них помимо воздуха будет находиться и насыщенный пар, давление которого с ростом температуры быстро увеличивается. Пузырьки пара зарождаются чаще всего на неоднородностях, выступях и микротрещинах стенок внутренней поверхности сосуда. Образовавшийся пузырёк пара становится центром дальнейшего испарения жидкости. Размеры парового пузырька по мере испарения в него жидкости растут, вследствие чего увеличивается сила Архимеда. Под действием этой силы пузырёк после достижения определённого размера отрывается от стенки сосуда и, преодолевая силы гидродинамического сопротивления, всплывает к поверхности жидкости. Пока вся жидкость не прогрета равномерно, она в верхних слоях остаётся

более холодной, чем у дна. Оторвавшись от горячего дна, где давление пара в пузырьке было примерно равно атмосферному, пузырёк, всплывая, попадает в верхние, ещё не прогретые слои жидкости. Насыщенный пар, заполняющий пузырёк, при этом охлаждается, его давление резко падает и уже не может компенсировать внешнего давления со стороны жидкости. В результате этого пузырёк быстро схлопывается (исчезает) или просто сильно сжимается, если в пузырьке помимо насыщенного пара содержалось также некоторое количество газа, ранее растворённого в жидкости. При схлопывании пузырька распространяется звуковая волна. Одновременное схлопывание большого числа паровых пузырьков, гибнущих в верхних слоях жидкости, воспринимается как характерный шум перед началом кипения. Когда температура по всему объёму жидкости выравнивается, объём пузырька при подъёме будет увеличиваться, так как давление насыщенного пара будет неизменным, а внешнее давление над пузырьком, представляющим собой сумму атмосферного и гидростатического давления, уменьшается. Пузырёк достигает свободной поверхности жидкости, лопается и насыщенный пар выходит наружу. Жидкость закипает.

Процесс интенсивного парообразования, происходящий во всём объёме жидкости с образованием большого числа паровых пузырьков, называется *кипением* жидкости. *Температурой кипения* жидкости при данном внешнем давлении называется температура, при которой давление насыщенного пара жидкости (над её плоской поверхностью) равно внешнему давлению.

Из всего вышеизложенного следует, что давление насыщенного пара какого-либо вещества зависит от его природы и температуры и не зависит от объёма пара, а также практически не зависит от давления других газообразных примесей, если они труднорастворимы в данной жидкости (или в твёрдом теле).

Для описания равновесий «конденсированная фаза–пар» при невысоких давлениях пара первое уравнение Клапейрона – Клаузиуса (2.1) можно преобразовать с учётом следующих допущений:

- 1) Мольный объём пара при некоторых температуре T и давлении P

может быть найден из предположения, что насыщенный пар ведёт себя как идеальный газ:

$$V_{\text{пар}} = \frac{RT}{P}$$

2) При условиях (T, P) , далёких от критической точки, мольный объём пара значительно больше объёма конденсированной фазы (твёрдой или жидкой), поэтому последним можно пренебречь

$$\Delta_{\text{ф.п.}}V = V_{\text{пар}} - V_{\text{ТВ(ж)}} \approx V_{\text{пар}} = \frac{RT}{P}$$

Подставляя последнее выражение в знаменатель правой части уравнения (2.1) после несложных преобразований получим второе дифференциальное уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{по}}H}{RT^2} \quad (2.3)$$

где $\Delta_{\text{по}}H$ – энтальпия парообразования, которая равна теплоте испарения или сублимации.

В отличие от уравнения (2.1), описывающего любые двухфазные равновесия, уравнение (2.3) применимо только при указанных выше допущениях для равновесий с участием паровой фазы.

В простейшем случае интегрирование уравнения (2.3) проводят без учёта зависимости $\Delta_{\text{по}}H$ от температуры (при допущении $\Delta_{\text{по}}H \approx \text{const}$).

Разделив переменные в уравнении (2.3) и проинтегрировав полученное выражение с учётом допущения $\Delta_{\text{по}}H \approx \text{const}$, можно получить следующую зависимость давления насыщенного пара от температуры:

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{по}}H}{RT} + \text{const} \quad (2.4)$$

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{по}}H}{RT} + \text{const}\right)$$

Энтальпия парообразования $\Delta_{\text{по}}H > 0$, поэтому давление насыщенного пара в данном приближении (при справедливости сделанных допущений) увеличивается с ростом температуры экспоненциально.

Физический смысл постоянной интегрирования несложно понять,

если рассмотреть записанные уравнения применительно к равновесию «жидкость – пар». В этом случае энтальпия парообразования $\Delta_{\text{по}}H$ равна энтальпии испарения $\Delta_{\text{исп}}H$. При нормальной температуре кипения $T_{\text{НТК}}$ давление насыщенного пара P по определению равно 1 атм. Если давление P выразить в атмосферах, то в этом случае $\ln P = 0$ и в соответствии с (2.4)

$$0 = -\frac{\Delta_{\text{исп}}H}{RT_{\text{НТК}}} + \text{const} \quad (2.5)$$

$$\frac{\Delta_{\text{исп}}H}{T_{\text{НТК}}} = \text{const} \cdot R = \Delta_{\text{исп}}S$$

где $\Delta_{\text{исп}}S$ – молярная энтропия испарения – изменение энтропии при переходе одного моля вещества из жидкости в пар. Следовательно

$$\text{const} = \frac{\Delta_{\text{исп}}S}{R}$$

Полученное уравнение в виде⁶:

$$\ln(P/\text{атм}) = -\frac{\Delta_{\text{исп}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{исп}}S}{R} = -\frac{A}{T} + B \quad (2.6)$$

широко используется для описания зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры, для определения энтальпии испарения и энтропии испарения ($\Delta_{\text{исп}}H$ и $\Delta_{\text{исп}}S$).

Уравнение (2.6) практически удобно своей простотой и ясностью физического смысла постоянных A и B :

$$A = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{R}$$

$$B = \frac{\Delta_{\text{исп}}S}{R} = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{RT_{\text{НТК}}}$$

Рассмотрим правомерность допущений, приведённых выше. Прежде всего отметим, что во всех лабораторных работах при изучении процессов,

⁶ Под логарифмом записано давление, отнесённое к 1 атм, чтобы получить безразмерное числовое значение, так как логарифмировать величину, имеющую единицы измерения, строго говоря, некорректно. Запись $\ln(P/\text{атм})$ означает, что под логарифм надо подставить значение «безразмерного давления», численно равное давлению в атм.

идущих с участием паровой фазы, давление не превышает 1 атм, что определено правилами техники безопасности. Из справочных данных известно, что для веществ, жидких при комнатной температуре и давлении 1 атм, отклонение давления насыщенного пара от наблюдаемого для идеального газа при нормальной температуре кипения не превышает 1 %.

Мольный объём насыщенного пара может быть определён как мольный объём идеального газа: $V_{\text{пар}} = RT/P$. Мольный объём конденсированной (жидкой или твёрдой) фазы $V_{\text{к.ф.}} = M/\rho$, где M – молярная масса вещества, ρ – плотность конденсированной фазы. Ошибка, связанная с пренебрежением объёмом конденсированной фазы при расчёте изменения объёма $\Delta_{\text{ф.п.}}V = V_{\text{пар}} - V_{\text{к.ф.}} \approx V_{\text{пар}}$, определяется выражением:

$$\delta = \frac{V_{\text{пар}} - \Delta_{\text{ф.п.}}V}{\Delta_{\text{ф.п.}}V} = \frac{V_{\text{к.ф.}}}{V_{\text{пар}} - V_{\text{к.ф.}}} = \frac{1}{\frac{V_{\text{пар}}}{V_{\text{к.ф.}}} - 1} = \frac{1}{\frac{RT\rho}{PM} - 1} = \frac{PM}{RT\rho - PM}$$

Для воды при нормальной температуре кипения эта ошибка составляет 0,06 %, а для самых неблагоприятных случаев, когда температура кипения при давлении 1 атм мала, а мольный объём конденсированной фазы велик, ошибка не будет превышать 0,5 %.

Анализируя справедливость допущения $\Delta_{\text{исп}}H \approx \text{const}$, напомним о том, что равновесная энтальпия испарения $\Delta_{\text{исп}}H$ уменьшается с увеличением температуры и при критической температуре становится равной 0. Однако если по-прежнему ограничиться давлением меньше 1 атм, т.е. областью, далекой от критического состояния для многих веществ с нормальной температурой кипения 80 – 110 °С, то в первом приближении можно считать энтальпию испарения $\Delta_{\text{исп}}H$ постоянной величиной.

При температурах, далеких от критической, зависимость $\Delta_{\text{исп}}H$ от температуры может быть учтена с помощью уравнения Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta_{\text{исп}}H}{dT} = \Delta_{\text{исп}}C_P = C_{P(\text{г})} - C_{P(\text{ж})}$$

При этом изменение теплоёмкости $\Delta_{\text{исп}}C_P$ зависит от температуры:

$$\Delta_{\text{исп}}C_P = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-2}, \quad (2.7)$$

поэтому зависимость $\Delta_{\text{исп}}H$ от температуры T можно приближенно выразить уравнением:

$$\Delta_{\text{исп}}H = \int \Delta_{\text{исп}}C_P dT = \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot T^3 - \Delta c' \cdot T^{-1} + E$$

где Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – разность эмпирических коэффициентов из уравнений, описывающих зависимости теплоёмкостей пара и жидкости от температуры, а $E = \text{const}$ – постоянная интегрирования, значение которой обычно определяют по значению теплоты испарения при $T = 298$ К.

Подставив полученное выражение $\Delta_{\text{исп}}H$ в уравнение (2.3), после неопределённого интегрирования получим уравнение зависимости логарифма давления насыщенного пара от температуры:

$$\ln P = \left(\Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{6} T^2 + \frac{\Delta c'}{2T^2} - \frac{E}{T} \right) \cdot \frac{1}{R} + F \quad (2.8)$$

где $F = \text{const}$ – постоянная интегрирования, определяемая по давлению насыщенного пара, известному при какой-либо температуре, например, при нормальной температуре кипения $T_{\text{НТК}}$, отвечающей $P = 1$ атм.

Если ввести обозначения

$$A_1 = \frac{\Delta a}{R}; \quad B_1 = \frac{\Delta b}{2R}; \quad C_1 = \frac{\Delta c}{6R}; \quad D_1 = \frac{\Delta c'}{2R}; \quad E_1 = -\frac{E}{R},$$

то уравнение (2.8) преобразуется к виду:

$$\ln P = A_1 \ln T + B_1 T + C_1 T^2 + \frac{D_1}{T^2} + \frac{E_1}{T} + F \quad (2.9)$$

Более или менее сложный вид уравнения (2.9) для зависимости $\ln P$ от температуры определяется тем, сколько членов содержится в уравнении (2.7) температурной зависимости $\Delta_{\text{исп}}C_P$. К примеру, если в выражении (2.7) отсутствуют члены $\Delta c \cdot T^2$ и $\Delta c' \cdot T^{-2}$, т.е. для $\Delta_{\text{исп}}C_P$ используется приближение $\Delta_{\text{исп}}C_P \approx \Delta a + \Delta b \cdot T$, то в выражении (2.9) $C_1 = 0$ и $D_1 = 0$, тогда уравнение (2.9) приобретает вид:

$$\ln P = A_1 \ln T + B_1 T + \frac{E_1}{T} + F \quad (2.10)$$

В практике инженерных расчётов для описания температурной

зависимости давления насыщенного пара жидких веществ часто используют эмпирическое уравнение Антуана (A, B, C – константы):

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.11)$$

По любому из уравнений (2.9) – (2.11) можно получить температурную зависимость энтальпии испарения в соответствии с уравнением (2.3):

$$\Delta_{\text{исп}}H = RT^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT}$$

Обычно экспериментальное определение давления насыщенного пара проводят в интервале температур менее 100 °С. В этих пределах теплота парообразования зачастую меняется не более, чем на 5 кДж/моль при самой теплоте парообразования около 50 кДж/моль. Поэтому уравнение (2.6) часто с хорошей степенью точности описывает зависимость давления насыщенного пара от температуры в области давлений до 1 атм и в интервале температур до 100 °С. Кроме того, следует отметить, что для многих жидкостей экспериментальные данные показывают линейную зависимость логарифма давления насыщенного пара от обратной температуры в более широких интервалах температур, иногда вплоть до критической температуры, где теплота парообразования равна 0. Это можно объяснить тем, что при увеличении температуры одновременно уменьшаются $\Delta_{\text{исп}}H$ и $\Delta_{\text{исп}}V$ и, кроме того, вблизи критической точки пар не является идеальным газом, но связанные с этим отклонения от линейности в координатах $\ln P = f(1/T)$ практически компенсируют друг друга.

Как и энтальпия испарения, энтропия испарения $\Delta_{\text{исп}}S$ зависит от температуры и в критической точке равна 0. Однако если выбрать для сравнения $\Delta_{\text{исп}}S$ при нормальной температуре кипения, то для разных неполярных жидкостей она оказывается приблизительно постоянной величиной. Это обстоятельство известно в литературе, как эмпирическое *правило Трутона*:

$$\Delta_{\text{исп}}S = \frac{\Delta_{\text{исп}}H}{T_{\text{НТК}}} = 89,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Лабораторная работа №8

Определение давления насыщенного пара индивидуальных жидкостей методом точек кипения

Как уже было отмечено, температурой кипения жидкости называется температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению. Поэтому в данном методе зависимость давления насыщенного пара P от температуры T получают, доводя жидкость до кипения при различных температурах, для чего подбирают соответствующее внешнее давление. Обычно исследования проводят при температурах, меньших нормальной температуры кипения, поэтому для создания в системе давления, меньшего 1 атм, используют вакуумную установку.

Схема установки для определения давления насыщенного пара над жидкостью методом точек кипения показана на рис. 2.4.

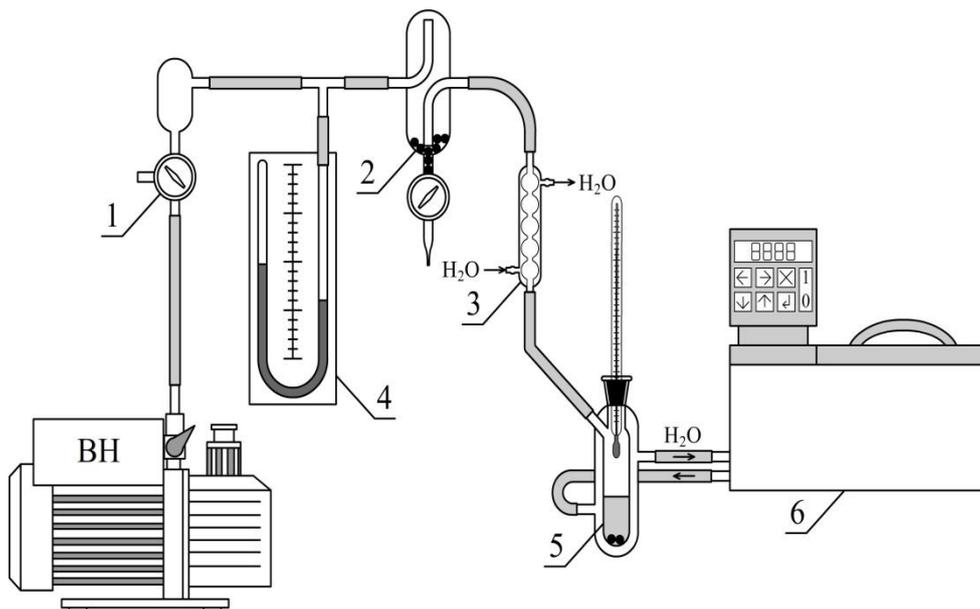


Рис. 2.4. Схема установки для определения давления насыщенного пара над жидкостью методом точек кипения:

1 – трёхходовой кран; 2 – ёмкость с активированным углем с краном для напуска воздуха; 3 – водяной холодильник; 4 – ртутный манометр; 5 – сосуд с термометром, в который помещена исследуемая жидкость и кусочки неглазурованного фарфора или стеклянные капилляры; 6 – термостат; ВН – форвакуумный насос

Исследуемую жидкость заливают в сосуд (5), который термостатируется потоком воды через внешнюю оболочку («рубашку»). Для устранения местных перегревов и более равномерного кипения в исследуемую жидкость опускают кусочки неглазурованного фарфора или стеклянных капилляров. Сосуд (5) герметизируют с помощью притёртой пробки или шлифового соединения, находящихся на термометре. С помощью этого термометра определяют температуру кипения жидкости в сосуде (5).

Сосуд (5) соединён с вакуумной системой через водяной змеевидный холодильник (3), в котором улавливаются пары исследуемой жидкости. В холодильнике они конденсируются, и конденсат под действием силы тяжести стекает назад в сосуд (5). Это необходимо для предупреждения конденсации паров на стенках соединительных трубок и в ртутном манометре (4). Холодильник соединён с ёмкостью (2), служащей для более плавного регулирования напуска воздуха в откачанную систему и удаления остаточных паров, которые ухудшают работу форвакуумного насоса. Ртутный манометр (4) через трёхходовой кран (1) соединён с форвакуумным насосом (ВН).

Для измерения давления насыщенного пара методом точек кипения при установившемся значении температуры требуется создать в системе такое давление, при котором жидкость в сосуде (5) начнёт кипеть при этой температуре. Перед началом откачки воздуха следует убедиться, что кран (1) и кран на ёмкости (2) перекрыты. Медленно приоткрывая кран (1), подключают вакуумную систему к насосу и наблюдают за понижением давления по уровню ртути в манометре (4). Кран (1) можно открыть не полностью, так, чтобы скорость откачки не была высокой. Как только жидкость в сосуде (5) начнёт интенсивно кипеть, следует прекратить откачку воздуха, перекрыв кран (1) и снять показания давления по манометру (4) и температуры по термометру в сосуде (5).

Измерения следует начинать при температуре немного выше комнатной (около 30 °С) и, постепенно повышая температуру жидкости на 4 – 5 °С, определить давления при нескольких температурах (примерно 8 или 9 точек). После каждого измерения давления насыщенного пара необходимо очень аккуратно (медленно) приоткрывать кран в нижней

части сосуда (2), чтобы напустить в систему атмосферный воздух. Если это делать быстро, то ртуть в манометре, перетекая под действием внешнего давления, может приобрести большую скорость и разбить закрытое стеклянное колено манометра (4), находящееся под пониженным давлением. После завершения всех измерений эксперимента следует напустить в систему атмосферный воздух и отключить термостат (6).

Результаты измерений необходимо записать в таблицу по образцу:

№ изм.	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$P, \text{мм рт. ст.}$	$P, \text{атм}$	$\ln(P/\text{атм})$
1						
2						

Если в ходе откачки воздуха из системы пропустили момент начала кипения, может быть получено давление, несколько меньшее равновесного при исходно установленной температуре. При этом жидкость будет бурно кипеть и температура системы немного понизится. Поэтому для уточнения данных в таблицу результатов измерений следует записать температуру, полученную после измерения давления в системе, как температуру кипения жидкости, соответствующую измеренному давлению.

На основе полученных данных следует построить график зависимости давления насыщенного пара P от температуры T , а также график зависимости $\ln(P/\text{атм})$ от обратной температуры. На последнем графике провести прямую линию в соответствии с уравнением (2.6). С помощью метода наименьших квадратов определить параметры A и B в названном уравнении и по их значениям рассчитать энтальпию испарения и энтропию испарения ($\Delta_{\text{исп}}H$ и $\Delta_{\text{исп}}S$), а также нормальную температуру кипения. Пример обработки данных в программе Excel показан в Приложении П2.

Следует подчеркнуть, что для получения энтальпии испарения $\Delta_{\text{исп}}H$ значения давления под логарифмом формально могут быть взяты в любых единицах измерения, так как изменение единиц давления не меняет наклон прямой $\ln P$ от $1/T$. Но энтропию испарения $\Delta_{\text{исп}}S$ при нормальной температуре кипения можно определить только по данным о давлении пара, выраженном в атмосферах, так как именно в этом случае логарифм давления в левой части уравнений (2.4) и (2.6) равен нулю.

3. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах

3.1. Особенности фазового равновесия с участием растворов

Растворами называются фазы переменного состава, содержащие более одного компонента. Другими словами, растворы – это однородные на молекулярном уровне (гомогенные) смеси, состоящие из двух или большего числа веществ, причём их состав может непрерывно меняться в известных пределах.

На практике наиболее часто приходится встречаться с жидкими растворами. Смеси газов также представляют собой растворы. В природе существуют также твёрдые растворы, в которых частицы растворённого вещества распределены в кристаллической решётке растворителя.

Деление компонентов раствора на растворитель и растворённые вещества, зачастую, условно. С термодинамической точки зрения между растворителем и растворённым веществом нет разницы, все компоненты раствора равноценны. Если все компоненты раствора в чистом виде находятся в том же агрегатном состоянии, что и раствор (например, в жидком), то растворителем принято называть компонент, находящийся в избытке. В случае жидких растворов твёрдых веществ или газов в жидком компоненте растворителем считают этот жидкий компонент.

При записи концентраций, а также иных величин, относящихся к компонентам раствора, данные для растворителя принято обозначать подстрочными индексами «1» или «А». Величины, относящиеся к растворённым веществам в таком случае обозначают индексами «2», «3», «4»... или «Б», «В», «Г»... и т. д. Для выражения концентрации раствора в термодинамике используют мольные доли компонентов x_i .

В термодинамической классификации растворы подразделяют на два класса: идеальные и неидеальные (реальные). В классе неидеальных растворов выделяют простейшие типы: регулярные и атермальные растворы. В основе такой классификации растворов лежат функции смешения для изобарно-изотермического образования 1 моль раствора.

Идеальные растворы образованы веществами, близкими по массе и строению молекул, силы взаимодействия которых приблизительно

одинаковы. При этом:

– объём раствора равен сумме объёмов взятых компонентов, т.е. мольный объём смешения равен нулю ($\Delta V^M = 0$);

– при смешивании компонентов с образованием раствора нет выделения или поглощения теплоты, мольная энтальпия смешения равна нулю ($\Delta H^M = 0$);

– мольная энтропия смешения та же, что и при смешивании идеальных газов:

$$\Delta S^M = -R \sum x_i \cdot \ln x_i$$

Регулярные растворы – неидеальные растворы, для которых мольная энтропия смешения компонентов та же, что и в случае идеального раствора, объём смешения равен нулю, но энтальпия смешения не равна нулю (раствор образуется с выделением или поглощением теплоты):

$$\Delta H^M \neq 0, \quad \Delta V^M = 0$$

$$\Delta S^M = -R \sum x_i \cdot \ln x_i$$

Атермальные растворы – неидеальные растворы, при образовании которых из чистых компонентов не происходит выделение или поглощение теплоты, объём смешения равен нулю, но энтропия смешения не соответствует случаю идеального раствора:

$$\Delta H^M = 0, \quad \Delta V^M = 0$$

$$\Delta S^M \neq -R \sum x_i \cdot \ln x_i$$

Растворы – термодинамически устойчивые системы. Для любого реально существующего раствора энергия Гиббса смешения компонентов меньше нуля:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M < 0$$

Рассмотрим бинарные жидкие системы, оба компонента которых летучи (имеют соизмеримые давления насыщенного пара). При смешении таких жидкостей могут наблюдаться три случая:

1) Неограниченная взаимная растворимость жидкостей. При любом соотношении компонентов в системе образуется одна жидкая фаза –

раствор. Примерами могут быть системы «бензол–толуол», «ацетон–хлороформ», «этанол–вода» и др.

2) Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Пример: система «анилин–вода». При смешивании компонентов образуются две жидкие фазы: раствор анилина в воде и раствор воды в анилине.

3) Полная (практически) взаимная нерастворимость жидкостей друг в друге. Пример, система «бромбензол–вода». Образуются две фазы: практически чистый бромбензол и практически чистая вода (случай 2 при очень малой взаимной растворимости компонентов).

Условия равновесия в двухфазных двухкомпонентных системах (как и в общем случае) соответствуют постоянству температуры, давления и химического потенциала каждого компонента во всех равновесных фазах:

$$T = \text{const} \text{ (термическое равновесие);}$$

$$P = \text{const} \text{ (механическое равновесие);}$$

$$\mu_1 = \text{const}, \quad \mu_2 = \text{const} \text{ (химическое равновесие).}$$

3.2. Равновесие «жидкость – пар» в системе с идеальными растворами

Рассмотрим зависимость общего давления пара компонентов от состава жидкой фазы: $P_{\text{общ}} = f(x_2^{\text{ж}})$ в области температур и давлений, где пар подчиняется законам идеальных газов. Для идеального раствора парциальное давление пара каждого компонента P_i в зависимости от концентрации компонента в жидкой фазе $x_i^{\text{ж}}$ описывается законом Рауля:

$$P_i = P_i^0 x_i^{\text{ж}} \quad (3.1)$$

где P_i^0 – давление насыщенного пара над чистым компонентом.

По закону Дальтона общее давление идеальной газовой смеси равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$\begin{aligned} P_{\text{общ}} &= P_1 + P_2 = P_1^0 x_1^{\text{ж}} + P_2^0 x_2^{\text{ж}} = \\ &= P_1^0 (1 - x_2^{\text{ж}}) + P_2^0 x_2^{\text{ж}} = P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2^{\text{ж}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Как видно, это уравнение прямой, которую можно изобразить на графике в координатах «давление P – состав x_2 » при $T = \text{const}$ (рис. 3.1).

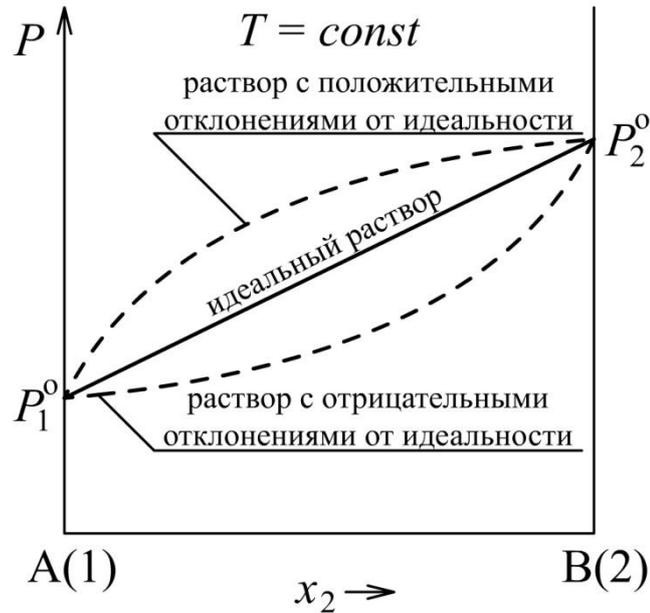


Рис. 3.1. Зависимость общего давления паров компонентов от состава бинарного жидкого раствора

Для неидеальных растворов наблюдаются отклонения от прямой, показанные на рис. 3.1 штриховыми линиями: отклонения вверх ($P > P_{\text{идеал}}$, *положительные отклонения*) или вниз ($P < P_{\text{идеал}}$, *отрицательные отклонения*).

Рассмотрим зависимость общего давления пара компонентов от равновесного состава пара: $P_{\text{общ}} = f(x_2^{\text{п}})$ для идеального раствора. Экспериментально установлено, что состав насыщенного пара над раствором в общем случае отличается от состава жидкости, с которой он находится в равновесии. Определим парциальное давление пара каждого компонента через закон Рауля (3.1) и через закон Дальтона ($P_i = P_{\text{общ}} x_i^{\text{п}}$):

$$P_1 = P_1^0 x_1^{\text{ж}} = P_{\text{общ}} x_1^{\text{п}}$$

$$P_2 = P_2^0 x_2^{\text{ж}} = P_{\text{общ}} x_2^{\text{п}}$$

Найдём отношение парциальных давлений компонентов:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^0 \cdot x_1^{\text{ж}}}{P_2^0 \cdot x_2^{\text{ж}}} = \frac{x_1^{\text{п}}}{x_2^{\text{п}}}$$

Из полученного выражения видно, что в общем случае $x_2^{\text{п}} \neq x_2^{\text{ж}}$. Составы жидкости и пара идеальных растворов могут совпасть, если

давления насыщенных паров над чистыми компонентами одинаковы: $P_1^0 = P_2^0$. Когда это условие не выполняется, пар над идеальным раствором будет обогащён более летучим компонентом, т.е. если $P_2^0 > P_1^0$, то $x_2^{\text{п}} > x_2^{\text{ж}}$. Этот факт отражён в *первом законе Коновалова*, который справедлив и для неидеальных растворов. Согласно этому закону насыщенный пар по сравнению с равновесным с ним жидким раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара при данной температуре ($T = \text{const}$) или понижает температуру кипения при данном давлении ($P = \text{const}$).

Из приведённых выше выражений законов Дальтона и Рауля можно получить выражение мольной доли компонента в паре:

$$x_2^{\text{п}} = \frac{P_2}{P_{\text{общ}}} = \frac{P_2^0 x_2^{\text{ж}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{P_2^0 x_2^{\text{ж}}}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) x_2^{\text{ж}}} \quad (3.3)$$

Далее из уравнения (3.3) можно выразить $x_2^{\text{ж}}$:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{P_1^0 x_2^{\text{п}}}{P_2^0 - (P_2^0 - P_1^0) x_2^{\text{п}}} \quad (3.4)$$

Подставляя правую часть (3.4) в (3.2), получаем зависимость общего давления паров компонентов над раствором от состава пара:

$$P_{\text{общ}} = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_2^0 - (P_2^0 - P_1^0) x_2^{\text{п}}} \quad (3.5)$$

Из выражения (3.5) видно, что эта зависимость представляет собой вогнутую кривую, проходящую через точку P_1^0 при $x_2^{\text{п}} = 0$ и P_2^0 при $x_2^{\text{п}} = 1$.

Сочетание линий жидкости и пара, описываемых соответственно уравнениями (3.2) и (3.5), образует P - x -диаграмму фазового равновесия (диаграмму состояния) идеального жидкого раствора с паром (рис. 3.2).

Как следует из табл. 1.1 в разд. 1.2 (см. с. 9), наиболее общий вид диаграммы состояния бинарной системы представляет собой трёхмерную диаграмму в координатах P - T - x , которая будет рассмотрена ниже. Диаграмма P - x на рис. 3.2 представляет собой сечение P - T - x -диаграммы плоскостью, проведённой при данной температуре ($T = \text{const}$).

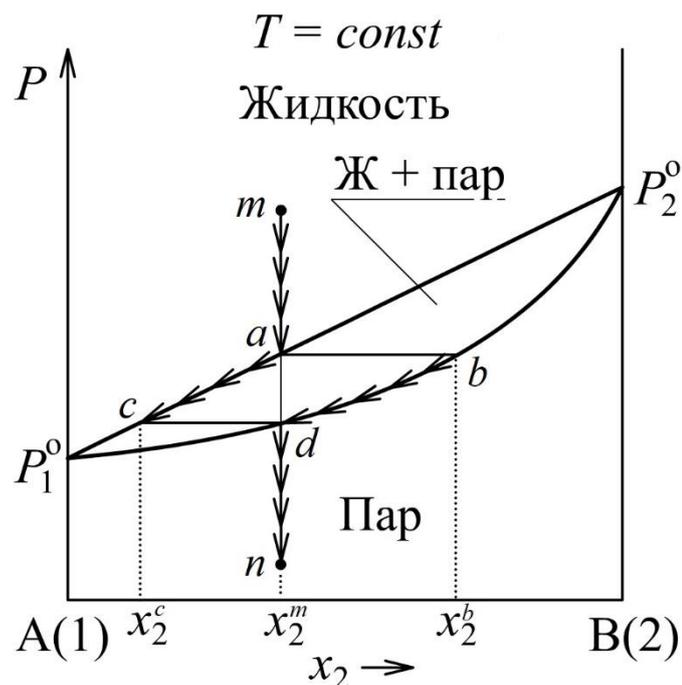


Рис. 3.2. P - x -диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» для системы «А–В» с идеальными растворами

Линии жидкости (верхняя прямая) и пара (нижняя вогнутая) делят все поле диаграммы на три области. Выше линии жидкости находится область давлений и составов, при которых при данной температуре существует только жидкий раствор, ниже линии пара – область давлений и составов, при которых существует только пар. Между этими линиями находится гетерогенная область равновесия жидкости и пара.

Изобары ab , cd , проведённые в гетерогенной области между линиями жидкости и пара, называются коннодами. *Коннода* – отрезок, соединяющий точки, выражающие состояние равновесных фаз. Точка a соответствует составу жидкости, находящейся в равновесии с паром, имеющим состав, соответствующий точке b . Аналогично точка c выражает состояние жидкости, находящейся в равновесии с паром, состояние которого выражается точкой d . Любая коннода является одновременно изотермой и изобарой, так как фазовое равновесие всегда реализуется при $P = const$ и $T = const$ (на рис. 3.2 изотермой является вся плоскость диаграммы).

Поскольку более летучим является компонент 2 (так как $P_2^0 > P_1^0$), то, за исключением крайних точек, все точки линии пара на рис. 3.2 смещены вправо от соответствующих точек линии жидкости ($x_2^{\text{II}} > x_2^{\text{Ж}}$).

Любая точка на диаграмме состояния, называемая фигуративной, полностью характеризует состояние системы. Так точка m на рис. 3.2 указывает состояние жидкого раствора состава x_2^m . При изотермическом уменьшении давления эта точка будет перемещаться вниз. В точке a жидкость начнет кипеть, появится первый пузырёк пара состава x_2^b (соответствует точке b). Система станет двухфазной – будет содержать жидкость и пар. При последующем уменьшении давления фигуративная точка, показывающая общий состав гетерогенной системы, будет опускаться по прямой между точками a и d . При этом количество паровой фазы будет увеличиваться, количество жидкой фазы – уменьшаться. Происходить это будет по правилу рычага, которое мы рассмотрим ниже. Когда давление опустится до точки d , вся жидкость перейдет в пар. Последняя капля жидкости имеет состав x_2^c (соответствует точке c) а состав пара будет соответствовать первоначальному составу жидкости x_2^m .

Рассмотренный процесс называется изотермической перегонкой. Однако удобнее проводить перегонку при постоянном давлении, например, при 1 атм. Для этого случая используют T - x -диаграмму, которая представляет собой сечение трёхмерной P - T - x -диаграммы плоскостью, проходящей при $P=const$. Чтобы лучше понять взаимосвязь диаграмм P - x и T - x , называемых диаграммами кипения, рассмотрим схематический вид P - T - x -диаграммы для системы с идеальными растворами (рис. 3.3).

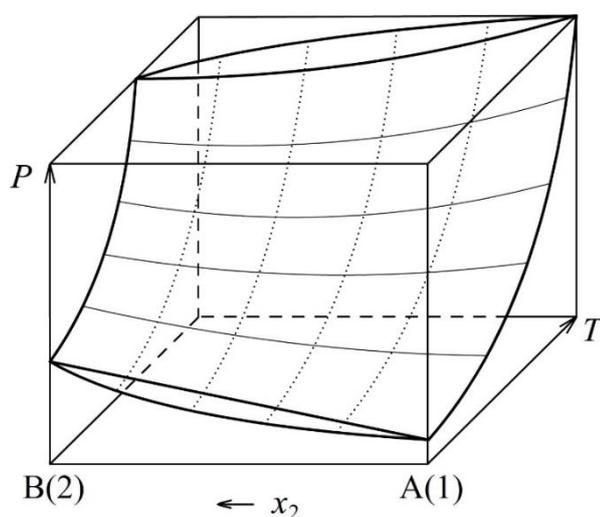


Рис. 3.3. Фрагмент P - T - x -диаграммы состояния для системы с идеальными жидкими растворами

Диаграмма на рис. 3.3 построена в виде прямоугольного параллелепипеда в координатах P - T - x . Боковые грани этой фигуры соответствуют чистым компонентам. На этих гранях мы видим линии температурной зависимости давления насыщенного пара чистого вещества (фрагмент линии ОК на рис. 2.2 на с. 12). На передней грани ($T = \text{const}$) мы видим P - x -диаграмму, аналогичную показанной на рис. 3.2, но в данном случае для наглядности чистый компонент 2 показан слева. От линий жидкости (верхняя) и пара (нижняя) внутрь объёмной фигуры уходят искривлённые поверхности жидкости и пара, между которыми расположена гетерогенная область. Под поверхностью пара находится гомогенная область пара, над поверхностью жидкости – гомогенная область жидкости. Поверхности жидкости и пара на боковых гранях смыкаются в линию и пересекают верхнюю грань ($P = \text{const}$), на которой мы видим T - x -диаграмму (рис. 3.4).

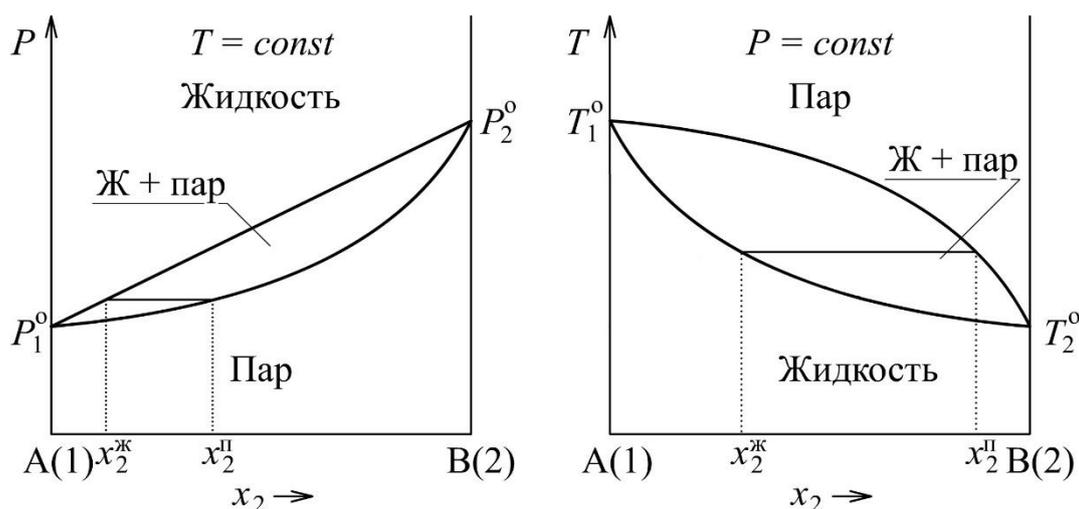


Рис. 3.4. Сравнительный вид диаграмм T - x и P - x для системы с идеальными растворами

Как видно на рис. 3.4, область ненасыщенного пара расположена в верхней части диаграммы T - x (при бóльших температурах). Гетерогенную область на диаграмме T - x ограничивают линия пара (верхняя) и линия жидкости (нижняя). Температура начала кипения раствора нелинейно зависит от концентрации, поэтому линия жидкости в координатах T - x не является прямой.

3.3. Равновесие «жидкость – пар» в системе с неидеальными растворами

В термодинамическом описании неидеальных (реальных) растворов используют активности компонентов. Активность a_i заменяет мольную долю x_i в уравнении химического потенциала компонента идеального раствора, делая это уравнение применимым для реальных растворов:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.6)$$

Если равновесный с раствором пар подчиняется законам идеальных газов, то активность компонента в растворе может быть найдена по парциальному давлению пара компонента P_i :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (3.7)$$

где P_i^0 – давление насыщенного пара чистого компонента при той же температуре.

Рациональный коэффициент активности компонента γ_i показывает отличие активности компонента a_i от его мольной доли x_i в растворе:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.8)$$

По существу, коэффициент активности компонента выражает отклонения от идеальности раствора:

- при положительных отклонениях от идеальности $\gamma_i > 1$;
- при отрицательных отклонениях от идеальности $0 < \gamma_i < 1$.

Зависимость общего давления пара $P_{\text{общ}}$ компонентов над жидким раствором от мольной доли $x_2^{\text{ж}}$ компонента 2 в этом растворе, аналогичная уравнению (3.2), в данном случае имеет вид:

$$\begin{aligned} P_{\text{общ}} &= P_1 + P_2 = P_1^0 a_1 + P_2^0 a_2 = P_1^0 \gamma_1 (1 - x_2^{\text{ж}}) + P_2^0 \gamma_2 x_2^{\text{ж}} = \\ &= P_1^0 \gamma_1 + (P_2^0 \gamma_2 - P_1^0 \gamma_1) x_2^{\text{ж}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Коэффициенты активности компонентов при $T = \text{const}$ зависят от концентрации раствора, поэтому линия жидкости $P_{\text{общ}} = f(x_2^{\text{ж}})$ на диаграмме P - x , построенная по (3.9), в общем случае не является прямой.

В соответствии с уравнением (3.9) при отрицательных отклонениях от идеальности жидких растворов линия жидкости на диаграмме P - x будет вогнутой, расположенной ниже прямой закона Рауля, (см. рис. 3.1 на с. 32), в случае положительных – выпуклой, находящейся выше указанной прямой (рис. 3.5 и 3.6).

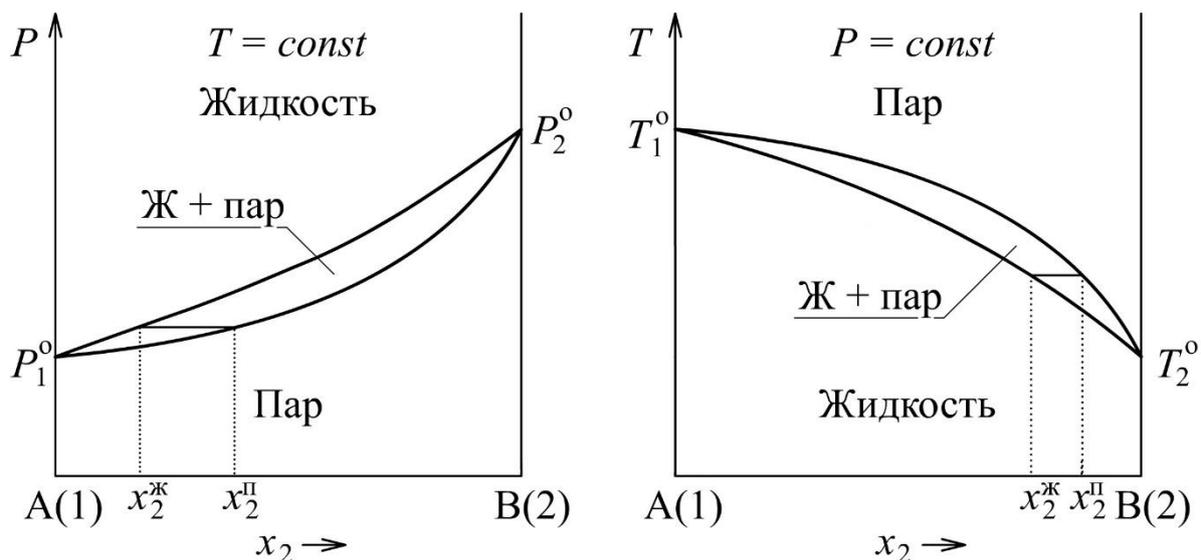


Рис. 3.5. Диаграммы P - x и T - x эотропной системы с отрицательными отклонениями от идеальности

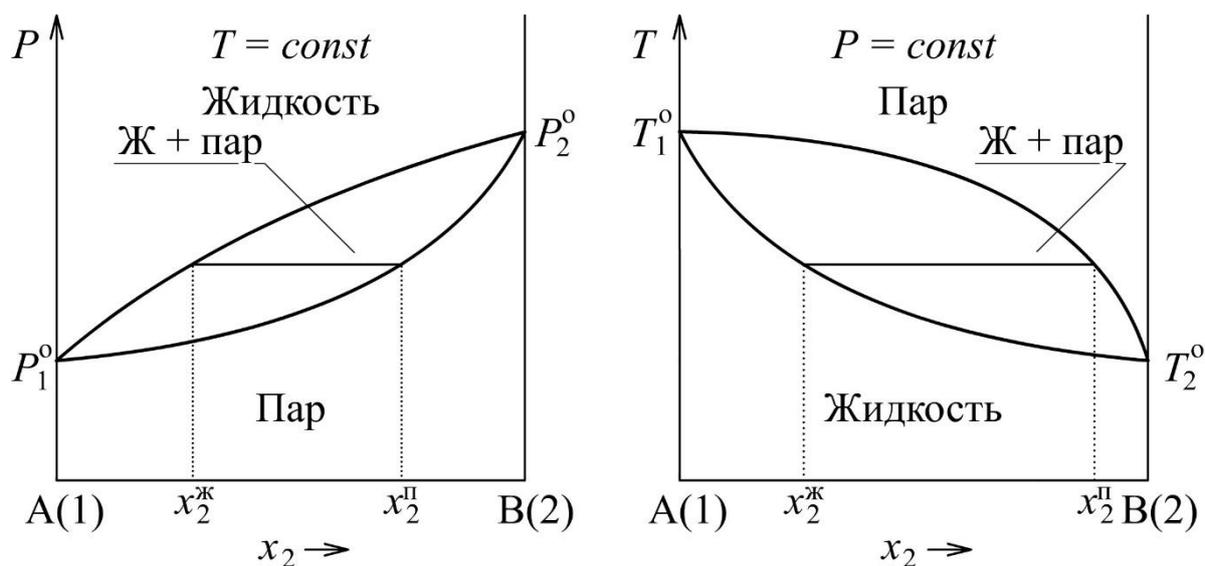


Рис. 3.6. Диаграммы P - x и T - x эотропной системы с положительными отклонениями от идеальности

При большом смещении линии жидкости по отношению к линии закона Рауля на линиях жидкости и пара на диаграммах P - x и T - x возникают точки максимума или минимума, называемые *точками азеотропа*. В случае положительных отклонений от идеальности на диаграмме P - x появляется максимум, а на диаграмме T - x – минимум. При отрицательных отклонениях от идеальности на диаграмме P - x имеется минимум, а на диаграмме T - x – максимум⁷ (точки «Аз» на рис 3.7 и 3.8).

Наличие точки азеотропа определяется термодинамикой растворов и давлениями насыщенных паров чистых компонентов P_1^0 и P_2^0 . Точка азеотропа на диаграммах P - x и T - x бинарной системы возникает при условии

$$\gamma_1 P_1^0 = \gamma_2 P_2^0 \quad (3.10)$$

Условие (3.10) показывает, что чем ближе давления насыщенных паров компонентов, тем меньшие отклонения от идеальности необходимы для возникновения точки азеотропа.

Жидкие растворы, отвечающие точкам экстремума температуры или давления, называются *азеотропными* (нераздельно кипящими)⁸. В точке экстремума кривые жидкости и пара касаются друг друга, и имеют общую касательную, располагающуюся параллельно оси составов.

Для точек азеотропа соблюдается *второй закон Коновалова*: в бинарной системе при равновесии двух фаз в точках экстремумов давления (при $T = const$) или температуры (при $P = const$) равновесные фазы имеют одинаковый состав⁹. Обратим внимание на то, что линии равновесных составов жидкого раствора и пара не могут соприкоснуться или пересекаться не в точках азеотропа.

В случае идеального раствора энергии взаимодействия молекул компонентов в растворе одинаковы и возникновение азеотропа невозможно.

⁷ Свойство взаимно перпендикулярных сечений P - T - x -диаграммы состояния.

⁸ Азеотропными называют и системы, на диаграммах состояния которых есть точки азеотропа. Системы, не имеющие точек азеотропа, называют зеотропными.

⁹ Это утверждение справедливо для равновесия двух фаз любой природы. Оно теоретически предсказано Д. У. Гиббсом до экспериментов Д. П. Коновалова, поэтому его называют также законом (теоремой) Гиббса – Коновалова.

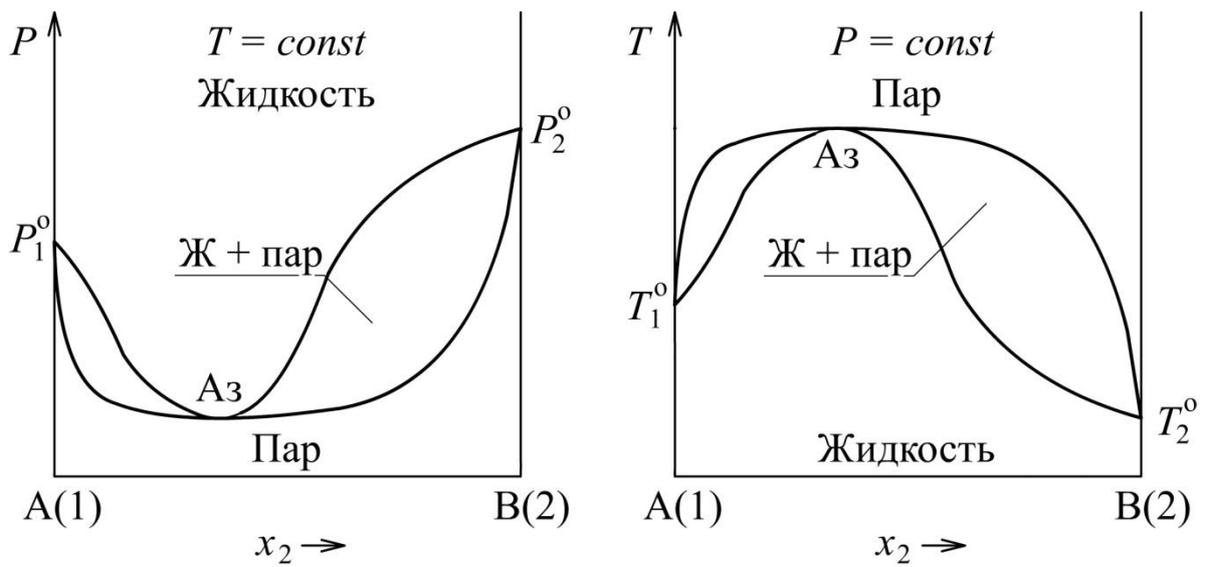


Рис. 3.7. Диаграммы P - x и T - x азеотропной системы с отрицательными отклонениями от идеальности

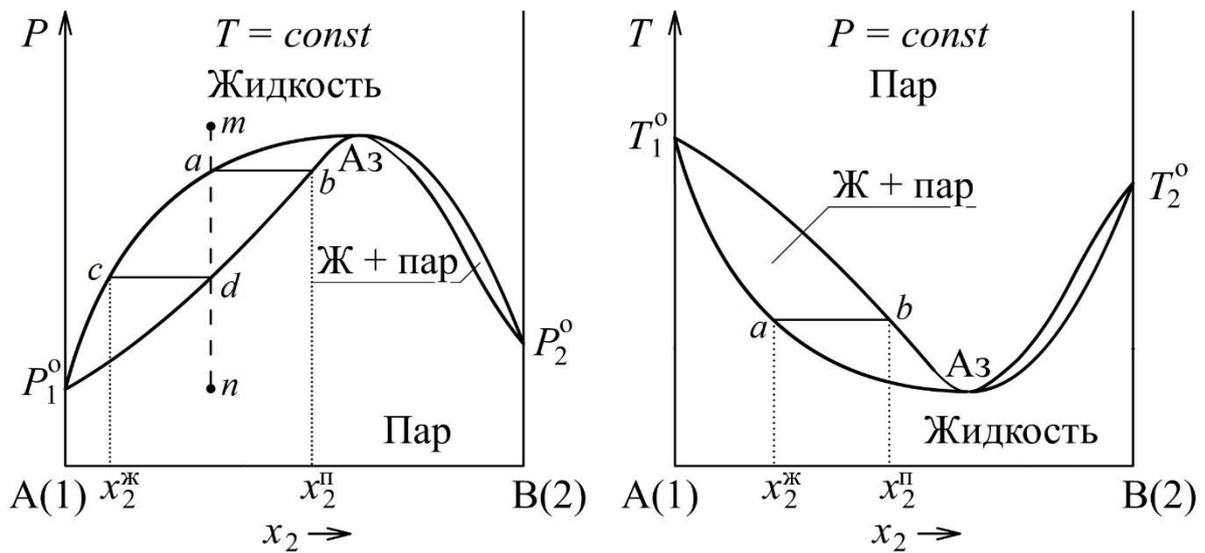


Рис. 3.8. Диаграммы P - x и T - x азеотропной системы с положительными отклонениями от идеальности

Многие реальные растворы по свойствам оказываются близкими к регулярным (см. разд. 3.1). В случае регулярных растворов отклонения от идеальности определяются энергетическим фактором. При этом если энергия взаимодействия между однородными молекулами в растворе больше, чем энергия взаимодействия между разнородными молекулами, то наблюдаются положительные отклонения от идеальности. Отрицательные отклонения от идеальности наблюдаются, когда энергия взаимодействия между одинаковыми молекулами в растворе меньше энергии взаимодействия между различными молекулами.

Регулярные растворы с положительными отклонениями от идеальности обычно образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты. При отрицательных отклонениях от идеальности в системах с регулярными растворами при смешении компонентов наблюдается выделение теплоты. Приближение регулярных растворов используется для описания систем, в которых различия молекулярных масс компонентов невелики и компоненты близки по химической природе. В большинстве случаев неидеальные растворы по термодинамическим свойствам существенно отличаются от регулярных.

Термодинамическое описание реальных растворов даёт возможность расчёта диаграмм состояния и проектирования процессов разделения растворов на чистые компоненты путём ректификации. При этом возможность разделения жидкой системы на чистые компоненты может быть ограничена самой природой системы – наличием в системе азеотропа.

С точки зрения практики важно то, что система без азеотропа может быть разделена методом ректификации на образующие её чистые компоненты. Система с азеотропом может быть разделена на компонент, в исходном растворе находящийся в избытке по отношению к азеотропу, и сам азеотроп. Наиболее известной системой такого типа является система этанол–вода, которая имеет минимум температуры кипения (78,13 °C) при давлении 1 атм и составе 95,57 масс. % этанола. Именно по этой причине чистый этиловый спирт не может быть выделен простой ректификацией из растворов с содержанием спирта, меньшим 95,57 масс. %.

3.4. Применение правила фаз Гиббса

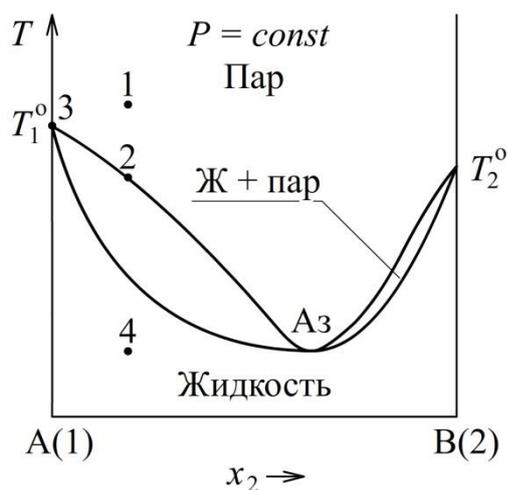
Правило фаз Гиббса было рассмотрено выше в разд. 1.2. Для систем, на состояние которых влияют два внешних параметра – температура и давление – оно имеет вид уравнения (1.4).

При расчёте числа степеней свободы фазовых областей на P - x - или T - x -диаграммах состояния бинарной системы следует помнить, что названные диаграммы являются сечениями общей P - T - x диаграммы при постоянных температуре или давлении. Условие $T = const$ или $P = const$ является ограничением, понижающим число степеней свободы системы на единицу. С учётом этого выражение правила фаз Гиббса можно записать в следующем виде:

$$f = K - \Phi + 2 - n_{огр} = K - \Phi + 1 - q$$

где q – число дополнительных ограничений ($q = n_{огр} - 1$), часто $q = 0$.

Рассмотрим пример расчёта числа степеней свободы нескольких систем, состояние которых задано точками на схематической диаграмме рис. 3.9. При этом традиционная задача расчёта «числа степеней свободы в точке» обычно понимается так, что координаты выбранных точек не считаются дополнительными ограничениями.



$$f_1 = K - \Phi + 1 - q = 2 - 1 + 1 - 0 = 2$$

$$f_2 = K - \Phi + 1 - q = 2 - 2 + 1 - 0 = 1$$

$$f_3 = K - \Phi + 1 - q = 1 - 2 + 1 - 0 = 0$$

$$f_4 = K - \Phi + 1 - q = 2 - 1 + 1 - 0 = 2$$

$$f_{Az} = K - \Phi + 1 - q = 2 - 2 + 1 - 1 = 0$$

(в точке азеотропа $x_i^ж = x_i^п$,

поэтому $q = 1$)

Рис. 3.9. К расчёту числа степеней свободы по правилу фаз Гиббса

Другими словами, речь идёт о расчёте числа степеней свободы той фазовой области диаграммы, которой принадлежит заданная точка.

3.5. Изображение процессов изобарного нагревания или охлаждения на T - x -диаграмме

Анализ изменения фазового состава системы в процессах изобарного нагревания или охлаждения удобно проводить с помощью T - x -диаграммы состояния, построенной для заданного давления ($P = const$).

Пример описания изотермического процесса в бинарной системе с идеальными растворами приведён выше в разд. 3.2. Путь процесса изобарного нагревания или охлаждения на диаграмме T - x строится аналогично (рис. 3.10).

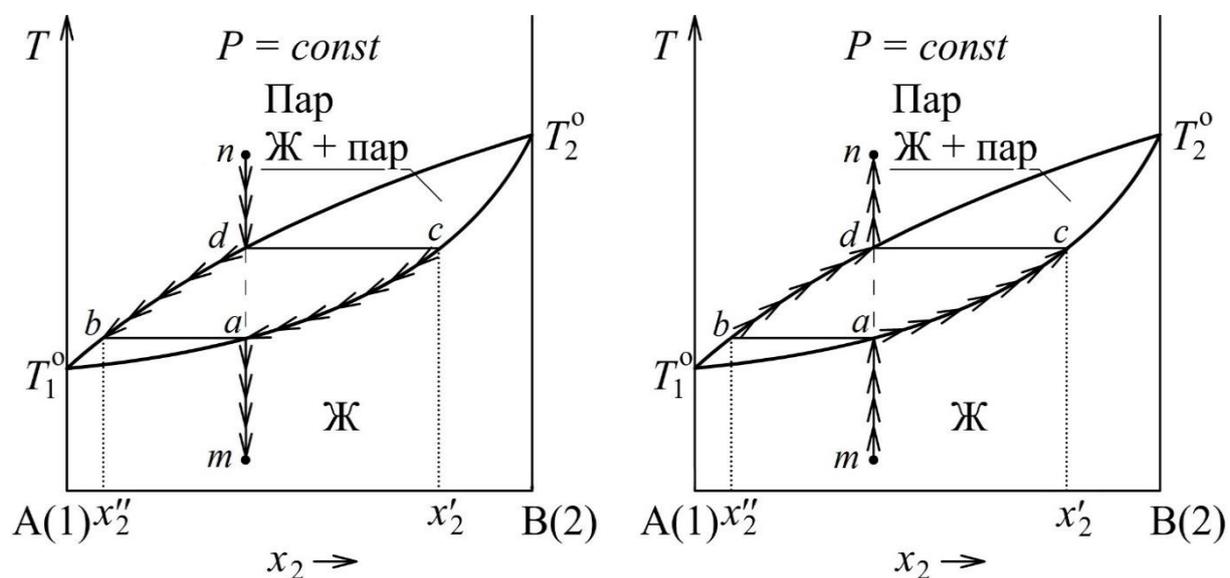


Рис. 3.10. Изображение пути процесса изобарного охлаждения (слева) или нагревания (справа) на T - x -диаграмме состояния

Процесс протекает в закрытой системе при неизменном общем составе системы. Поэтому построение пути изобарного процесса (изменения состояния фаз) следует начинать с штриховой вертикальной прямой общего состава, проходящей при заданной концентрации (прямая mn на рис. 3.10). Состояние фаз в ходе процесса будем изображать частыми стрелками. Процесс осуществляется медленно, так что его можно считать практически равновесным.

Если изобарно нагревать жидкий раствор, первоначальное состояние которого указано точкой m (рис. 3.10 справа), то система будет оставаться

гомогенной жидкой, не изменяя своего состава, до пересечения в точке a штриховой вертикали с линией равновесной жидкости – с кривой начала кипения. Здесь начнётся кипение жидкости – образуется первый пузырёк пара, состав которого x_2'' можно найти на линии пара, проведя конноду ab . При дальнейшем медленном нагревании состав пара будет изменяться вдоль линии пара, а состав жидкости – вдоль линии жидкости. При этом количество жидкости будет постепенно уменьшаться, а количество пара – увеличиваться. Состав последней капли жидкости x_2' можно найти по конноде dc , проведённой при температуре, при которой состав равновесного пара (точка d) станет равным первоначальному составу жидкости. Далее пар будет нагреваться до конечного состояния процесса (точка n).

Процесс изобарного охлаждения пара, состояние которого указано точкой n , с его постепенной конденсацией пойдёт по тому же пути в противоположном направлении (рис. 3.10 слева).

Если пар, состояние которого задано на диаграмме точкой n , изобарно охлаждать, то, не меняя своего состава, он охладится до температуры, соответствующей точке d пересечения штриховой линии с линией насыщенного пара – с кривой начала конденсации (рис. 3.10 слева). Коннода dc , проведённая через эту точку в гетерогенной области до линии жидкости, покажет состав первой капли жидкости x_2' , сконденсировавшейся из пара (точка c). При дальнейшем охлаждении состав пара будет меняться по линии равновесного пара, а состав жидкости – по линии равновесной жидкости. При этом количество пара будет постепенно уменьшаться, а количество жидкости будет увеличиваться. Состав последнего пузырька пара x_2'' можно найти по последней конноде ab , проведённой при той температуре, при которой состав равновесной жидкости в точке a станет равным первоначальному составу пара. Далее полученный жидкий раствор будет охлаждаться до конечного состояния, указанного на диаграмме точкой m .

Изменения равновесных количеств вещества в паре и в жидкой фазе в ходе описанных выше процессов происходят в точном соответствии с *правилом рычага*, которое будет рассмотрено в следующем разделе (3.6).

3.6. Правило рычага

Правило рычага позволяет определить количество вещества в двух равновесных фазах гетерогенной системы, например, количество вещества обоих компонентов в равновесных жидкости и паре.

Пусть в системе в целом содержится n молей компонентов 1 и 2, из них q молей находятся в паре и $(n - q)$ молей – в жидкости. Составим материальный баланс системы по компоненту 2. Мольную долю этого компонента в паре обозначим $x_2^{\text{п}}$, его мольную долю в жидкости запишем как $x_2^{\text{ж}}$, а в системе в целом – $x_2^{\text{о}}$. Число молей компонента 2 в системе в целом $n \cdot x_2^{\text{о}}$ распределяется между жидкостью и паром:

$$n \cdot x_2^{\text{о}} = q \cdot x_2^{\text{п}} + (n - q) \cdot x_2^{\text{ж}} \quad (3.11)$$

Раскрывая скобки, найдём:

$$\begin{aligned} n \cdot x_2^{\text{о}} &= q \cdot x_2^{\text{п}} + n \cdot x_2^{\text{ж}} - q \cdot x_2^{\text{ж}} \\ q \cdot (x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{п}}) &= n \cdot (x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{о}}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Преобразуя выражение (3.12), найдём количество вещества в паре:

$$q = n \cdot \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{о}}}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{п}}} \quad (3.13)$$

Тогда количество вещества в равновесной жидкой фазе:

$$n - q = n - n \cdot \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{о}}}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{п}}} = n \left(1 - \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{о}}}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{п}}} \right) = n \cdot \frac{x_2^{\text{о}} - x_2^{\text{п}}}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{п}}} \quad (3.14)$$

Из (3.13) и (3.14) получим главное выражение *правила рычага*:

$$\frac{q}{n - q} = \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{о}}}{x_2^{\text{о}} - x_2^{\text{п}}} = \frac{ao}{ob} \quad (3.15)$$

Отношение количеств вещества в двух равновесных фазах системы равно отношению длин противолежащих отрезков, на которые делит конноту точка общего состава системы (рис. 3.11, точка О).

Из (3.13) и (3.14) следуют два других выражения правила рычага:

$$\frac{q}{n} = \frac{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{о}}}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{п}}} = \frac{ao}{ab} \quad (3.16)$$

$$\frac{n - q}{n} = \frac{x_2^{\text{о}} - x_2^{\text{п}}}{x_2^{\text{ж}} - x_2^{\text{п}}} = \frac{ob}{ab} \quad (3.17)$$

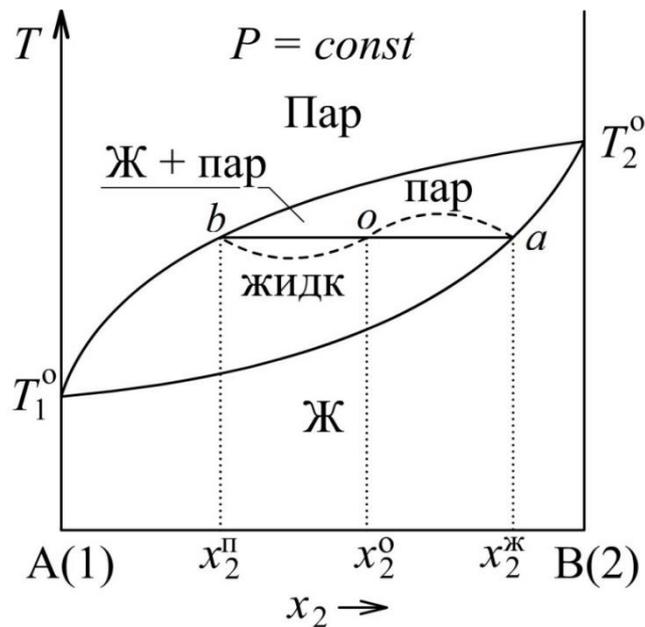


Рис. 3.11. Графическая иллюстрация правила рычага

Записанные выражения правила рычага (3.15) – (3.17) действуют в случаях, когда состав на оси абсцисс диаграммы T - x или P - x выражен в мольных долях или мольных процентах. Если же состав системы на диаграмме выражен в массовых долях или массовых процентах, то записанные выражения правила рычага сохраняют своё действие применительно к массам равновесных фаз и к массе системы в целом.

3.7. Диаграммы «состав жидкости – состав пара»

Для анализа равновесных составов жидкости и пара часто используют диаграмму «состав жидкости – состав пара»¹⁰. Она строится по данным соответствующей диаграммы T - x ($P = const$) или P - x ($T = const$) и является дополнительной по отношению к исходной диаграмме.

Составы жидкого раствора и пара часто представляют в мольных долях или мольн. % более летучего компонента (компонента с большим давлением пара при $T = const$ или с меньшей температурой кипения при $P = const$). Вид диаграмм «состав жидкости – состав пара» для эотропной системы и двух азеотропных систем показан на рис. 3.12.

¹⁰ Её называют также « x - y -диаграммой», если состав пара $x_2^п$ обозначен как y_2 .

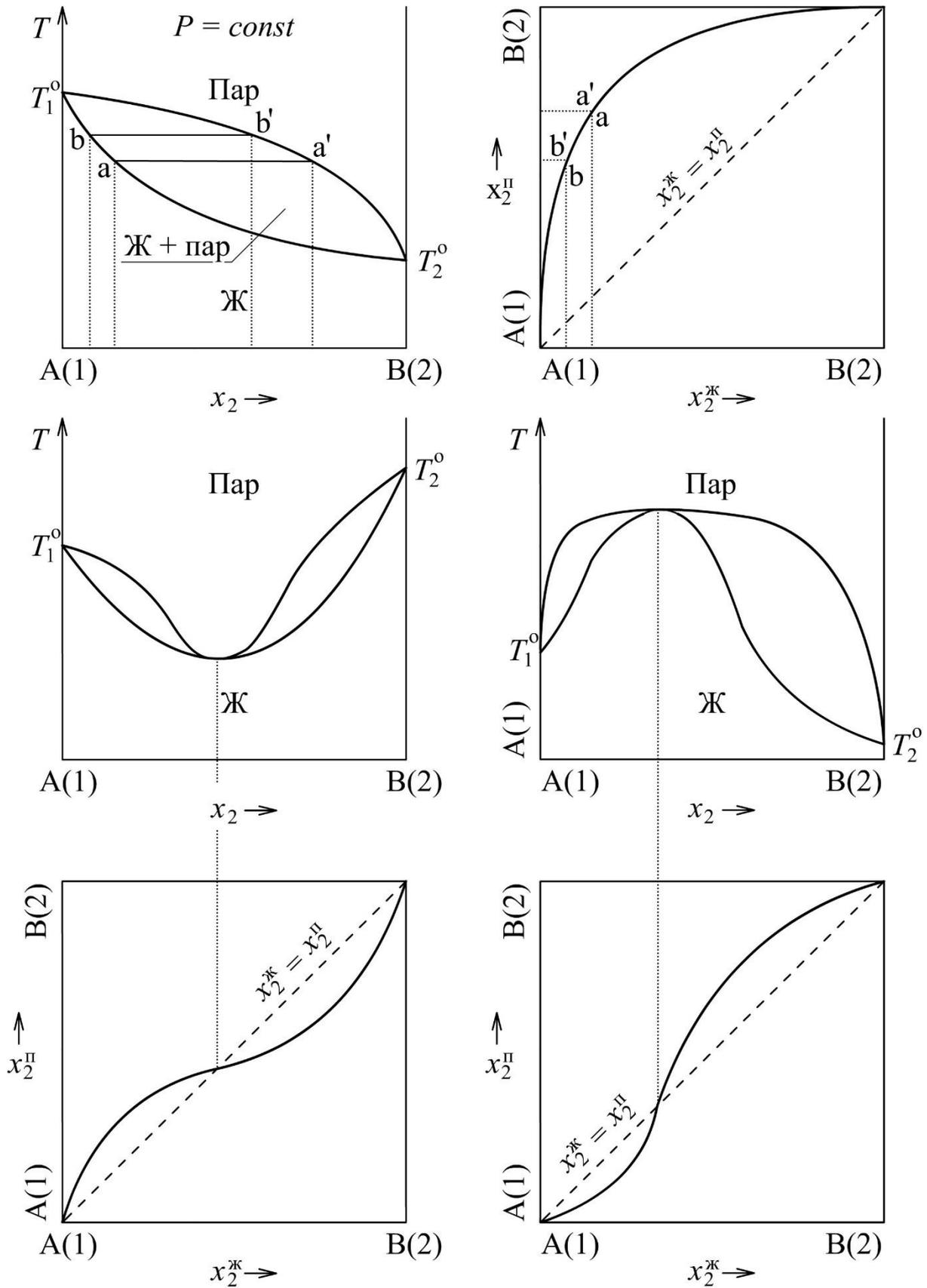


Рис. 3.12. Вид диаграмм «состав жидкости – состав пара»

Лабораторная работа №3

Изучение равновесий «жидкость – пар» в двойных жидких системах

Целью данной работы является построение T - x -диаграммы состояния и соответствующей x - y -диаграммы двойной жидкой системы. Чтобы построить T - x -диаграмму, необходимо определять температуры начала кипения жидких растворов разного состава при постоянном давлении (1 атм). Для этого в данной работе используется эбулиоскоп¹¹ Свентославского, схема которого представлена на рис. 3.13.

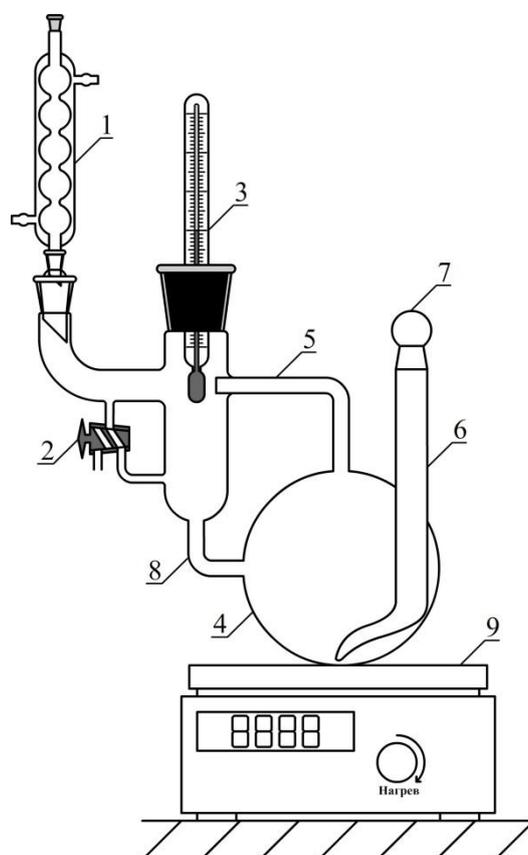


Рис. 3.13. Эбулиоскоп Свентославского

1 – холодильник; 2 – кран для накопления и отбора конденсата; 3 – термометр; 4 – куб для жидкости; 5 – трубка для подачи пара на головку термометра; 6 – трубка для удаления остатка жидкости с помощью насоса Комовского; 7 – притертая пробка; 8 – трубка для стока конденсата; 9 – электрический нагреватель

¹¹ От лат. «bullire» – «кипеть» и греч. «σκολεω» – «наблюдать» – прибор для наблюдения за кипением жидкости.

Принцип работы эбулиоскопа Свентославского заключается в следующем. Исследуемую жидкость известного состава через обратный холодильник 1 помещают в куб 4, который нагревается с помощью электрического нагревателя 9. Объем жидкого раствора, первоначально заливаемого в куб, составляет 5 мл. При кипении раствора смесь пара и мельчайших капелек жидкости по трубке 5 поступает в пространство, где находится головка термометра 3. Вначале кипящая жидкость может быть перегрета, однако, за счёт частичного испарения жидкости перегрев ликвидируется и температура жидкости снижается до равновесного значения. Поэтому температура, которая устанавливается в пространстве, где находится головка термометра 3, будет соответствовать температуре сосуществования пара и жидкости при данном давлении. Пар, попадая в водяной холодильник 1, полностью конденсируется, и жидкий конденсат через двухходовой кран 2 и трубку 8 стекает обратно в куб 4. Благодаря такой конструкции состав кипящей жидкости остаётся постоянным, а следовательно, и температура кипения также не будет изменяться. Трубка 5 даёт возможность более точного измерения температуры кипения. Если температура кипения не меняется в течение 2–3 минут, то с помощью двухходового крана 2 отбирают небольшое количество конденсата. Состав конденсата определяют по его показателю преломления и считают его равным составу равновесного пара.

Последовательность выполнения работы

В нескольких конических колбах с притёртыми пробками приготовить по 10 мл бинарных растворов органических жидкостей с различным объёмным содержанием компонентов (число растворов и их концентрации указывает лаборант). С помощью рефрактометра измерить показатели преломления приготовленных растворов и чистых компонентов – органических жидкостей. Построить график зависимости показателя преломления от состава смеси, т.е. калибровочную кривую. Если известны плотности чистых жидкостей, то при определении состава растворов можно перейти от объёмных процентов к мольным процентам.

Поместить в эбулиоскоп первый раствор с известным составом и определить температуру начала его кипения. Затем с помощью двухходового крана 2 отобрать несколько капель конденсата в заранее подготовленную колбу с притертой крышкой. Крышку колбы необходимо закрыть как можно быстрее для того, чтобы состав конденсата не изменился за счёт испарения. Перекрыть двухходовой кран 2 и вновь измерить температуру кипения. Температура кипения после отбора пробы не должна отличаться от температуры кипения до отбора пробы более чем на 1 °С. Конденсат необходимо охладить до комнатной температуры, при которой определялась зависимость показателя преломления от состава смеси. С помощью рефрактометра измерить показатель преломления конденсата и по калибровочному графику определить его состав, равный составу равновесного пара. С помощью насоса Комовского через трубку 6 удалить остатки жидкости из куба 4, открыв притертую пробку 7. Далее залить в куб жидкий раствор нового состава и провести повторно все описанные выше операции. Повторить описанные операции со всеми подготовленными растворами. Результаты записать в таблицу:

Смесь №	Температура кипения, °С			Показатель преломления		Состав, % (указать компонент)	
	до отбора пробы	после отбора пробы	средняя	жидкости	конденсата	жидкости	пара
1							
2							

По результатам экспериментов построить T - x -диаграмму кипения системы при внешнем давлении 1 атм, а также x - y -диаграмму зависимости равновесного состава пара от состава жидкости (по более легколетучему компоненту). Диаграммы рекомендуется строить на одном листе миллиметровой бумаги одну под другой, сохраняя одинаковым масштаб по оси абсцисс (ось составов жидких растворов, удобный масштаб 10 см на 100 % содержания компонента).

Лабораторная работа №9

Изучение температурной зависимости активности компонента, расчёт парциальных мольных теплоты и энтропии растворения

Целью данной работы является определение равновесного давления пара компонента над раствором, расчёт активности и коэффициента активности компонента, а также парциальных мольных теплоты и энтропии растворения компонента.

В качестве объектов исследования можно использовать водные растворы органических веществ с малым давлением насыщенного пара, неограниченно растворимых в воде, например, растворы этиленгликоля или глицерина. Натуральные логарифмы давления насыщенного пара данных веществ при различных температурах описываются уравнениями:

вода:

$$\ln(P/\text{Па}) = -\frac{5184}{T} + 25,45$$

этиленгликоль:

$$\ln(P/\text{Па}) = -\frac{7062}{T} + 26,53$$

глицерин:

$$\ln(P/\text{Па}) = -\frac{9532}{T} + 28,82$$

Так, при температуре 25 °С давление насыщенного пара воды составляет 3,17 кПа, тогда как для этиленгликоля и глицерина оно равно 17 Па и 0,043 Па соответственно. При температуре 70 °С давления насыщенных паров тех же веществ составляют 31,16 кПа, 384 Па и 2,84 Па соответственно. Это позволяет считать этиленгликоль и глицерин практически нелетучими веществами по сравнению с водой и полагать, что в паровой фазе над их водными растворами присутствует практически только вода.

Равновесное общее давление пара над растворами определяется методом точек кипения, описанным в тексте лабораторной работы №8 (с. 26). В данном случае это общее давление пара принимается равным парциальному давлению пара воды ($P = P_1 + P_2 \approx P_1$).

Последовательность выполнения работы

Схема установки для определения равновесного давления пара над жидкостью методом точек кипения показана на рис. 2.4 (с. 26). По заданию преподавателя в сосуд 5 лаборант помещает водный раствор нелетучего растворённого вещества с известной концентрацией (w_2 , масс. %). Для последующих расчётов найдём мольную долю растворённого вещества x_2 :

$$x_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{100\% - w_2}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}$$

где M_1 и M_2 – молярные массы растворителя (воды) и растворённого вещества соответственно. Мольная доля растворителя $x_1 = 1 - x_2$.

Далее следует выполнить измерения равновесного давления паров над раствором методом точек кипения в порядке, описанном в работе №8. Исследуемый интервал температур 30 – 75 °С.

Результаты измерений и вычислений необходимо записать в таблицу по следующему образцу:

№ изм.	$t, ^\circ\text{C}$	$P_1,$ мм рт. ст.	T, K	$1/T,$ K^{-1}	$P_1, \text{Па}$	$\ln(P_1/\text{Па})$	a_1	γ_1
1								
2								

По результатам эксперимента следует построить график зависимости логарифма равновесного давления пара воды $\ln(P_1/\text{Па})$ от обратной температуры $1/T$ (K^{-1}). На графике провести прямую линию в соответствии с уравнением

$$\ln(P_1/\text{Па}) = -\frac{A}{T} + B$$

Графически (по тангенсу угла наклона) или с помощью метода наименьших квадратов (Приложение П2) определить параметры A и B в названном уравнении. Далее получить уравнения для температурной зависимости активности и коэффициента активности растворителя (воды):

$$\begin{aligned}\ln a_1 &= \ln \frac{P_1}{P_1^0} = \ln P_1 - \ln P_1^0 = -\frac{A}{T} + B - \left(-\frac{5184}{T} + 25,45\right) = \\ &= -\frac{A - 5184}{T} + (B - 25,45)\end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{a_1}{x_1} = \ln a_1 - \ln x_1 = -\frac{A - 5184}{T} + (B - 25,45) - \ln x_1$$

где P_1^0 – давление насыщенного пара чистой воды при той же температуре.

Далее следует получить уравнение температурной зависимости относительного химического потенциала воды:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{G}_1 = RT \ln a_1 = -(A - 5184)R + (B - 25,45)RT$$

Затем вычислить парциальную мольную энтальпию растворения (парциальную мольную теплоту растворения) воды $\Delta\bar{H}_1$ и парциальную мольную энтропию растворения воды $\Delta\bar{S}_1$ в данном растворе:

$$\Delta\bar{H}_1 = -RT^2 \frac{d \ln a_1}{dT} = -RT^2 \cdot \frac{A - 5184}{T^2} = -(A - 5184)R$$

$$\begin{aligned}\Delta\bar{S}_1 &= -\frac{d\Delta\mu_1}{dT} = -\left(R \ln a_1 + RT \frac{d \ln a_1}{dT}\right) = \\ &= -\left[-R \frac{A - 5184}{T} + R(B - 25,45) + RT \frac{A - 5184}{T^2}\right] = \\ &= -(B - 25,45)R\end{aligned}$$

Парциальную мольную энтропию растворения воды $\Delta\bar{S}_1$ в данном растворе можно вычислить иначе, используя уравнение

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1 &= \Delta\bar{G}_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1 \\ \Delta\bar{S}_1 &= \frac{\Delta\bar{H}_1 - \Delta\bar{G}_1}{T} = \frac{-(A - 5184)R + (A - 5184)R - (B - 25,45)RT}{T} = \\ &= -(B - 25,45)R\end{aligned}$$

Далее используя полученные выше уравнения $\ln a_1 = f(T)$ и $\ln \gamma_1 = f(T)$, вычисляют активность a_1 и коэффициент активности γ_1 растворителя в данном растворе при температуре каждого измерения. Результаты расчётов записывают в соответствующие столбцы таблицы данных. По значениям коэффициента активности делается вывод об отклонениях от идеальности исследуемого раствора.

3.8. Фазовое равновесие «жидкость – кристаллы» в двухкомпонентной системе

При изобарном нагревании твёрдой (кристаллической) фазы чистого вещества при давлении выше давления тройной точки при определённой температуре достигается равновесие твёрдой и жидкой фаз. Эта температура называется температурой плавления вещества. Фигуративная точка, выражающая равновесное состояние системы при температуре плавления на P - T -диаграмме состояния, принадлежит линии плавления ОВ (см. рис. 2.2 в разд. 2.1 на с. 12).

При нагревании смеси двух твёрдых веществ до температуры, превышающей температуру плавления каждого из них, будет получена однородная жидкая смесь, т.е. жидкая фаза – раствор (расплав)¹². Если такой раствор (расплав) медленно охлаждать, то при некоторой температуре начнётся кристаллизация – образование твёрдой фазы или смеси двух твёрдых фаз. Ответ на вопрос о том, что будет получено в результате медленной кристаллизации, можно получить с помощью диаграммы состояния, которая для области равновесия «жидкость – кристаллы» называется диаграммой плавкости.

В соответствии с правилом фаз Гиббса (см. разд. 1.2 на с. 7) общая диаграмма состояния двухкомпонентной системы представляет собой совокупность поверхностей в системе координат P - T - x (давление, температура и мольная доля одного из компонентов). Пример такой диаграммы для равновесия «жидкость – пар» в системе с идеальными растворами показан на рис. 3.3 в разд. 3.2 (с. 36). Трёхмерные P - T - x -диаграммы для области равновесия «жидкость – кристаллы» зачастую имеют достаточно сложный вид и используются в специальных прикладных областях (например, в материаловедении полупроводников).

Если система конденсирована, то небольшие изменения давления

¹² При больших положительных отклонениях от идеальности в жидком состоянии могут быть получены две различные жидкие фазы – происходит расслаивание. Двухкомпонентные системы с расслаиванием в жидком состоянии в данном разделе не рассматриваются.

мало влияют на равновесие, поэтому при изучении конденсированных систем часто полагают давление постоянным. Если выбрать это давление большим, чем давление насыщенных паров смесей любого состава, то в системе не будет газовой фазы. Это даёт возможность использовать T - x -диаграммы плавкости, представляющие собой сечения общей P - T - x -диаграммы при $P = const$.

Диаграммы плавкости выражают все возможные равновесия между жидкими и твёрдыми фазами, образуемыми компонентами системы при различных концентрациях и температурах, но при постоянном давлении. В экспериментах, проводимых для построения этих диаграмм, исследуемый интервал температур выбирается так, чтобы на диаграмме отражалось как равновесие жидких фаз с другими жидкими и твёрдыми фазами, так и превращения, протекающие в системе ниже температуры её полного отвердевания.

Вид диаграммы плавкости конкретной системы определяется взаимной растворимостью веществ в твёрдом состоянии, т.е. возможностью образования твёрдых растворов.

Твёрдые растворы – кристаллические фазы переменного состава, содержащие два или более компонента. Существует два основных типа твёрдых растворов: *твёрдые растворы замещения* (частицы одного компонента замещают в решётке частицы другого) и *твёрдые растворы внедрения* (частицы одного компонента внедряются между регулярными узлами решётки другого). Твёрдые растворы замещения могут существовать в широкой области концентраций, если кристаллические решётки веществ однотипны. Твёрдые растворы внедрения часто существуют в узких ограниченных областях, так как при их образовании кристаллическая решётка испытывает существенные напряжения.

Наиболее простой вид имеет диаграмма плавкости *изоморфной* бинарной системы, для компонентов которой характерен полный (или неограниченный) изоморфизм.

Изоморфизм (полный или неограниченный) – близкое подобие структуры и химической связи двух веществ, при котором они образуют

взаимные твёрдые растворы замещения при любом соотношении компонентов (неограниченный ряд твёрдых растворов замещения). При этом соблюдаются *необходимые условия полного* (неограниченного) *изоморфизма* двух веществ:

- один и тот же тип кристаллической структуры;
- один и тот же тип химической связи;
- параметры кристаллической решётки различаются не более чем на 10–13 %.

При соблюдении этих условий и существовании неограниченного ряда твёрдых растворов замещения соответствующую бинарную систему также называют *изоморфной*.

Пример изоморфной системы – система NaCl–AgCl (рис. 3.14). Она образована веществами, имеющими ионную химическую связь и кубическую (ГЦК) решётку с параметром $a = 0,564$ нм (NaCl) и $a = 0,555$ нм (AgCl). При таком близком подобии структуры и химической связи ионы серебра могут свободно замещать ионы натрия в кристаллической решётке NaCl в любом их соотношении. В результате образуется твёрдый раствор замещения с формулой $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cl}$, где параметр x может принимать любые значения на отрезке от 0 до 1. В предельных вариантах получаем чистые твёрдые компоненты: $x = 0$ соответствует NaCl, $x = 1$ – AgCl.

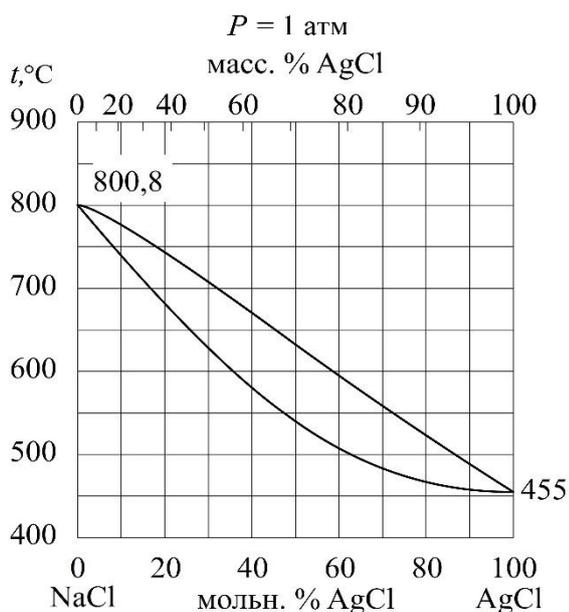


Рис. 3.14. Диаграмма плавкости изоморфной системы NaCl–AgCl [3]

Состав на оси абсцисс диаграммы плавкости задан мольными процентами AgCl. На диаграмме показаны две линии, сходящиеся в точках температур плавления чистых компонентов на осях ординат (слева NaCl, $t_{пл} = 800,8 \text{ }^\circ\text{C}$, справа AgCl, $t_{пл} = 455 \text{ }^\circ\text{C}$). Над верхней линией находится область существования фазы жидкого раствора – расплава. Под нижней линией расположена область фазы твёрдого раствора $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cl}$. Между линиями находится гетерогенная двухфазная область равновесия насыщенных жидкого и твёрдого растворов (расплава и кристаллов).

Рассмотренные линии на диаграмме имеют общепринятые названия. Верхняя – *линия ликвидус*. Нижняя – *линия солидус*.

Линия ликвидус – геометрическое место точек диаграммы, выражающих состояние насыщенного жидкого раствора, находящегося в равновесии с твёрдым раствором. На линии ликвидус находится точка начала равновесной кристаллизации жидкого расплава данного состава при медленном охлаждении системы.

Линия солидус – геометрическое место точек диаграммы, выражающих состояние насыщенного твёрдого раствора, находящегося в равновесии с жидким раствором. На линии солидус находится точка конца равновесной кристаллизации твёрдого раствора данного состава при медленном охлаждении системы. Линии ликвидус и солидус всегда являются парными: каждому участку линии ликвидус соответствует свой фрагмент линии солидус.

Записанные выше определения линий ликвидус и солидус пригодны для любых плоских диаграмм плавкости бинарных систем¹³.

Если перечисленные выше условия полного изоморфизма не реализованы, то на диаграмме плавкости проявляются ограниченные области твёрдых растворов, которые имеют бóльшую или меньшую ширину относительно оси концентраций. В этом случае речь идёт о неизоморфных системах или о системах с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии. Такие системы более многообразны, на их диаграм-

¹³ В случае объёмной P - T - x -диаграммы состояния бинарной системы в данных определениях следует говорить не о линиях, а о поверхностях ликвидус и солидус.

мах плавкости могут проявляться как двухфазные, так и трёхфазные равновесия.

Достаточно часто встречаются бинарные системы, на диаграммах плавкости которых проявлено только одно трёхфазное равновесие – *эвтектическое*. Такие системы называют системами с одной эвтектикой.

Примером системы с одной эвтектикой может служить система Ag–Cu (рис. 3.15). На диаграмме плавкости данной системы видны три однофазные области. В верхней части диаграммы находится однофазная область жидкости (обозначена буквой L). Любая точка этой области выражает состояние гомогенного жидкого расплава. Вблизи боковых осей чистых веществ находятся однофазные области твёрдых фаз S_1 и S_2 (области гомогенности). Твёрдая фаза S_1 – твёрдый раствор меди в серебре. Твёрдая фаза S_2 – твёрдый раствор серебра в меди. С повышением температуры области S_1 и S_2 сужаются и в пределе сходятся в точки a и d температур плавления чистых компонентов 961,93 °C (Ag) и 1084,87 °C (Cu). С повышением температуры области S_1 и S_2 сужаются и в пределе сходятся в точки a и d температур плавления чистых компонентов 961,93 °C (Ag) и 1084,87 °C (Cu).

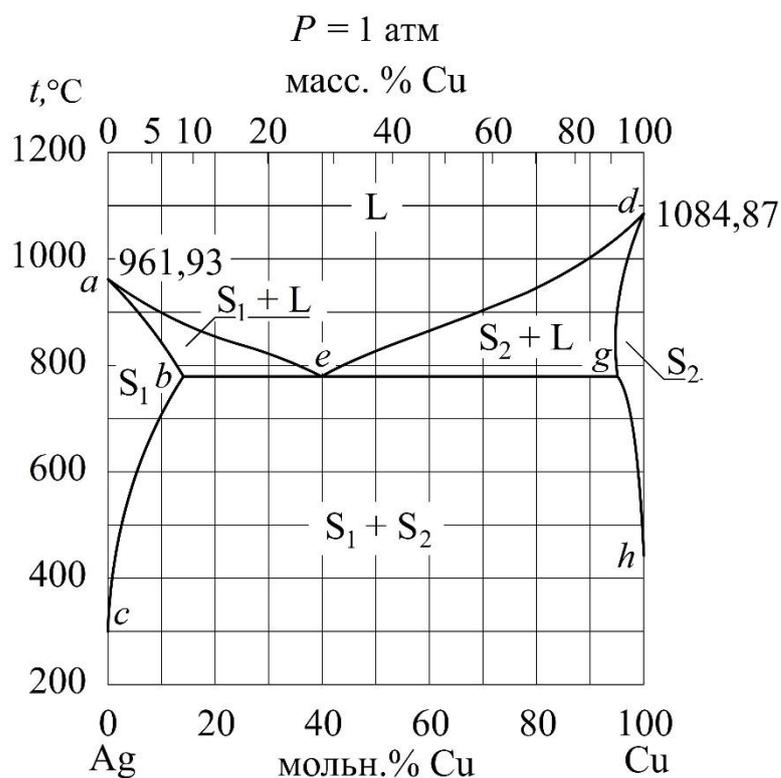


Рис. 3.15. Диаграмма плавкости системы Ag–Cu с эвтектикой и широкими областями гомогенности твёрдых растворов S_1 и S_2 [4]

Однофазные области на диаграммах состояния бинарных систем всегда разделены двухфазными областями. В этих областях в равновесии находятся «соседние» фазы – те, фазовые поля которых разделяет данная двухфазная область. На диаграмме плавкости системы Ag–Cu мы видим три двухфазные области. Это две области равновесия твёрдой фазы с жидкой S_1+L , S_2+L и область равновесия двух твёрдых фаз S_1+S_2 (в этой области система содержит смесь кристаллов фаз S_1 и S_2).

Трёхфазное равновесие в системе Ag–Cu реализуется при температуре 779 °С. Это эвтектическое равновесие (эвтектика).

Эвтектическим равновесием (эвтектикой) в двухкомпонентной системе называется равновесие трёх фаз: двух твёрдых и одной жидкой, при нарушении которого жидкость всегда исчезает с понижением температуры. Фигуративную точку, выражающую состав жидкой фазы при эвтектическом равновесии (точка *e* на рис. 3.15), часто называют «точкой эвтектики» или просто «эвтектикой». Это название распространено в литературе, но следует помнить, что эвтектическая жидкость – только одна из трёх фаз, сосуществующих при эвтектическом равновесии. Полное представление о фазовом составе системы при этом равновесии даётся сочетанием трёх точек, соединённых трёхфазной *эвтектической коннодой* (отрезок *b-e-g* на рис. 3.15)¹⁴. Точка *b* указывает состав твёрдой фазы S_1 , точка *e* – состав жидкой фазы L , точка *g* – состав твёрдой фазы S_2 . Эвтектическое равновесие при $P = const$ инвариантно.

Наименования линий моновариантного равновесия: *ae* и *ed* – *ликвидус*, *ab* – *солидус* фазы S_1 , *dg* – *солидус* фазы S_2 , *bc* – *сольвус* фазы S_1 , *gh* – *сольвус* фазы S_2 .

Линия сольвус – геометрическое место точек диаграммы, выражающих состояние насыщенного твёрдого раствора, находящегося в равновесии с другим твёрдым раствором.

Сочетание линий солидус и сольвус (граница области гомогенности) выражает растворимость компонента в твёрдой фазе растворителя.

¹⁴ В части отечественной учебной литературы эвтектическую конноду также называют «линией солидус».

Рассмотрим T - x -диаграмму плавкости системы Al–Si (рис. 3.16). Как видно, эта диаграмма относится к тому же типу, что и предыдущая (рис. 3.15), но однофазные области твёрдых растворов (кремния в алюминии и алюминия в кремнии) здесь более узкие, их ширина не превышает 1,5 мольн. % и поэтому в некоторых справочниках их вообще не изображают (см., например, рис. 28.14 в справочнике [3]).

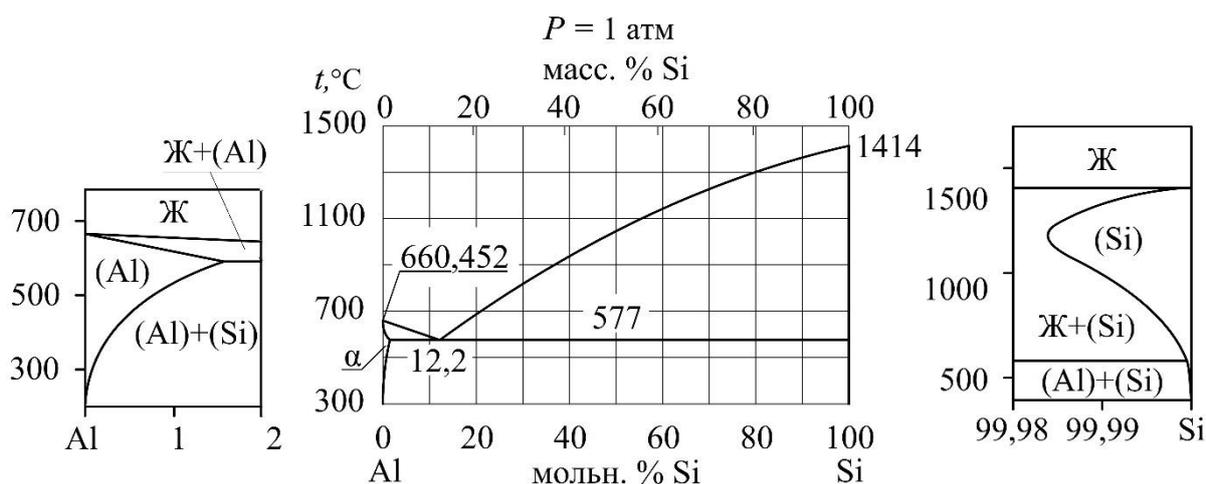


Рис. 3.16. Диаграмма плавкости системы Al–Si с эвтектикой и узкими областями гомогенности твёрдых растворов [4]

В верхней части диаграммы расположена однофазная область жидкости, ограниченная снизу линией ликвидус, выражающей состав насыщенных жидких растворов. Область α -твёрдого раствора кремния в алюминии показана вблизи левой оси ординат и на левой врезке, её ширина достигает 1,5 мольн. % при 577°C . При температурах выше 577°C эта область ограничена справа линией солидус, ниже 577°C – линией сольвус. Область твёрдого раствора алюминия в кремнии более узкая (её ширина не более 0,015 мольн. %), она показана на правой врезке. В масштабе от 0 % до 100 % Si линии солидус и сольвус этого твёрдого раствора показать невозможно, так как они сливаются с вертикальной осью ординат практически чистого кремния.

При температуре 577°C реализуется трёхфазное эвтектическое равновесие, изображаемое эвтектической коннодой (горизонтальный отрезок при 577°C). Эвтектический расплав состава 12,2 мольн. % Si насыщен одновременно как алюминием, так и кремнием.

Компоненты бинарной системы могут взаимодействовать друг с другом, образуя химические соединения. На диаграммах плавкости такие соединения представлены промежуточными кристаллическими фазами. Области гомогенности этих соединений могут быть узкими (соединения-дальтони́ды) или широкими (соединения-бертолли́ды). Широкая область гомогенности соединения-бертоллида обычно расположена вблизи вертикальной линии, отвечающей мольному соотношению компонентов по формуле соединения. Очень узкая область гомогенности соединения-дальтонида на диаграмме часто изображается вертикальной линией, проведённой в соответствии с формульным составом соединения.

Ниже перечислены часто встречающиеся формулы соединений и соответствующие мольные проценты компонентов: АВ (50 % А, 50 % В), АВ₂ (33,3 % А, 66,7 % В), А₂В (66,7 % А, 33,3 % В), АВ₃ (25 % А, 75 % В), А₃В (75 % А, 25 % В), А₂В₃ (40 % А, 60 % В), А₃В₂ (60 % А, 40 % В).

Химические соединения (промежуточные фазы) делятся на два типа по наличию точки *конгруэнтного плавления*: плавящиеся *конгруэнтно* и плавящиеся *инконгруэнтно* (не конгруэнтно)¹⁵. Плавление кристаллической фазы происходит *конгруэнтно*, если состав образующейся жидкой фазы равен составу плавящихся кристаллов. Точка конгруэнтного плавления – точка максимума на соприкасающихся линиях солидус и ликвидус¹⁶.

Схематический вид диаграммы плавкости бинарной системы с конгруэнтно плавящимся соединением показан на рис. 3.17. Видны широкие области гомогенности S₁ и S₃ твёрдых растворов на основе компонентов и область гомогенности S₂ фазы соединения. Проведены горизонтальные линии – конноды трёхфазных эвтектических равновесий S₁ + L + S₂ (отрезок *a-e₁-b*) и S₂ + L + S₃ (отрезок *c-e₂-g*).

Пример системы данного типа – система Au–Te (рис. 3.18). Узкие области гомогенности твёрдых растворов на диаграмме не показаны. Состав соединения 33,3 мольн. % Au, 66,7 мольн. % Te, его формула имеет вид AuTe₂. Температура конгруэнтного плавления соединения 464 °С.

¹⁵ Соединения, разлагающиеся до плавления на другие твёрдые фазы, в данном пособии не рассматриваются.

¹⁶ Эту точку в литературе называют также дистектической точкой (дистектикой).

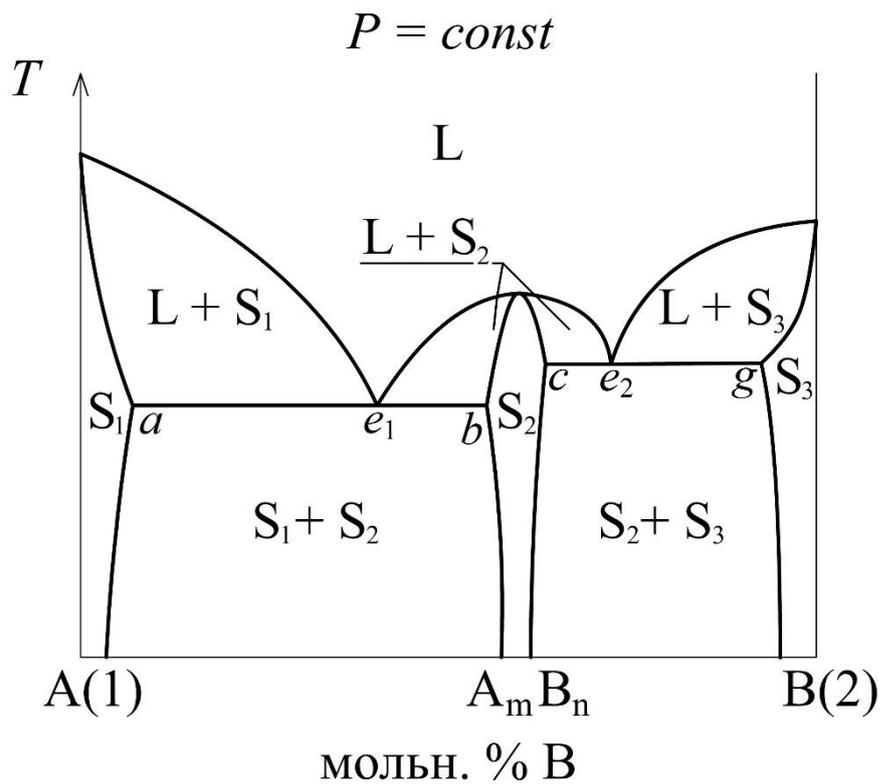


Рис. 3.17. Схематический вид диаграммы плавкости бинарной системы А–В с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

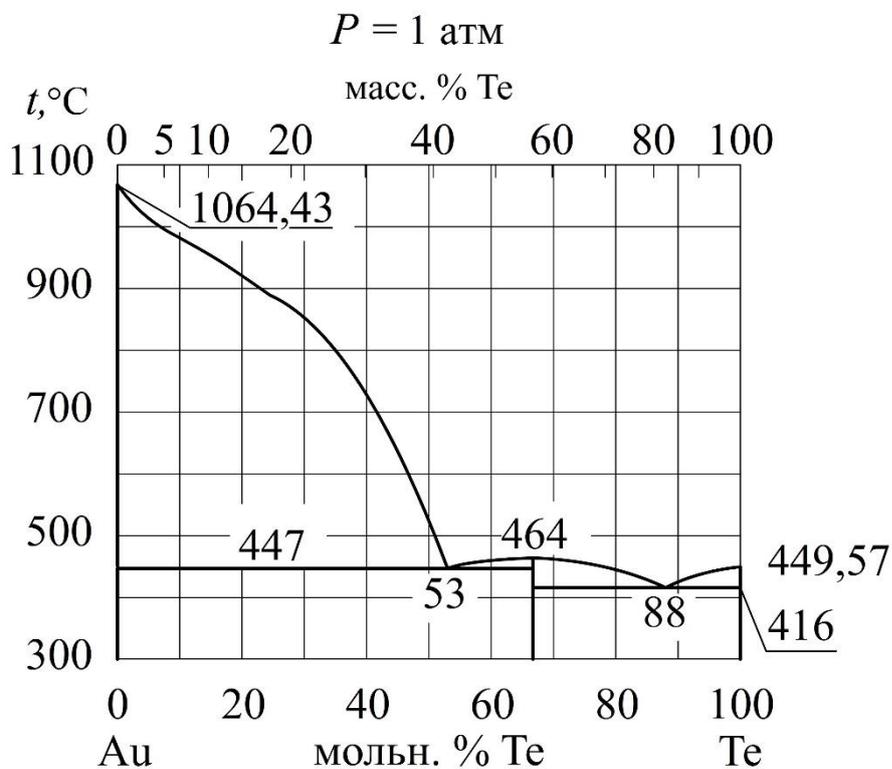


Рис. 3.18. Диаграмма плавкости системы Au–Te [4]

Если образующееся в системе химическое соединение не имеет точки конгруэнтного плавления, но может находиться в равновесии с жидким расплавом, то такое соединение плавится инконгруэнтно.

Схематический вид диаграммы плавкости бинарной системы с инконгруэнтно плавящимся соединением показан на рис. 3.19. Видны широкие области гомогенности твёрдых растворов на основе компонентов S_1 и S_3 и соединения S_2 . Проведены горизонтальные линии – конноды трёхфазных равновесий: эвтектического $S_1 + L + S_2$ (отрезок $a-e-g$) и перитектического $L + S_2 + S_3$ (отрезок $c-o-b$).

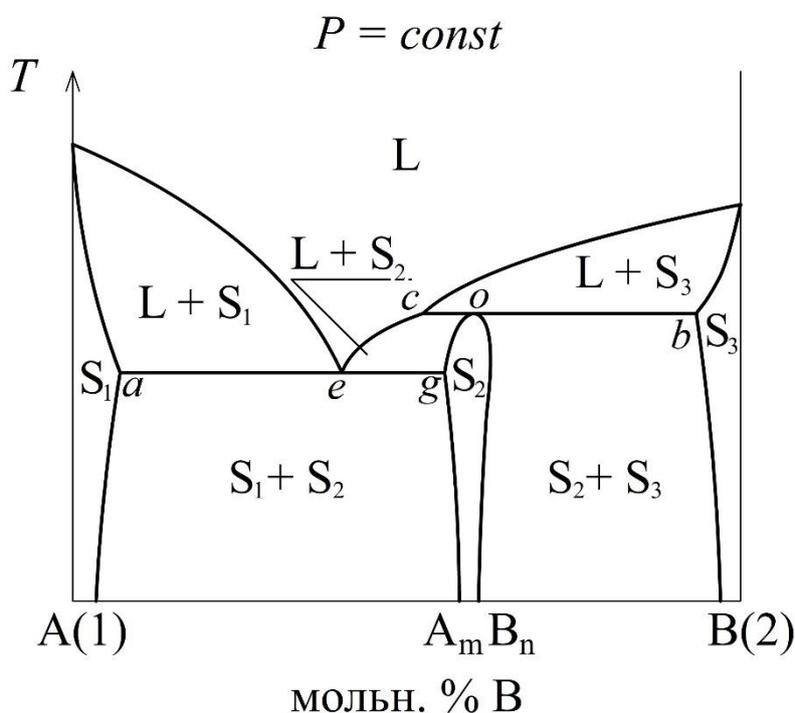


Рис. 3.19. Схематический вид диаграммы плавкости бинарной системы А–В с химическим соединением, плавящимся инконгруэнтно

Перитектическим равновесием (перитектикой) в двухкомпонентной системе называется равновесие трёх фаз: двух твёрдых и одной жидкой, при нарушении которого одна из твёрдых фаз всегда исчезает с повышением температуры. Исчезающая при нагревании твёрдая фаза разлагается по *перитектической реакции* на другую твёрдую фазу и жидкость. В системе А–В (рис. 3.19) такой разлагающейся при нагревании твёрдой фазой является фаза соединения S_2 . При температуре перитектики

подведение к системе теплоты приведёт к разложению соединения: фаза S_2 , состояние которой выражается точкой o , будет разлагаться на твёрдую фазу S_3 (точка b) и жидкий расплав L (точка c). Этот процесс выражается *перитектической реакцией*, уравнение которой имеет вид:



Фигуративную точку, выражающую состав жидкой фазы при перитектическом равновесии (точка c на рис. 3.19), часто называют «точкой перитектики» или просто «перитектикой». Это название распространено в литературе, но при пользовании им следует помнить, что перитектическая жидкость – только одна из трёх фаз, сосуществующих при перитектическом равновесии. Полное представление о фазовом составе системы при этом равновесии даётся сочетанием трёх точек (c , o , b на рис. 3.19), соединённых *перитектической коннодой* ($c-o-b$).

Примером системы с инконгруэнтно плавящимся соединением может быть система Cs–Na (рис. 3.20). Как видно на рис. 3.20, в системе Cs–Na образуется одно химическое соединение Na_2Cs , твёрдая фаза которого разлагается при температуре $-7,9$ °C (температура перитектики) с образованием твёрдой фазы практически чистого Na и жидкого раствора Cs–Na состава 30 мольн. % Na.

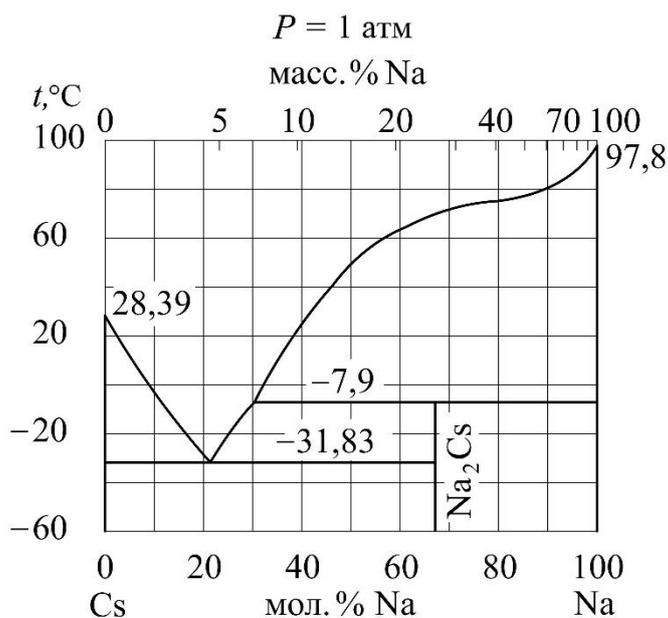


Рис. 3.20. Диаграмма плавкости системы Cs–Na [4]

Для экспериментального построения диаграмм плавкости обычно используют метод термического анализа (или дифференциально-термического анализа), суть которого заключается в определении температур при равновесии между жидкими и твёрдыми фазами. Для осуществления термического анализа необходима техническая возможность регистрации изменения температуры во времени при постепенном охлаждении исследуемой системы заданного состава – получения *кривых охлаждения*. Вид кривых охлаждения зависит от типа и состава исследуемой смеси (рис. 3.21).

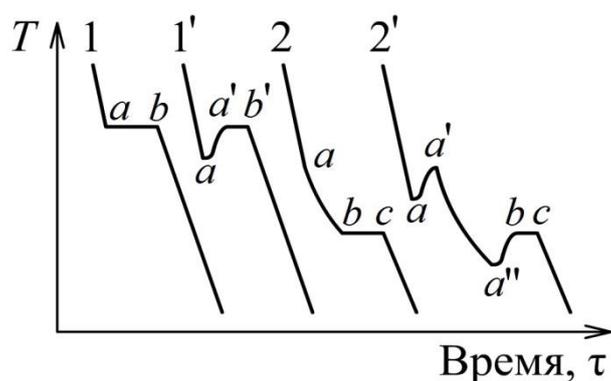


Рис. 3.21. Вид кривых охлаждения нескольких различных систем

При свободном охлаждении системы после отключения нагревателя скорость понижения температуры пропорциональна разности температур охлаждающейся системы T и окружающей среды T' , т.е. определяется уравнением вида:

$$-\frac{dT}{d\tau} = const \cdot (T - T')$$

Интегрирование данного уравнения показывает, что кривая охлаждения вогнута к оси времени τ , но при большой разности температур $T - T'$ она зачастую близка к прямой линии. Поэтому участки кривых охлаждения, отвечающие охлаждению расплава без каких-либо фазовых превращений, на схематических рисунках часто изображают отрезками прямых.

Процесс кристаллизации твёрдой фазы сопровождается выделением *теплоты кристаллизации*, при этом скорость охлаждения уменьшается за счёт компенсации потерь теплоты в окружающую среду. Именно этим

объясняются изменения наклона кривой охлаждения к оси абсцисс в ходе кристаллизации.

Линия 1 на рис. 3.21 описывает охлаждение индивидуального вещества в интервале температур, включающем температуру плавления. На начальном участке процесса (до точки a) происходит охлаждение расплава без фазовых превращений. Точка a соответствует моменту образования первого кристалла твёрдой фазы при температуре плавления вещества. При этой температуре происходит температурная остановка (отрезок ab), так как данное состояние является условно инвариантным (один компонент, две фазы, одно ограничение) и выделяющаяся теплота кристаллизации полностью компенсирует отвод теплоты в окружающую среду. При исчезновении последней капли жидкости (точка b на линии 1) температура системы вновь начинает понижаться, поскольку с этого момента идёт охлаждение твёрдой фазы и потери теплоты в окружающую среду уже ничем не возмещаются.

Отрезок ab на линии 1 отвечает процессу равновесной кристаллизации чистого вещества. В реальных системах возможен переход жидкого расплава в метастабильное состояние переохлаждённой жидкости, существующее при температурах ниже температуры плавления (точка a на линии $1'$). В этом случае после начала кристаллизации температура системы повышается в течение некоторого времени (отрезок aa' на линии $1'$).

При охлаждении расплава двухкомпонентной неизоморфной смеси (линия 2 на рис. 3.21) кристаллизация начинается с выделения твёрдой фазы того из компонентов, относительно которого жидкий раствор (расплав) становится насыщенным (*первичная* кристаллизация). Начало первичной кристаллизации происходит в точке a при температуре ликвидус, при этом на линии 2 наблюдается излом, т.е. понижение скорости охлаждения вследствие выделения теплоты кристаллизации. Отсутствие температурной остановки в точке a в данном случае объясняется тем, что система условно моновариантна и состав жидкого расплава в ходе первичной кристаллизации фазы одного из компонентов непрерыв-

но изменяется. При этом количество выделяющейся теплоты недостаточно для полной компенсации тепловых потерь в окружающую среду.

По достижении температуры, при которой жидкий раствор становится насыщенным и относительно второго компонента (температура эвтектики), происходит одновременная кристаллизация двух кристаллических фаз. При этом система условно инвариантна и на линии 2 наблюдается температурная остановка bc (тепловые потери в окружающую среду компенсированы теплотой кристаллизации). Точка c на линии 2 соответствует моменту исчезновения последней капли расплава, т.е. полному отвердеванию смеси, после чего температура системы снова понижается (охлаждается смесь кристаллов двух твёрдых фаз).

Линия 2 на рис. 3.21 также соответствует процессу равновесной кристаллизации, при котором первичная кристаллизация фазы начинается при температуре ликвидус, а совместная кристаллизация двух твёрдых фаз начинается при температуре эвтектики. В реальных системах, как начало первичной кристаллизации, так и начало эвтектической кристаллизации могут сопровождаться переохлаждением системы (линия 2' на рис. 3.21). В качестве температуры начала равновесной кристаллизации в этом случае можно принять температуру системы в точке a' , а в качестве температуры конца кристаллизации – температуру в точке c .

Рассмотрим принцип построения диаграммы плавкости системы с одной эвтектикой по кривым охлаждения (рис. 3.22).

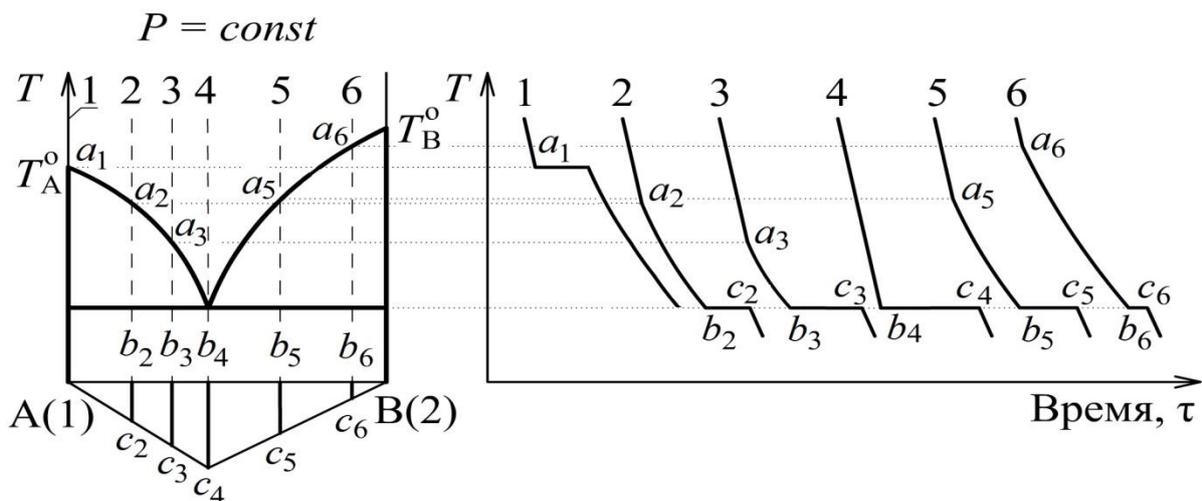


Рис. 3.22. Принцип построения диаграммы плавкости по кривым охлаждения

Построение начинается с указания температур плавления T_A^0 и T_B^0 чистых компонентов А и В. Эти температуры можно установить по температурным остановкам на кривых охлаждения, подобных линии 1 на рис. 3.22. Далее на кривых охлаждения 2, 3, 5, 6 надо найти точки излома a_2, a_3, a_5, a_6 соответствующие началу первичной кристаллизации, и построить эти точки на диаграмме плавкости при соответствующих температурах и составах системы. Соединив точки a_2, a_3, a_5, a_6 сплошными линиями, исходящими из точек плавления T_A^0 и T_B^0 чистых компонентов А и В, получим две ветви линии ликвидус.

Далее следует определить температуру эвтектики и состав эвтектической жидкости (расплава).

Отрезки $b_2c_2, b_3c_3, b_4c_4, b_5c_5, b_6c_6$ на кривых охлаждения 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют эвтектической кристаллизации, т.е. одновременному выделению двух твёрдых фаз при температуре эвтектики. Установив температуру эвтектики, как среднюю для эвтектических площадок $b_2c_2, b_3c_3, b_4c_4, b_5c_5, b_6c_6$, проведём эвтектическую конноду.

Уточнить состав эвтектического расплава можно с помощью *треугольника Таммана*.

Г. Тамман заметил, что длительность температурной остановки на кривой охлаждения прямо пропорциональна количеству вещества, которое кристаллизуется при эвтектической температуре. Если суммарное количество вещества одинаково во всех образцах двухкомпонентных смесей, то максимальную температурную остановку при кристаллизации имеет смесь эвтектического состава¹⁷.

Отложив длину отрезков $b_2c_2, b_3c_3, b_4c_4, b_5c_5, b_6c_6$ (рис. 3.22) температурных остановок как функцию состава смеси, Тамман получил две прямые, пересекающиеся при составе, имеющем наибольшую длительность температурной остановки. Этот состав является составом эвтектической жидкости («точка эвтектики»), в этом случае вся система

¹⁷ Если состав выражен в мольных долях или мольн. %, то общее число моль компонентов во всех образцах смесей должно быть одинаковым. Если состав выражен в массовых долях или масс. %, то масса всех образцов смесей должна быть одинаковой.

кристаллизуется при эвтектической температуре (линия 4 на рис. 3.22). Из рис. 3.22 видно, что получившаяся фигура имеет вид треугольника. Поэтому рассмотренный метод определения состава эвтектической жидкости по температурным остановкам на кривых охлаждения носит название метода построения *треугольника Таммана*.

Обоснование построения треугольника Таммана может быть дано путём расчёта количества теплоты, выделяющейся при эвтектической кристаллизации. Наиболее простой вид данный расчёт имеет в случае, когда расплав представляет собой практически идеальный раствор, из которого кристаллизуется твёрдая фаза чистого компонента. В этом случае линии ликвидус в координатах $\ln x_i = f(T)$ описываются уравнением Шредера¹⁸:

$$\ln x_i = -\frac{\Delta_{\text{пл}}H_i}{R} \cdot \frac{T_{\text{пл},i} - T}{T_{\text{пл},i}T} \quad (3.18)$$

из которого можно получить мольную теплоту плавления компонента:

$$\Delta_{\text{пл}}H_i = -\frac{R \ln x_i}{T_{\text{пл},i} - T} \cdot T_{\text{пл},i}T \quad (3.19)$$

Продолжительность температурной остановки на кривой охлаждения пропорциональна количеству теплоты Q , которое выделяется при эвтектической кристаллизации фаз практически чистых компонентов А и В:

$$Q = n_A \cdot \Delta_{\text{пл}}H_A + n_B \cdot \Delta_{\text{пл}}H_B \quad (3.20)$$

где n_A и n_B – количество вещества компонентов А и В, кристаллизующееся при эвтектической температуре. Для компонента, кристаллизующегося первично (например, А), значение n_A находится по общему числу моль компонента за вычетом его первично закристаллизованного количества:

$$n_A = n_{A(\text{общее})} - n_{A(\text{перв.})} \quad (3.21)$$

Для другого компонента (например, В), первично не кристаллизовавшегося, при эвтектической температуре закристаллизуется его общее количество вещества, присутствующее в системе:

$$n_B = n_{B(\text{общее})}$$

¹⁸ Вывод уравнения Шредера дан в разд. 4.3 (с. 77, 78).

Лабораторная работа №4

Построение диаграммы плавкости неизоморфной системы по кривым охлаждения

Для изучения кристаллизации из растворов ряд смесей исследуемых веществ с различным составом помещают в пробирки и нагревают до расплавления. Температуру исследуемых смесей измеряют с помощью термопар или датчиков температуры, подключённых к компьютеру. Термопара состоит из спаянных на концах двух отрезков металлической проволоки, изготовленных из разных металлов или сплавов. Один спай (горячий) помещают в исследуемую смесь, а другой (холодный) термостатируют при фиксированной температуре. Один из проводников перерезают, тем самым получают два контакта термопары. Контакты термопары подключают к компенсационной схеме автоматического самопишущего потенциометра или к милливольтметру. На контактах термопары возникает термо-ЭДС, величина которой прямо пропорциональна разности температур горячего и холодного спаев термопары. Шкала самопишущего потенциометра может быть отградуирована в градусах Цельсия, так что с помощью этого прибора можно определять температуру исследуемой системы. Самопишущий потенциометр обычно является многоканальным, при этом имеется возможность параллельно измерять и регистрировать температуры нескольких исследуемых смесей во времени с шагом 20 с. В таком случае в процессе охлаждения системы самопишущее регистрирующее устройство печатает на диаграммной ленте точки с номерами соответствующих образцов, одновременно фиксируя все кривые охлаждения.

Порядок выполнения работы

При подготовке установки к работе лаборант включает нагревательный прибор и систему автоматической регистрации температуры. После выполнения этих действий следует наблюдать за повышением температуры системы вплоть до максимальной, при которой происходит полное расплавление смесей в пробирках.

Если в качестве нагревателя используется водяная баня, то после достижения максимальной температуры необходимо последовательно с интервалом 10 мин вынуть из бани пробирки со смесями под номерами 1, 2, 3, 4 и т.д. и поставить их охлаждаться в соответствующие гнезда в стеклянном стакане. Регистрирующий прибор записывает кривые охлаждения таким образом, что каждой точке с цифрой на диаграммной ленте соответствует температура в пробирке с тем же номером в определённый момент времени. Если же в качестве нагревателя используется специальная печь, то на этом этапе лаборант выключает нагревательный прибор, после чего многоканальная регистрирующая система одновременно записывает все кривые охлаждения образцов.

Опыт завершается, когда пробирки с исследуемыми смесями охлаждаются до комнатной температуры или когда по записанным кривым охлаждения можно сделать вывод о завершении кристаллизации всех образцов. После этого лаборант выключает нагревательный прибор и систему регистрации температуры.

При обработке экспериментальных данных путём анализа полученных кривых охлаждения необходимо определить и занести в таблицу значения температур начала кристаллизации $t_{н.к.}$ и конца кристаллизации $t_{к.к.}$, а также длительность температурной остановки в мм по диаграммной ленте для всех изученных смесей.

Состав, масс. %	Состав, мольн. %	Температура начала кристаллизации, $t_{н.к.}, ^\circ\text{C}$	Температура конца кристаллизации, $t_{к.к.}, ^\circ\text{C}$	Длительность температурной остановки, мм

На листе миллиметровой бумаги построить диаграмму плавкости в координатах температура – состав, отметив точки начала и конца кристаллизации. Через точки температур конца кристаллизации каждой смеси провести на диаграмме эвтектическую конноду. С помощью треугольника Таммана, построенного под диаграммой, определить состав

эвтектической жидкости и перенести его на эвтектическую конноду. После этого провести две плавные ветви линии ликвидус, соединив на диаграмме все точки начала первичной кристаллизации (см. рис. 3.22 на с. 67).

Дополнительное задание

Дополнительное задание выполняется с использованием диаграммы плавкости бинарной системы с одной эвтектикой, построенной в основной части работы или выданной преподавателем.

По уравнению Шредера (3.19, с. 69) рассчитайте мольные энтальпии плавления компонентов ($\Delta_{\text{пл}}H_i$). Мольную долю компонента x_i и температуру T выбирайте по точке на линии ликвидус, отстоящей от точки плавления чистого компонента не более чем на 10 мольн. %.

Зная концентрации и общее число моль компонентов в каждом образце исследуемой системы (одинаковое во всех образцах), вычислите общее количество вещества ($n_{i(\text{общее})}$) каждого компонента.

На диаграмме плавкости системы постройте пути кристаллизации расплавов для всех исследуемых образцов. В каждом случае определите компонент, кристаллизующийся первично.

По правилу рычага (разд. 3.6, с. 45) вычислите количество вещества компонента, закристаллизовавшееся первично от момента начала кристаллизации до эвтектической температуры. Для этого рассмотрите конноду двухфазного равновесия «кристаллы + расплав» при завершении первичной кристаллизации (совпадающую с частью эвтектической конноды).

Вычислите количество вещества каждого компонента, которое кристаллизуется при эвтектической температуре. Для компонента, кристаллизовавшегося первично, это можно сделать по уравнению (3.21, с. 69). Для компонента, первично не кристаллизовавшегося, при эвтектической температуре кристаллизуется его общее количество, присутствующее в системе. По уравнению (3.20, с. 69) рассчитайте количество теплоты, выделяющееся при эвтектической кристаллизации. Постройте треугольник Таммана в виде зависимости рассчитанной теплоты от концентрации компонента (мольн. %).

4. Основы термодинамики растворов

4.1. Коллигативные свойства разбавленных растворов

Разбавленными называют растворы, число молей растворителя в которых существенно превышает сумму молярных количеств растворённых веществ. Межмолекулярное взаимодействие в таких растворах, во многом, определяется взаимодействием частиц растворителя. Поэтому свойства разбавленных растворов близки к свойствам чистого растворителя и состояние молекул растворителя в таких растворах близко к их состоянию в идеальном растворе.

Как уже было отмечено ранее, образование идеального раствора не сопровождается выделением или поглощением теплоты, а также увеличением или уменьшением объёма раствора по сравнению с суммой объёмов компонентов. Очень близки к идеальным взаимные растворы веществ, сходных по строению молекул (бензол–толуол, н-гексан–н-гептан, растворы оптических изомеров). К идеальным растворам близки бесконечно разбавленные растворы, но только в отношении растворителя: добавление растворителя к бесконечно разбавленному раствору не сопровождается тепловым эффектом и не приводит к сжатию или расширению системы¹⁹.

Бесконечно разбавленные растворы нелетучих веществ в летучих растворителях имеют следующие общие свойства:

- 1) понижение давления насыщенного пара растворителя;
- 2) понижение температуры начала отвердевания разбавленного раствора по сравнению с температурой плавления чистого растворителя;
- 3) повышение температуры начала кипения разбавленного раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;
- 4) осмотическое давление раствора.

Названные свойства разбавленных растворов определяются только суммарной концентрацией частиц, присутствующих в растворе (молекул, ионов или ассоциатов частиц), и называются *коллигативными*²⁰.

¹⁹ По сравнению с суммой объёмов смешиваемых раствора и растворителя.

²⁰ Коллигативный – от “colligate” – соединять, связывать, обобщать (англ., лат.). По созвучию слов коллигативные свойства иногда называют «коллективными».

4.2 Понижение давления пара растворителя над раствором

При равновесии между жидкостью и её насыщенным паром количество испаряющихся в единицу времени молекул равно числу конденсирующихся молекул. Если растворить в летучей жидкости небольшое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул растворителя понизится. В связи с этим понизится и количество испаряющихся молекул, т.е. понизится парциальное давление пара растворителя P_1 . Оно будет пропорционально мольной доле растворителя:

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad (4.1)$$

где P_1^0 – давление насыщенного пара над чистым жидким растворителем при температуре раствора, x_1 – мольная доля растворителя. Это выражение называется законом Рауля, который был эмпирически установлен французским химиком Ф. Раулем в конце XIX века при исследовании разбавленных растворов органических и неорганических соединений.

Для бинарных растворов закон Рауля можно записать в несколько ином виде, выразив мольную долю растворителя x_1 через мольную долю растворённого вещества $x_1 = 1 - x_2$. Тогда

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 \quad (4.2)$$

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества²¹.

В случае сильно разбавленных растворов закон Рауля приближённо выполняется для растворителя. Это первое коллигативное свойство таких растворов. Из закона Рауля для разбавленных растворов при наложении некоторых дополнительных условий вытекают важные закономерности, связанные с температурами начала отвердевания и начала кипения разбавленных растворов (второе и третье коллигативные свойства).

²¹ Для растворённых веществ, диссоциирующих или ассоциирующих в растворе, в выражение закона Рауля (4.2) и в последующие выражения коллигативных свойств вводится коэффициент i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа (см. с. 79, 80).

4.3 Понижение температуры начала отвердевания растворов

Раствор, в отличие от чистой жидкости, обычно кристаллизуется не при постоянной температуре, а в интервале температур. Температурой начала кристаллизации («начала отвердевания», «замерзания») раствора называют температуру, при которой в результате охлаждения раствора начинается образование кристаллов. В случае водных растворов часто бывает так, что при понижении температуры из раствора первоначально кристаллизуется практически чистый растворитель – вода. Хорошо известно, что лёд, полученный из морской воды, при его плавлении даёт пресную воду. В этом случае температурой начала равновесной кристаллизации («температурой ликвидус») называется температура, при которой кристаллы практически чистого растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава.

Опыт показывает, что разбавленные растворы, из которых кристаллизуется практически чистый растворитель, обычно затвердевают при температурах, меньших температуры плавления растворителя.

Понижение температуры начала отвердевания разбавленного раствора ($T_{\text{н.отв.р}}$) по сравнению с температурой плавления чистого растворителя ($T_{\text{пл}_1}$) выражается формулой $\Delta T_{\text{отв}} = T_{\text{пл}_1} - T_{\text{н.отв.р}}$ и пропорционально концентрации растворённого вещества (молярной доле x_2 или моляльности m_2):

$$\Delta T_{\text{отв}} = D x_2 \qquad D = \frac{RT_{\text{пл}_1}^2}{\Delta_{\text{пл}} H_1} \qquad (4.3)$$

или

$$\Delta T_{\text{отв}} = K m_2 \qquad K = \frac{RT_{\text{пл}_1}^2 M_1}{1000 \Delta_{\text{пл}} H_1} \qquad (4.4)$$

Коэффициенты пропорциональности D и K зависят только от свойств растворителя. Они определяются в первую очередь теплотой плавления $\Delta_{\text{пл}} H_1$ (Дж/моль) и температурой плавления $T_{\text{пл}_1}$ (К) чистого растворителя. Коэффициент K называется *криоскопической константой* растворителя, в его выражение входит молярная масса растворителя M_1 (г/моль). Значения криоскопической константы (в К·кг/моль) составляют, например,

1,86 для H_2O ; 5,12 для C_6H_6 ; 48,2 для камфоры.

Криоскопическую константу K в учебной литературе формально называют «моляльным понижением температуры начала отвердевания раствора», хотя одномоляльный раствор не является сильноразбавленным и для него в большинстве случаев записанная выше формула (4.4) с требуемой точностью не применима.

Три из четырёх коллигативных свойств разбавленных растворов нелетучих растворённых веществ можно показать на P - T -диаграмме чистого растворителя (рис. 4.1), на которую дополнительно нанесены линия равновесного давления пара над разбавленным жидким раствором ($O'B'$) и линия начала кристаллизации раствора ($O'A'$).

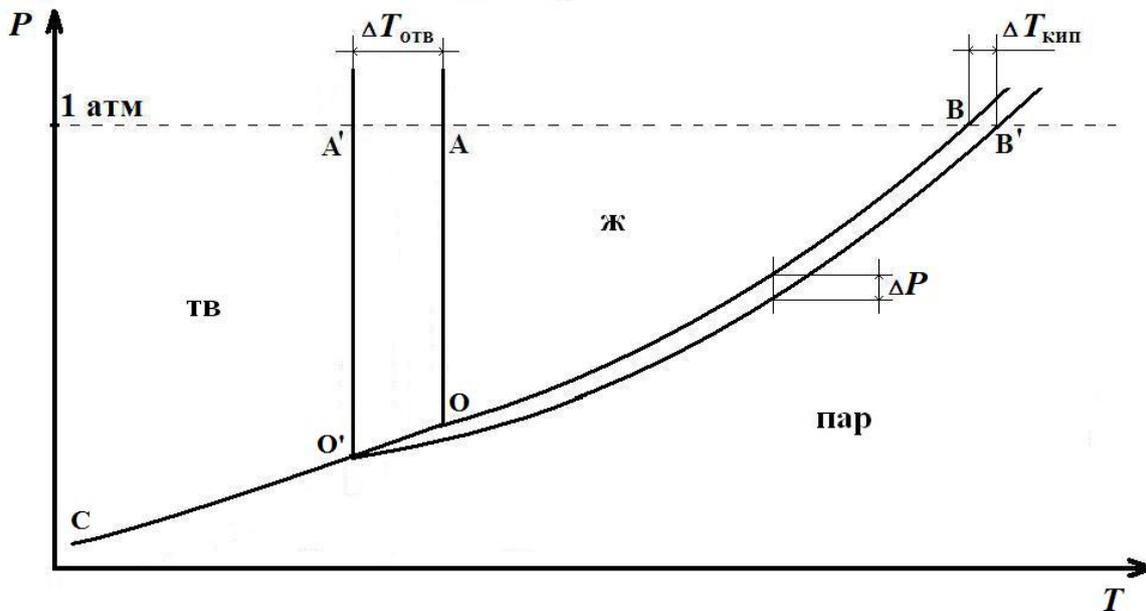


Рис. 4.1. Представление трёх коллигативных свойств раствора на P - T -диаграмме растворителя [5]

На рис. 4.1 показаны повышение температуры начала кипения $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{н.кип.р}} - T_{\text{кип}_1}$ (отрезок BB'), понижение температуры начала отвердевания раствора $\Delta T_{\text{отв}} = T_{\text{пл}_1} - T_{\text{н.отв.р}}$ (отрезок $A'A$) и абсолютное понижение давления пара растворителя $\Delta P = P_1^0 - P_1$.

Кривая OB (линия испарения), характеризующая равновесие чистого жидкого растворителя с его насыщенным паром, начинается в тройной

точке О, в которой сосуществуют три фазы: кристаллы, жидкость и пар. Эта кривая выражает температурную зависимость давления насыщенного пара чистого жидкого растворителя (P_1^0).

Кривая СО характеризует давление насыщенного пара над чистым твёрдым растворителем в зависимости от температуры. Эта кривая называется линией сублимации, её угол наклона относительно оси T вблизи тройной точки О всегда больше, чем для линии испарения ОВ (угол между линиями сублимации и испарения в тройной точке меньше 180°).

Кривая О'В' характеризует равновесное давление пара над жидким раствором в зависимости от температуры. Это давление практически совпадает с парциальным давлением пара растворителя P_1 , так как речь идёт о разбавленном растворе нелетучего растворённого вещества.

Рассмотрим обоснование уравнений (4.3) и (4.4). Будем считать, что в ходе отвердевания разбавленного жидкого раствора из него выпадают кристаллы практически чистого растворителя. В этом случае равновесие жидкого раствора и кристаллов при температуре начала кристаллизации характеризуется равенством химических потенциалов растворителя в растворе с его мольной долей x_1 и в твёрдом состоянии практически чистого вещества:

$$\mu_{1(\text{ж})} = \mu_{1(\text{кр})}$$

Для растворителя в разбавленном жидком растворе

$$\mu_{1(\text{ж})} = \mu_{1(\text{ж})}^0 + RT \ln x_1$$

Для кристаллов практически чистого растворителя

$$\mu_{1(\text{кр})} = \mu_{1(\text{кр})}^0$$

Приравняв правые части двух последних выражений, получим:

$$\begin{aligned} \mu_{1(\text{ж})}^0 + RT \ln x_1 &= \mu_{1(\text{кр})}^0 \\ \ln x_1 &= -\frac{1}{R} \left(\frac{\mu_{1(\text{ж})}^0}{T} - \frac{\mu_{1(\text{кр})}^0}{T} \right) = -\frac{1}{R} \left(\frac{G_{1(\text{ж})}^0}{T} - \frac{G_{1(\text{кр})}^0}{T} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Найдём температурную производную $\ln x_1$ из (4.5) и преобразуем полученное выражение с использованием уравнения Гиббса – Гельмгольца:

$$\frac{d\left(\frac{G^o}{T}\right)}{dT} = -\frac{H^o}{T^2}$$

Учитывая, что $H_{1(\text{ж})}^o - H_{1(\text{кр})}^o = \Delta H_{\text{пл},1}$, получим дифференциальное уравнение Шредера:

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл},1}}{RT^2} \quad (4.6)$$

Уравнение Шредера в дифференциальной форме (4.6) выражает температурную зависимость мольной доли растворителя x_1 в насыщенном жидком растворе, находящемся в равновесии с кристаллами чистого растворителя.

Интегрирование уравнения (4.6) при допущении $\Delta H_{\text{пл},1} = \text{const}$ в пределах от $T_{\text{пл},1}$ при $x_1 = 1$ до $T_{\text{н.отв.р}}$ при молярной доле растворителя x_1 приводит к выражению:

$$-\ln x_1 = \frac{\Delta H_{\text{пл},1}}{R} \cdot \frac{T_{\text{пл},1} - T_{\text{н.отв.р}}}{T_{\text{пл},1} T_{\text{н.отв.р}}} \quad (4.7)$$

Для разбавленных растворов их температура начала отвердевания $T_{\text{н.отв.р}}$ близка к температуре плавления чистого растворителя $T_{\text{пл},1}$, поэтому $T_{\text{пл},1} T_{\text{н.отв.р}} \approx T_{\text{пл},1}^2$. Логарифм в левой части выражения (4.7) можно разложить в ряд по степеням x_2 , ограничившись первым членом ряда:

$$-\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) \approx x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \dots \approx x_2$$

В результате сделанных упрощений получим:

$$x_2 = \frac{\Delta H_{\text{пл},1}(T_{\text{пл},1} - T_{\text{н.отв.р}})}{RT_{\text{пл},1}^2} = \frac{\Delta H_{\text{пл},1} \cdot \Delta T_{\text{отв}}}{RT_{\text{пл},1}^2} \quad (4.8)$$

Тем самым, обосновано уравнение (4.3):

$$\Delta T_{\text{отв}} = \frac{RT_{\text{пл},1}^2}{\Delta_{\text{пл}} H_1} x_2 = D x_2$$

Так как раствор разбавленный, $n_2 \ll n_1$ и мольную долю растворённого вещества x_2 можно приближённо представить выражением:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{1000}$$

Подставляя x_2 в предыдущее уравнение, получим уравнение (4.4):

$$\Delta T_{\text{отв}} = \frac{RT_{\text{пл}1}^2 M_1}{1000 \Delta_{\text{пл}} H_1} m_2 = K m_2$$

Метод исследования свойств растворов, основанный на измерении понижения температуры начала отвердевания, называется *криоскопией*. С помощью криоскопии можно определить молярную массу растворённого вещества M_2 . Запишем выражение моляльной концентрации m_2 через навески растворённого вещества g_2 и растворителя g_1 (г) и молярную массу M_2 (г/моль):

$$m_2 = \frac{1000 g_2}{M_2 g_1}$$

Подставляя это выражение m_2 в (4.4), получим

$$M_2 = K \frac{1000 g_2}{\Delta T_{\text{отв}} g_1} \quad (4.9)$$

Криоскопическое определение M_2 будет тем точнее, чем больше величина криоскопической константы K используемого растворителя.

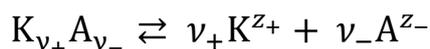
Молярная масса растворённого вещества, определённая криоскопическим методом, называется *кажущейся*. Она может не совпадать с истинной молярной массой из-за эффектов диссоциации или ассоциации.

Вант-Гофф заметил, что для растворов электролитов понижение температуры начала отвердевания и все прочие коллигативные свойства выше, чем для растворов неэлектролитов с той же концентрацией. Причиной этого является электролитическая диссоциация. Ионы в растворе действуют как отдельные частицы. Следовательно, коллигативные свойства зависят от общей концентрации частиц (молекул и ионов) в растворе. В выражения коллигативных свойств Вант-Гофф ввёл поправку, связанную с диссоциацией или ассоциацией растворённого вещества, называемую *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа i* . По физическому смыслу изотонический коэффициент показывает, во сколько раз изменяется число частиц растворённого вещества в реальном

растворе в результате диссоциации или ассоциации по сравнению с числом частиц в том же растворе при отсутствии диссоциации или ассоциации:

$$i = \frac{\text{число частиц растворённого вещества в растворе}}{\text{число формульных единиц растворённого вещества}} \quad (4.10)$$

При диссоциации электролита $K_{v_+}A_{v_-}$ в растворе на v_+ катионов K^{z+} и v_- анионов A^{z-} по уравнению

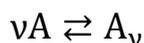


исходное число моль электролита n_0 при равновесии в растворе даёт $v_+\alpha n_0$ моль катионов K^{z+} и $v_-\alpha n_0$ моль анионов A^{z-} , где α – степень диссоциации. Кроме ионов в растворе присутствуют $n_0(1 - \alpha)$ моль нераспавшихся молекул электролита. В соответствии с выражением (4.10) изотонический коэффициент Вант-Гоффа составит:

$$i = \frac{n_0(1 - \alpha) + v_+\alpha n_0 + v_-\alpha n_0}{n_0} = 1 + \alpha(v_+ + v_- - 1) = 1 + \alpha(v - 1)$$

где $v = v_+ + v_-$ – число частиц (ионов), на которые диссоциирует одна молекула вещества. Видно, что в случае диссоциации изотонический коэффициент $i > 1$.

При ассоциации v частиц вещества A в один ассоциат A_v



исходные n_0 моль вещества A при равновесии в растворе дают $\alpha n_0/v$ ассоциатов A_v , где α – степень ассоциации. Кроме ассоциатов в растворе присутствуют $n_0(1 - \alpha)$ моль неассоциированных частиц A . В соответствии с выражением (4.10) изотонический коэффициент составит:

$$i = \frac{\sum n_i}{n_0} = \frac{n_0(1 - \alpha) + \frac{\alpha n_0}{v}}{n_0} = 1 + \alpha\left(\frac{1}{v} - 1\right)$$

При ассоциации растворённого вещества $0 < i < 1$.

Для описания коллигативных свойств разбавленных растворов диссоциирующих или ассоциирующих веществ изотонический коэффициент Вант-Гоффа i вводится как множитель в правую часть всех соответствующих уравнений (4.2) – (4.4), кроме уравнения (4.9) для кажущейся молярной массы M_2 .

Лабораторная работа №1

Определение молярной массы растворённого вещества криоскопическим методом

Для выполнения этой работы используется прибор, называемый криостатом (рис. 4.2). Он состоит из широкой стеклянной пробирки *A* для растворителя, имеющей в верхней части отросток для внесения растворяемого вещества. В предварительно высушенную и взвешенную на

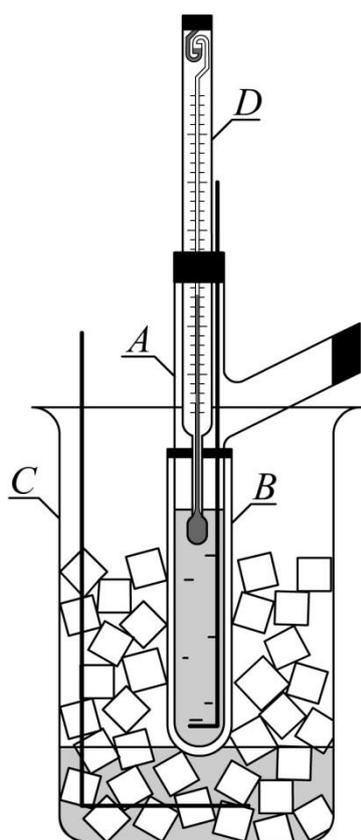


Рис. 4.2. Криостат

технических весах (с точностью до 0,02 г) пробирку *A* наливают такое количество растворителя (дистиллированной воды), чтобы нижний резервуар термометра Бекмана *D* был полностью погружен в него, но не касался дна пробирки (обычно около 25 мл воды). Затем пробирку *A* снова взвешивают на тех же технических весах, чтобы по разности масс определить массу растворителя. Далее эту пробирку закрывают корковой пробкой, через которую проходят термометр Бекмана и мешалка, изготовленная из миллиметровой мягкой проволоки. С помощью резиновой втулки пробирку *A* закрепляют в другой пробирке *B* большего диаметра для создания воздушного зазора. Воздушная прослойка между пробирками *A* и *B* служит для более равномерного охлаждения. Данная конструкция помещается либо в толстостенный стакан *C*, который заполняется охлаждающей смесью мелко раздробленного льда с поваренной солью, либо в микрохолодильник. Работа последнего основана на эффекте Пельтье. Эффект Пельтье заключается в переносе энергии при прохождении постоянного электрического тока в месте спая двух разнородных проводников от одного проводника к другому, т.е. в месте спая двух разнородных проводников в зависимости от направления постоянного тока будет выделяться

или поглощаться тепло. Стакан *C* крепится к металлическому кожуху с водяным теплообменником снабжённым двумя штуцерами для подачи и отвода проточной холодной воды (на рис. 4.2 не показан). Между стаканом *C* и теплообменником расположена термобатарея, горячие спаи которой охлаждаются проточной водой теплообменника. Питание микрохолодильника осуществляется с помощью выпрямителя, ток нагрузки которого регулируется с помощью позиционного переключателя.

Температуру охлаждающей смеси или холодильника устанавливают и поддерживают постоянной на 2–3 °С ниже температуры замерзания растворителя. Изменение температуры охлаждающей смеси осуществляется добавлением в неё льда или соли. Требуемую температуру системы в микрохолодильнике устанавливают путём регулирования тока нагрузки. Аккуратно помешивая растворитель в пробирке *A*, наблюдают за понижением уровня ртути в предварительно настроенном термометре Бекмана. Следует отметить, что в опыте обычно происходит небольшое (менее 2 °С) переохлаждение растворителя, после чего начинается его кристаллизация. При этом из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации температура растворителя повышается до истинной температуры замерзания. Эту температуру замерзания фиксируют. После этого пробирку *A* вынимают из пробирки *B* и нагревают её рукой, чтобы расплавить кристаллы растворителя. Далее пробирку *A* опять помещают в пробирку *B* и повторно определяют температуру замерзания. Эту операцию повторяют до тех пор, пока расхождения не будут превышать 0,01 °С.

После определения температуры замерзания в пробирку *A* через боковой отросток вводят заранее приготовленную навеску растворённого вещества. Навеску готовят путём взвешивания на аналитических весах с точностью до четвёртого знака после запятой. Навеска растворённого вещества должна быть такой, чтобы при растворении её в растворителе раствор был бы разбавленным (молярность не превышала 0,1 моль/кг). Возможно заранее приготовить соответствующий раствор и поместить его в пробирку *A*.

Помещая пробирку *A* с раствором в пробирку *B* и далее обе пробирки в охлаждаемый рабочий стакан *C* или в микрохолодильник, наблюдают за

температурой раствора при постоянном перемешивании. Как и в случае чистого растворителя, из-за небольшого переохлаждения температура раствора опустится ниже истинной температуры замерзания, после чего начнётся кристаллизация. Благодаря выделению теплоты кристаллизации температура повысится до истинной температуры начала кристаллизации, соответствующей раствору данной концентрации.

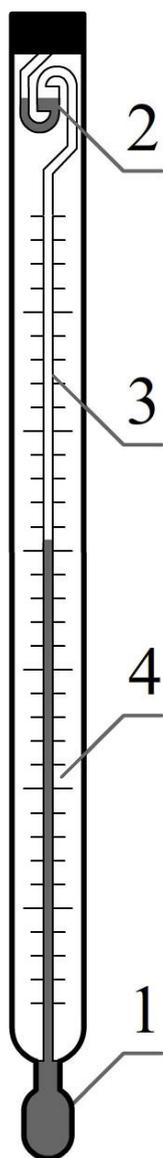


Рис. 4.3. Термометр Бекмана
(описание см. в тексте)

Однако, как уже было отмечено ранее, в связи с выделением кристаллов растворителя концентрация раствора будет увеличиваться, что ведёт к понижению температуры. Поэтому температурой начала кристаллизации раствора заданной концентрации следует считать наивысшую температуру, которая будет достигнута после переохлаждения. Эту температуру определяют несколько раз в повторных опытах до получения воспроизводимых результатов.

Для определения малых изменений температуры служит термометр Бекмана (рис. 4.3). Он отличается от обычного термометра тем, что кроме основного нижнего резервуара со ртутью 1 имеет также верхний резервуар 2, который капилляром 3 соединяется с нижним резервуаром 1. Это позволяет изменять количество ртути в нижнем резервуаре 1 термометра и тем самым даёт возможность измерять с достаточной точностью небольшие разности температур в различных интервалах абсолютных температур. Шкала 4 такого термометра обычно разделена на 2–6 °С с отметкой между ними десятых и сотых долей градуса. Цена деления в таком термометре обычно составляет 0,01 °С.

Перед работой термометр Бекмана должен быть настроен, т.е. установлен таким образом, чтобы при температуре опыта уровень

ртути в капилляре находился в пределах шкалы термометра. При криометрических измерениях наивысшей измеряемой температурой является температура замерзания чистого растворителя. Поэтому количество ртути в нижнем резервуаре 1 должно быть таким, чтобы при этой температуре уровень ртути в капилляре 3 достиг верхней части шкалы.

Для установления нулевой точки термометр помещают в измельчённый лёд и следят за уровнем ртути в капилляре. Если уровень ртути окажется в нижней части шкалы 3 или даже ниже делений шкалы, то следует добавить ртуть из верхнего резервуара 2. Для этого необходимо наклонить термометр так, чтобы резервуар 2 был расположен немного ниже резервуара 1. После этого следует нагреть резервуар 1 рукой. Когда ртуть заполнит весь капилляр, термометр полностью переворачивают резервуаром 2 вниз и добиваются того, чтобы ртуть из резервуара 2 слилась со ртутью в капилляре. После этого термометр осторожно возвращают в рабочее вертикальное положение и нижний резервуар 1 погружают в лёд. Через несколько минут термометр вынимают из льда и, держа его одной рукой за верхнюю часть, коротким, но не сильным ударом верхней части термометра по большому пальцу другой руки, добиваются разрыва столбика ртути в месте соединения капилляра 3 с резервуаром 2. Затем снова ставят термометр в лёд и наблюдают равновесное положение ртути в капилляре. Если ртуть на этот раз окажется выше делений шкалы, то термометр вынимают из льда, слегка нагревают резервуар 1 рукой и образовавшуюся в месте соединения капилляра 3 с резервуаром 2 капельку ртути сбрасывают в запасной резервуар 2 путём легкого встряхивания.

С настроенным термометром Бекмана следует обращаться предельно осторожно. Его нельзя оставлять на длительное время при комнатной температуре. В нерабочее время настроенный термометр должен быть вертикально закреплён в штативе таким образом, чтобы резервуар 1 был помещён в исследуемую жидкость, находящуюся в пробирке *A* (рис. 4.2) при температуре опыта.

Вместо термометра Бекмана в данной работе может быть также использован высокоточный электронный термометр с компьютерной регистрацией информации в реальном времени опыта.

Измерив понижение температуры начала отвердевания раствора, необходимо рассчитать молярную массу растворённого вещества:

$$M_2 = K \frac{1000g_2}{\Delta T_{\text{отв}}g_1}$$

где K – криоскопическая константа растворителя, g_2 – навеска растворённого вещества (точность измерения $\pm 0,0002$ г); $\Delta T_{\text{отв}}$ – понижение температуры начала отвердевания раствора (точность измерения $\pm 0,005$ °С); g_1 – навеска растворителя (точность измерения $\pm 0,05$ г).

Результаты измерений и окончательный результат определения молярной массы растворённого вещества следует записать в таблицу:

Исследуемая система	Температура начала отвердевания, °С		Понижение температуры начала отвердевания, °С	Молярная масса растворённого вещества M_2 , г/моль	
	измеренная	средняя		определенная	истинная
Чистый растворитель					
Раствор					

После определения молярной массы неизвестного растворённого вещества по вышеприведённому уравнению необходимо рассчитать относительную погрешность измерения.

Выражение молярной массы M_2 содержит три переменные: g_2 , g_1 и $\Delta T_{\text{отв}}$, определённые с погрешностью. Поэтому относительная ошибка определения молярной массы M_2 рассчитывается по формуле:

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \pm \left[\frac{\Delta g_1}{g_1} + \frac{\Delta g_2}{g_2} + \frac{\Delta(\Delta T_{\text{отв}})}{\Delta T_{\text{отв}}} \right].$$

Следует обратить внимание на то, что при определении навесок растворителя g_1 и растворяемого вещества g_2 необходимо производить два взвешивания: отдельно пустого бюкса и отдельно бюкса с растворителем; отдельно пергаментной коробочки с навеской и отдельно коробочки после

высыпания навески в пробирку. При определении понижения температуры начала отвердевания $\Delta T_{\text{отв}}$ необходимо также производить два измерения температуры: температуры растворителя и температуры раствора. Поэтому абсолютные погрешности взвешивания и измерения температуры замерзания необходимо удвоить. Тогда относительная ошибка определения молярной массы будет:

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \pm \left[\frac{2 \cdot 0,05}{g_1} + \frac{2 \cdot 0,0002}{g_2} + \frac{2 \cdot 0,005}{\Delta T_{\text{отв}}} \right]$$

Если взять навеску g_2 массой 0,3 г, массу растворителя $g_1 = 30$ г и считать, что $\Delta T_{\text{отв}}$ составляет 0,3 °С, то относительная ошибка составит:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta M_2}{M_2} &= \pm \left[\frac{2 \cdot 0,05}{30} + \frac{2 \cdot 0,0002}{0,3} + \frac{2 \cdot 0,005}{0,3} \right] = \\ &= \pm [0,0013 + 0,0033 + 0,033] = \pm 0,038 \text{ или } \approx 4 \%. \end{aligned}$$

Приведённый расчёт показывает, что основной вклад в относительную ошибку в определении молярной массы вносит ошибка в измерении температуры. Ошибка будет уменьшаться, если брать большую навеску растворённого вещества и в соответствии с этим увеличивать $\Delta T_{\text{отв}}$. Однако используемые формулы для коллигативных свойств справедливы только для сильноразбавленных растворов. Поэтому при увеличении концентрации снизилась бы случайная ошибка, но в то же время появилась бы систематическая ошибка. В связи с этим значительное повышение концентрации раствора (выше $m = 0,3$ моль/кг) в данной работе не рекомендуется.

В случае, если растворённое вещество в растворе диссоциирует или ассоциирует, главным источником погрешности становится изотонический коэффициент Вант-Гоффа i , который не учитывается в выражении (4.9) для кажущейся молярной массы растворённого вещества M_2 . В связи с этим при исследовании нового вещества, истинная молярная масса которого неизвестна, следует выполнить ряд криоскопических опытов с разбавленными растворами этого вещества в нескольких различных растворителях (как полярных, так и неполярных) и сравнить полученные результаты.

4.4. Парциальные молярные величины

Процесс образования раствора путём смешения чистых компонентов обычно рассматривается при $p, T = const$. При известных параметрах состояния (давление, температура, концентрации компонентов) каждый раствор обладает равновесными термодинамическими свойствами, которые подразделяют на *экстенсивные* (пропорциональные числу моль раствора при данной концентрации) и *интенсивные* (не зависящие от количества вещества раствора при данной концентрации).

Экстенсивные свойства раствора (объём, теплоёмкость, энтропию и др.) всегда относят к раствору, как целому, а не к составляющим его веществам (компонентам). Свойства раствора определяются природой компонентов, их концентрациями, а также всеми возможными видами взаимодействия частиц компонентов в растворе. Расчёт свойств раствора с известным содержанием компонентов при постоянной температуре является важной задачей термодинамики растворов.

При расчёте экстенсивного свойства L раствора, состоящего из K компонентов, вполне естественным представляется предположение о том, что значение L будет определяться суммой произведений молярных свойств L_i^0 чистых веществ (компонентов) на их числа молей n_i в растворе (*правило аддитивности*):

$$L = L_1^0 n_1 + L_2^0 n_2 + \dots + L_i^0 n_i + \dots + L_K^0 n_K = \sum_{i=1}^K L_i^0 n_i \quad (4.11)$$

Правило аддитивности (4.11) строго соблюдается только в редких случаях идеальных растворов, когда различия в межмолекулярном взаимодействии компонентов отсутствуют. Для того чтобы уравнение вида (4.11) стало применимым для любых растворов, в него надо подставить вместо молярных свойств чистых компонентов L_i^0 специальные функции \bar{L}_i , называемые *парциальными молярными величинами* или *парциальными молярными свойствами* компонентов:

$$L = \bar{L}_1 n_1 + \bar{L}_2 n_2 + \dots + \bar{L}_i n_i + \dots + \bar{L}_K n_K = \sum_{i=1}^K \bar{L}_i n_i \quad (4.12)$$

Разделив все члены уравнения (4.12) на сумму чисел молей компонентов $\sum n$, получим *мольное свойство раствора* (свойство 1 моля раствора):

$$L = \bar{L}_1 x_1 + \bar{L}_2 x_2 + \dots + \bar{L}_i x_i + \dots + \bar{L}_K x_K = \sum_{i=1}^K \bar{L}_i x_i \quad (4.13)$$

где $x_i = n_i / \sum n$ – мольные доли компонентов раствора.

Любое из двух записанных выше уравнений (4.12), (4.13) в учебной литературе называют *первым уравнением Гиббса–Дюгема*. Видно, что для расчёта мольного свойства раствора L с заданными концентрациями компонентов x_i или свойства раствора L с заданными числами молей компонентов n_i надо иметь данные о парциальном мольном свойстве \bar{L}_i каждого компонента раствора. Парциальные мольные свойства \bar{L}_i компонентов раствора зависят от температуры, давления и концентрации раствора, но не зависят от чисел молей компонентов раствора при данной концентрации (поскольку относятся к 1 молю компонента, т.е. являются мольными). Вклад каждого i -го компонента в экстенсивное свойство раствора L определяется произведением $\bar{L}_i n_i$.

Парциальной мольной величиной (или парциальным мольным свойством) \bar{L}_i компонента раствора называют частную производную экстенсивного свойства раствора L по числу молей этого компонента при постоянных давлении, температуре и числе молей остальных компонентов:

$$\bar{L}_i = \left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (4.14)$$

Для указания на то, что речь идёт о парциальном мольном свойстве, над буквенным обозначением свойства ставят горизонтальную черту.

Проще всего представить себе парциальные мольные величины на примере парциального мольного объёма \bar{V}_i , для которого выражение (4.14) будет иметь вид:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (4.15)$$

В соответствии с выражением (4.15) парциальный мольный объём

компонента раствора численно равен изменению общего объёма раствора при добавлении одного моля этого компонента к бесконечно большому количеству раствора при $p, T = \text{const}$. Бесконечно большое количество раствора в данном случае означает, что состав раствора после добавления 1 моль компонента практически не изменяется.

Для определения парциальных мольных величин используют специальные методы, такие как метод касательных и метод отрезков.

Метод касательных применим для растворов с любым числом компонентов. При его реализации следует получить зависимость свойства раствора L от числа моль одного из компонентов при постоянстве давления, температуры и чисел моль остальных компонентов. Названную зависимость следует представить в виде функции или в графической форме. Определение парциального мольного свойства компонента проводят аналитически, дифференцируя полученную функцию в соответствии с уравнением (4.14), или графически по тангенсу угла наклона касательной. Для раствора из K компонентов названные действия надо провести поочередно для $K - 1$ компонентов. После этого парциальное мольное свойство последнего компонента может быть найдено по уравнению (4.12).

Поясним метод касательных на примере бинарного раствора ($K = 2$).

В аналитическом варианте метода касательных для вычисления парциальных мольных величин необходимо выразить в явном виде зависимость экстенсивного свойства раствора от числа молей n_2 растворённого вещества (компонента 2) при неизменном числе молей n_1 растворителя (компонента 1). Эта зависимость может быть представлена эмпирическим уравнением (a, b, c, d – константы):

$$L = a + b \cdot n_2 + c \cdot n_2^2 + d \cdot n_2^3 \quad (4.16)$$

Дифференцируя это уравнение по числу молей n_2 растворённого вещества и подставляя конкретное значение n_2 , определяют парциальное мольное свойство растворённого вещества:

$$\bar{L}_2 = \left(\frac{\partial L}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} = b + 2c \cdot n_2 + 3d \cdot n_2^2 \quad (4.17)$$

При графическом определении парциального мольного свойства \bar{L}_2 растворённого вещества методом касательных зависимость экстенсивного свойства раствора L от числа молей n_2 растворённого вещества (компонента 2) при неизменном числе молей n_1 растворителя (компонента 1) представлена в виде кривой на графике (рис. 4.4). Определяя тангенс угла наклона касательной, проведенной к кривой при заданном числе молей растворённого вещества n_2 , рассчитывают парциальное мольное свойство растворённого вещества:

$$\bar{L}_2 = \operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial L}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \quad (4.18)$$

Парциальную молярную величину \bar{L}_1 другого компонента раствора (растворителя) можно найти по первому уравнению Гиббса–Дюгема (4.13):

$$L = \bar{L}_1 n_1 + \bar{L}_2 n_2$$

откуда

$$\bar{L}_1 = \frac{L - \bar{L}_2 n_2}{n_1} \quad (4.19)$$

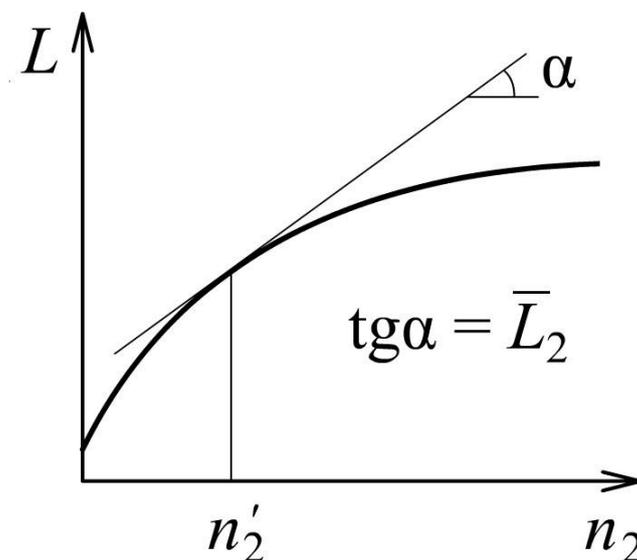


Рис. 4.4. Графическое определение парциального мольного свойства \bar{L}_2 компонента раствора методом касательных

Метод отрезков, называемый также *методом пересечений*, имеет аналитический и графический варианты. В графическом варианте он применим только для бинарных растворов ($K = 2$) и наиболее удобен для систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Исходной информацией служит зависимость мольного свойства раствора L от мольной доли компонента x_2 .

В графическом варианте метода отрезков рассматривают график зависимости мольного свойства раствора L от мольной доли компонента x_2 (рис. 4.5). В случае системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов эта зависимость выражается плавной кривой линией, проходящей во всём интервале составов (от $x_2 = 0$ до $x_2 = 1$). На вертикальных осях ординат, проведённых через точки чистых компонентов (слева – компонент А, 1, справа – компонент В, 2) эта кривая отсекает значения, соответствующие мольным свойствам чистых веществ L_1^0 и L_2^0 .

В точке, отвечающей заданному составу раствора, к кривой проводят касательную, которая в точках пересечения с левой и правой осями ординат даёт парциальные мольные величины \bar{L}_1 и \bar{L}_2 соответствующих компонентов раствора (рис. 4.5).

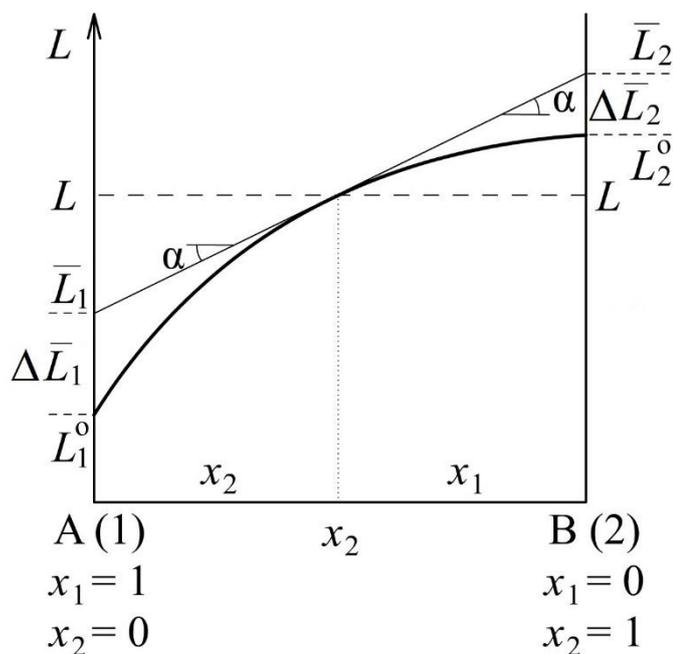


Рис. 4.5. Графическое определение парциальных мольных величин компонентов бинарного раствора методом отрезков (пересечений)

Формулы для расчёта парциальных мольных величин компонентов раствора аналитическим вариантом метода отрезков несложно получить, рассматривая прямоугольные треугольники между касательной и горизонталью (штриховая линия) при значении L на рис. 4.5:

$$\bar{L}_1 = L - x_2 \operatorname{tg} \alpha = L - x_2 \left(\frac{\partial L}{\partial x_2} \right)_{p,T,x_1} \quad (4.20)$$

$$\bar{L}_2 = L + x_1 \operatorname{tg} \alpha = L + (1 - x_2) \left(\frac{\partial L}{\partial x_2} \right)_{p,T,x_1} \quad (4.21)$$

Применимость формул (4.20) и (4.21) не зависит от взаимного положения касательной и кривой, а также от характера функциональной зависимости $L = f(x_2)$, т.е. от её возрастания или убывания. Угол α определяется между касательной и положительным направлением оси x_2 . В случае убывающей кривой угол α будет тупым и производная – отрицательной, но записанные формулы по-прежнему будут справедливы.

4.5. Относительные парциальные мольные величины и функции смешения

Разность парциального мольного свойства компонента в растворе \bar{L}_i и мольного свойства компонента L_i^0 в стандартном состоянии чистого вещества называют *относительной парциальной мольной величиной* или *парциальной мольной функцией смешения* компонента:

$$\Delta \bar{L}_i = \bar{L}_i - L_i^0 \quad (4.22)$$

Отрезки, соответствующие относительным парциальным мольным величинам, можно увидеть на рис. 4.5 в предыдущем разделе. Они находятся между точками пересечения касательной и кривой $L = f(x_2)$ с вертикальными осями чистых веществ. Если кривая выпуклая (как на данном рисунке) и касательная расположена над кривой, то $\bar{L}_i > L_i^0$ и $\Delta \bar{L}_i > 0$. Если кривая вогнутая и касательная проходит под ней, то $\bar{L}_i < L_i^0$ и $\Delta \bar{L}_i < 0$.

Функция смешения ΔL^M – изменение термодинамической функции при образовании раствора из чистых веществ – разность значения этой

функции L для раствора и суммы её значений для заданного числа моль чистых исходных веществ:

$$\Delta L^M = L - \sum_{i=1}^K L_i^0 n_i \quad (4.23)$$

В термодинамике растворов рассматривают также *мольные функции смешения*, отнесённые к 1 молю раствора, – разность мольного свойства раствора и суммы свойств чистых компонентов, взятых для приготовления 1 моль раствора:

$$\Delta L^M = L - \sum_{i=1}^K L_i^0 x_i \quad (4.24)$$

Мольные функции смешения и относительные парциальные мольные величины связаны простым выражением, которое несложно получить, подставив в уравнение (4.24) мольное свойство раствора L по первому уравнению Гиббса – Дюгема $L = \sum \bar{L}_i x_i$. Тогда

$$\Delta L^M = L - \sum L_i^0 x_i = \sum \bar{L}_i x_i - \sum L_i^0 x_i = \sum (\bar{L}_i - L_i^0) x_i = \sum \Delta \bar{L}_i x_i$$

Для бинарного раствора это уравнение имеет вид

$$\Delta L^M = \Delta \bar{L}_1 x_1 + \Delta \bar{L}_2 x_2 \quad (4.25)$$

В практической работе уравнение (4.25) также называют первым уравнением Гиббса – Дюгема.

Лабораторная работа №2

Методы определения парциальных мольных величин

Вариант 2-а. Определение парциальных мольных объёмов и объёма смешения

Исходные данные – зависимость плотности раствора (ρ , г/см³) от концентрации одного из компонентов (w_2 , масс. %) при постоянной температуре. Эти данные могут быть получены в эксперименте или из справочной литературы (см, например, табл. 11–13 в справочнике [3]).

Перед началом расчёта следует выписать сведения о чистых компонентах системы из справочника [3, табл. 9, 10] в виде таблицы:

Описание данных	Компонент 1	Компонент 2
Название		
Химическая формула		
Молярная масса M , г/моль		
Плотность, ρ г/см ³		
Молярный объём $V^0 = M/\rho$, см ³ /моль		

При обработке данных по заданию преподавателя можно использовать метод касательных или метод отрезков. Ниже представлены алгоритмы обработки данных для определения парциальных молярных объёмов компонентов каждым из рассмотренных методов.

Алгоритм обработки данных методом касательных

1. Для всех элементов в таблице исходных данных по массовому проценту w_2 вычислите молярную концентрацию растворённого вещества m_2 , как число моль, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$m_2 = \frac{1000w_2}{M_2(100 - w_2)}$$

2. Зная плотность растворов (ρ , г/см³), вычислите объёмы растворов V , содержащих m_2 моль растворённого вещества и 1 кг растворителя:

$$V = \frac{1000 + m_2M_2}{\rho}$$

3. Постройте график зависимости объёма раствора V от молярности растворённого вещества m_2 .

4. Графически или аналитически методом касательных определите значения парциальных молярных объёмов растворённого вещества при концентрациях растворов, указанных преподавателем. При аналитическом решении задачи с использованием компьютерных программ предвари-

тельно выполните аппроксимацию зависимости $V = f(m_2)$ полиномом степени 3 или 4.

5. Вычислите парциальные мольные объёмы растворителя в растворах с концентрациями, указанными преподавателем, используя первое уравнение Гиббса–Дюгема (4.25).

6. Зная мольные объёмы чистых компонентов, вычислите относительные парциальные мольные объёмы компонентов и мольный объём смешения для раствора, указанного преподавателем.

Алгоритм обработки данных методом отрезков

1. Для всех элементов в таблице исходных данных вычислите мольную долю растворённого вещества x_2 :

$$x_2 = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}$$

2. Рассчитайте среднюю массу моля для каждого раствора:

$$M = M_1x_1 + M_2x_2 = M_1(1 - x_2) + M_2x_2$$

3. Зная плотности растворов ρ , вычислите их мольные объёмы:

$$V = \frac{M}{\rho}$$

4. Постройте график зависимости мольного объёма раствора V от мольной доли растворённого вещества x_2 .

5. Аналитически по формулам (4.20) и (4.21) или графически определите значения парциальных мольных объёмов растворённого вещества и растворителя в растворах с концентрациями, указанными преподавателем. Для аналитического решения задачи с использованием компьютерных программ следует предварительно выполнить аппроксимацию зависимости $V = f(x_2)$ полиномом степени 3 или 4.

6. Зная мольные объёмы чистых компонентов, вычислите относительные парциальные мольные объёмы компонентов и мольный объём смешения для раствора, указанного преподавателем.

Вариант 2-б. Расчёт парциальной мольной теплоты растворения

Исходные данные – зависимость мольной энтальпии смешения компонентов ΔH^M от мольной доли (x_2) компонента [3, табл. 36] или зависимость интегральной теплоты растворения 1 моль растворённого вещества ΔH_m от его моляльной концентрации (m_2) при постоянной температуре [3, табл. 31, 32, 34].

При обработке данных по заданию преподавателя можно использовать метод касательных или метод отрезков.

Алгоритм обработки данных методом касательных по данным [3, табл. 36]

1. Для всех элементов в таблице исходных данных вычислите моляльную концентрацию второго компонента m_2 по следующему выражению (M_1 – молярная масса компонента 1 в г/моль):

$$m_2 = \frac{x_2}{x_1 M_1} \cdot 1000$$

2. Используя мольную теплоту смешения ΔH^M , приведённую в [3, табл. 36], вычислите теплоту смешения m_2 моль компонента 2 и 1000 г компонента 1:

$$\Delta H = \Delta H^M \left(m_2 + \frac{1000}{M_1} \right)$$

3. Постройте график зависимости теплоты смешения ΔH , рассчитанной в п. 2, от моляльности растворённого вещества m_2 .

4. Графически или аналитически методом касательных определите значения парциальной мольной теплоты растворения компонента 2 при концентрациях растворов, указанных преподавателем. При аналитическом решении задачи с использованием компьютерных программ предварительно выполните аппроксимацию зависимости $\Delta H = f(m_2)$ полиномом степени 3 или более высокой степени.

5. Используя первое уравнение Гиббса–Дюгема (4.25), вычислите значения парциальной мольной теплоты растворения компонента 1 при концентрациях растворов, указанных преподавателем.

Алгоритм обработки данных методом касательных по данным

[3, табл. 31, 32, 34]

1. Если используются данные [3, табл. 31 или табл. 34], по приведённым моляльным концентрациям m_2 вычислите значения чисел молей растворителя n_1 , приходящихся на 1 моль растворённого вещества (M_1 – молярная масса компонента 1 в г/моль):

$$n_1 = \frac{1000}{m_2 M_1}$$

2. Постройте график зависимости интегральной теплоты растворения (ΔH_m) 1 моль компонента 2 от соответствующего числа молей n_1 компонента 1.

3. Графически или аналитически методом касательных определите значения парциальной молярной теплоты растворения компонента 1 при концентрациях растворов, указанных преподавателем. При аналитическом решении задачи с использованием компьютерных программ предварительно выполните аппроксимацию зависимости $\Delta H_m = f(n_1)$ полиномом или специальной функцией, указанной преподавателем.

4. Используя первое уравнение Гиббса–Дюгема (4.25), вычислите значения парциальной молярной теплоты растворения компонента 2 при концентрациях растворов, указанных преподавателем.

Алгоритм обработки данных методом отрезков по данным [3, табл. 36]

1. Постройте график зависимости энтальпии смешения ΔH^M от молярной доли растворённого вещества x_2 по данным, приведённым в справочной таблице [3, табл. 36].

2. Аналитически по формулам (4.20, 4.21) или графически вычислите значения парциальной молярной теплоты растворения компонентов растворов при концентрациях, указанных преподавателем. При аналитическом решении задачи с использованием компьютерных программ выполните аппроксимацию зависимости $\Delta H^M = f(x_2)$ модельной функцией вида:

$$\Delta H^M = x_2(1 - x_2)(k_1 + k_2 x_2 + k_3 x_2^2 + k_4 x_2^3) \quad (4.26)$$

Для определения коэффициентов k_1, k_2, k_3, k_4 в данном уравнении можно использовать любую доступную математическую систему (Mathcad, Matlab, Mathematica и др.). Соответствующая процедура, реализованная в среде Mathcad, описана в пособии [6].

**Алгоритм обработки данных методом отрезков по данным
[3, табл. 31, 32, 34]**

1. Если используются данные [3, табл. 31 или 34], по приведённым моляльным концентрациям m_2 вычислите значения чисел молей растворителя n_1 , приходящихся на 1 моль растворённого вещества (M_1 – молярная масса компонента 1 в г/моль):

$$n_1 = \frac{1000}{m_2 M_1}$$

2. Вычислите молярную долю растворённого вещества x_2 в растворах, содержащих n_1 моль растворителя и 1 моль растворённого вещества:

$$x_2 = \frac{1}{n_1 + 1}$$

3. Рассчитайте значения молярной теплоты смешения ΔH^M , разделив интегральную теплоту растворения на общее число молей компонентов в соответствующем растворе:

$$\Delta H^M = \frac{\Delta H_m}{n_1 + 1}$$

4. Постройте график зависимости энтальпии смешения ΔH^M от молярной доли растворённого вещества x_2 .

5. Аналитически по формулам (4.20) и (4.21) или графически вычислите значения парциальной молярной теплоты растворения растворителя и растворённого вещества при концентрациях растворов, указанных преподавателем. При аналитическом решении задачи с использованием компьютерных программ следует выполнить аппроксимацию зависимости $\Delta H^M = f(x_2)$ адекватной модельной функцией (описанной выше функцией вида уравнения (4.26) или иной, указанной преподавателем).

5. Фазовое равновесие в трёхкомпонентных системах

5.1. Диаграммы состояния трёхкомпонентных систем

В соответствии с правилом фаз Гиббса максимальное число степеней свободы для трёхкомпонентной ($K = 3$) системы составляет:

$$f_{\max} = K - \Phi_{\min} + 2 = 3 - 1 + 2 = 4$$

где Φ_{\min} – наименьшее число равновесных фаз, равное 1. Следовательно, для построения диаграммы состояния такой системы нужна система из четырёх взаимно перпендикулярных координат: температуры, давления и мольных долей первого и второго компонентов x_1 и x_2 , входящих в состав каждой из фаз²². Представить себе и построить подобную диаграмму невозможно. С целью упрощения температуру и давление часто принимают постоянными. Тогда свойства системы можно изобразить с помощью плоской диаграммы, представляющей собой равносторонний треугольник – концентрационный треугольник Гиббса – Розебома (рис. 5.1).

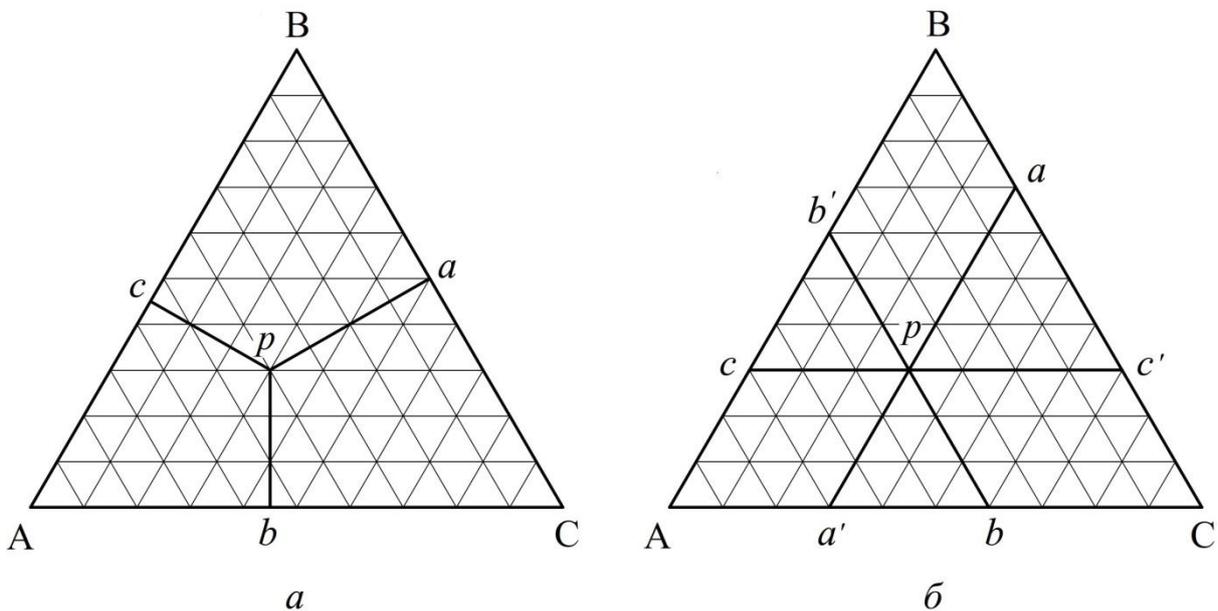


Рис. 5.1. Концентрационный треугольник Гиббса – Розебома для выражения состава и свойств трёхкомпонентной системы:

a – метод Гиббса; *б* – метод Розебома

²² Мольная доля третьего компонента x_3 в каждой фазе не является независимой переменной, поскольку $x_3 = 1 - (x_1 + x_2)$.

Каждая вершина равностороннего треугольника соответствует одному из компонентов – чистому веществу, т.е. 100 % компонента А, В или С. Конкретный компонент обычно указывается наименованием или химической формулой рядом с соответствующей вершиной треугольника. Стороны треугольника АВ, ВС или АС позволяют описать составы двухкомпонентных систем А + В, В + С или А + С, так как содержание одного из компонентов на каждой стороне равно 0 %. Точки, лежащие внутри треугольника, описывают составы трёхкомпонентных систем.

Построение точки, отвечающей заданному составу трёхкомпонентной системы, выполняется по методу Гиббса или по методу Розебома. Оба метода приводят к совпадающим результатам.

По *методу Гиббса* (рис. 5.1а) соотношения между компонентами определяются на основании того, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки p внутри треугольника на стороны треугольника, равна его высоте, которая в данном методе принимается за 100 %.

Отрезок pa соответствует процентному содержанию компонента А, отрезок pb – процентному содержанию компонента В, отрезок pc – процентному содержанию компонента С. Сумма отрезков $pa + pb + pc$ равна высоте треугольника, или 100 %.

По *методу Розебома* (рис. 5.1б) за 100 % принимается сторона треугольника. Для определения концентраций компонентов используют отрезки трёх прямых, параллельных сторонам треугольника и проходящих от данной точки p до пересечения с каждой стороной треугольника. Сумма этих отрезков ($pa + pb + pc$) равна стороне треугольника, или 100 %.

Содержание компонента А – длина отрезков $pa = pc' = bC = b'В = ac'$, содержание компонента В – длина отрезков $pb = pa' = a'b = Ac = c'S$, содержание компонента С – длина отрезков $pc = Aa' = cb' = pb' = Ba$. Видно, что содержание каждого из трёх компонентов можно найти на каждой стороне треугольника. Например, на стороне АВ отрезок Ac выражает содержание компонента В, отрезок cb' указывает содержание компонента С, отрезок $b'В$ соответствует концентрации компонента А.

Линии, параллельные одной из сторон треугольника, соответствуют

составам смесей с постоянной концентрацией одного компонента – того, которому соответствует вершина, противолежащая выбранной стороне. Обычно на концентрационном треугольнике строят сетку из таких линий, параллельных каждой из сторон с шагом 10 % (как на рис. 5.1) или 5 %. Используя эти линии, удобно определять процентное содержание компонентов в смесях, выражаемое точками внутри треугольника. В примере, рассмотренном на рис. 5.1, состав системы, выражаемый точкой p , имеет вид 40 % А, 30 % В, 30 % С.

Линии, проведённые из вершины треугольника, соответствующей одному из компонентов, до пересечения с противоположной стороной, отвечают составам смесей, в которых отношение концентраций двух других компонентов остаётся постоянным.

В трёхкомпонентных жидких системах существует большое количество вариантов взаимной растворимости от неограниченной взаимной растворимости всех трёх жидкостей (вода–этанол–ацетон) до практически полной нерастворимости друг в друге (вода–ртуть–бензол). При постоянстве давления и температуры в таких системах возможны однофазное, двухфазное или трёхфазное равновесия.

Наиболее часто встречающиеся случаи диаграмм взаимной растворимости трёх жидкостей показаны на рис. 5.2.

Диаграмма на рис. 5.2а выражает неограниченную взаимную растворимость трёх жидкостей (пример: система вода–этанол–ацетон).

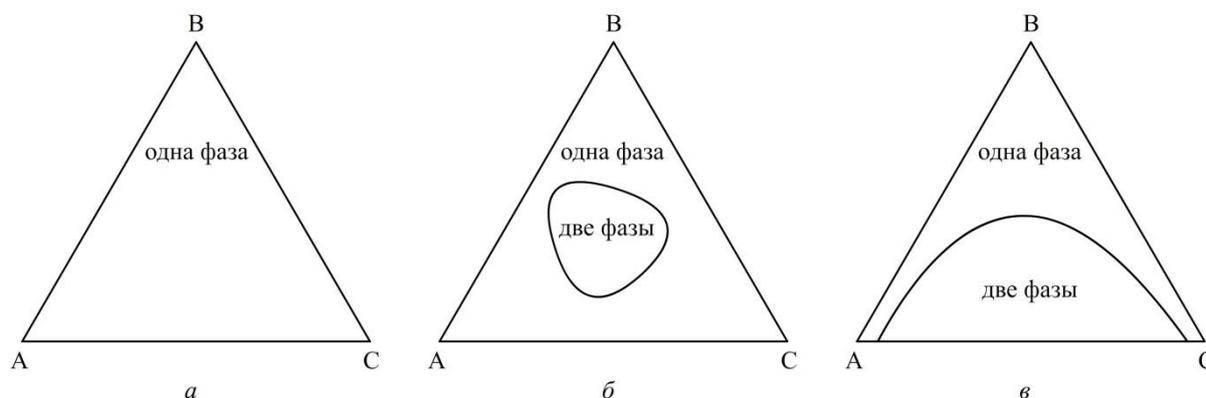


Рис. 5.2. Основные типы диаграмм взаимной растворимости трёх жидкостей:
 а – неограниченная взаимная растворимость; б – двухфазная область внутри треугольника;
 в – двухфазная область примыкает к одной из сторон

На диаграмме на рис. 5.2б двухфазная гетерогенная область расслаивания находится внутри треугольника при неограниченной взаимной растворимости в частных бинарных системах. Наиболее интересным представляется случай, когда две пары компонентов А–В и В–С неограниченно растворимы друг в друге, а компоненты А и С обнаруживают ограниченную взаимную растворимость. Примерами таких систем являются система вода–хлороформ–уксусная кислота или вода–хлороформ–ацетон (рис. 5.2в).

Ацетон неограниченно смешивается как с водой, так и с хлороформом, тогда как хлороформ и вода практически нерастворимы друг в друге. Поэтому двухфазная область расслаивания на треугольной диаграмме примыкает к стороне «вода–хлороформ» (СА на рис. 5.3).

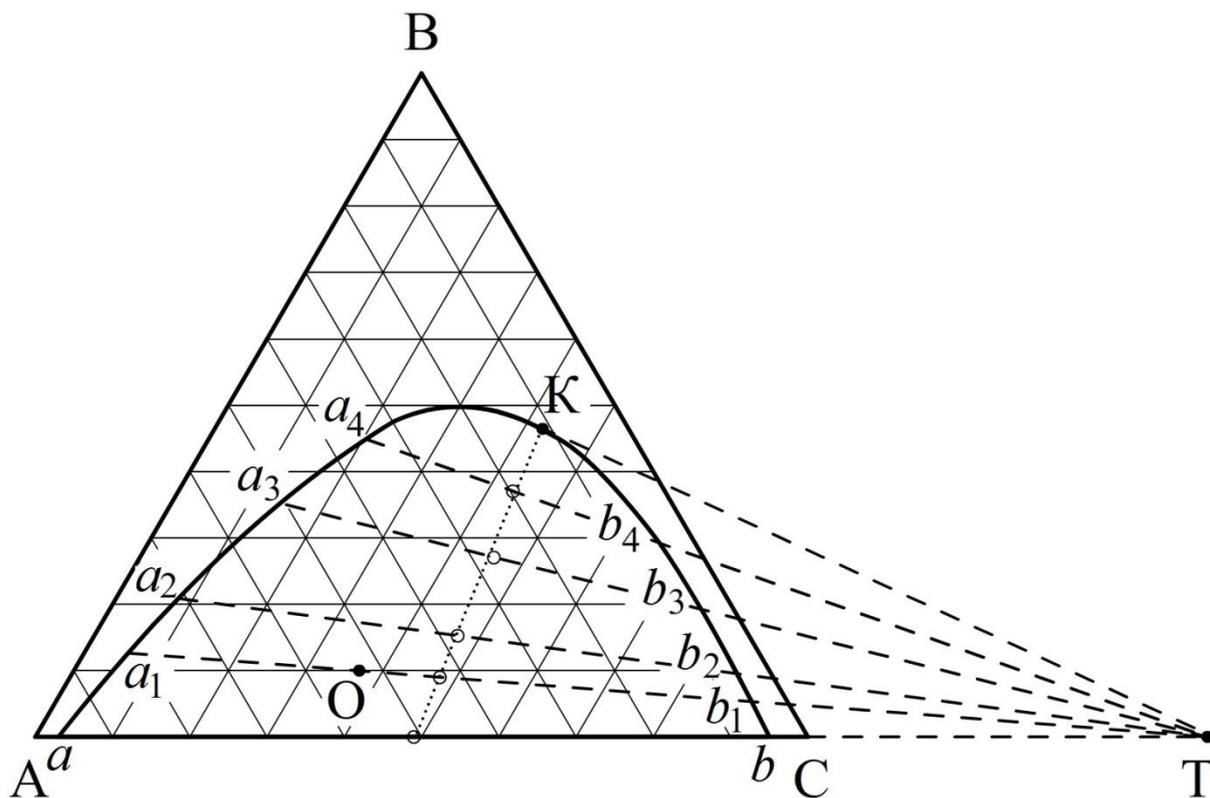


Рис. 5.3. Диаграмма взаимной растворимости в системе вода – хлороформ – ацетон

Выпуклая кривая aKb , ограничивающая гетерогенную область (область расслаивания), называется *бинодальной кривой* или *бинодалью*. Точки, лежащие под этой кривой, не выражают состояние фазы,

а указывают общий состав двухфазной гетерогенной системы. В такой системе будут присутствовать две жидкие фазы: фаза с большей плотностью (нижняя) и фаза с меньшей плотностью (верхняя)

Таким образом, диаграмма растворимости оказывается разделённой бинодальной кривой на гетерогенную область, лежащую под этой кривой, и гомогенную область, расположенную над ней. Составы двух жидких фаз, на которые распадается система, отвечающая любой фигуративной точке в гетерогенной области (например, точке «О» на рис. 5.3), могут быть определены только опытным путем. Но если эти составы известны, то они выражаются точками на бинодальной кривой (например, точками a_1 и b_1 для общего состава «О» на рис. 5.3). Точки, выражающие состояние равновесных фаз, соединяют отрезком прямой, называемым *коннодой*.

Для каждой конноды действует правило рычага. Если состав на диаграмме выражен в массовых процентах, то отношение масс равновесных жидких фаз соответствует отношению длин противоположащих отрезков, на которые делит конноду точка общего состава системы. К примеру, для общего состава, выражаемого точкой «О» на рис. 5.3, отношение масс фаз a_1 и b_1 имеет вид:

$$\frac{g_{a_1}}{g_{b_1}} = \frac{Ob_1}{Oa_1}$$

Гетерогенную область на диаграмме можно представить состоящей из бесконечного числа коннод, некоторые из которых (отрезки a_1b_1 , a_2b_2 , a_3b_3 , a_4b_4) построены на рис. 5.3. Точки a_1 , a_2 , a_3 , a_4 и др., выражающие состояние одной из фаз, образуют левую ветвь бинодальной кривой, а точки b_1 , b_2 , b_3 , b_4 и др., соответствующие другой фазе, лежат на правой ветви бинодальной кривой.

При добавлении к рассматриваемой системе вода–хлороформ порций третьего компонента – ацетона – он будет распределяться между двумя слоями неравномерно. Это приведёт к тому, что наклон коннод на диаграмме будет возрастать. При этом из-за увеличения растворимости первых двух компонентов длина конноды будет уменьшаться, и при

определённом составе системы, отвечающем критической точке «К», обе ветви бинодальной кривой сойдутся (система станет однофазной).

Согласно эмпирическому *правилу Тарасенкова*, применимому лишь к простейшим системам из трёх жидкостей, продолжения всех коннод для данной области расслаивания пересекаются приблизительно в одной точке, лежащей на продолжении стороны треугольника (точка «Т» на рис. 5.3). Касательная, проведённая из этой точки к бинодальной кривой, определяет положение критической точки смешения «К».

Правило Тарасенкова позволяет по одной экспериментально определённой конноде найти положение точки «Т» и, проведя лучи из этой точки до пересечения с бинодальной кривой, оценить составы сопряжённых слоёв для любой фигуративной точки в гетерогенной области.

Если по имеющимся экспериментальным данным не удаётся подтвердить правило Тарасенкова (прямые, отвечающие продолжению коннод, не пересекаются в одной точке), то для определения критической точки «К» можно воспользоваться правилом *прямолинейного диаметра Алексеева*. Согласно ему, средние точки всех коннод находятся на одной прямой, проходящей от стороны треугольника до критической точки «К» (пунктирная линия в гетерогенной области на рис. 5.3).

Лабораторная работа №6

Построение изотермы взаимной растворимости в трехкомпонентной жидкой системе

Взаимную растворимость в трёхкомпонентной жидкой системе обычно определяют методом титрования или методом анализа сопряжённых растворов.

Метод титрования заключается в том, что, приготовив ряд смесей двух компонентов различного состава, последовательно титруют их третьим компонентом. При этом возможно два варианта:

1. Исходная смесь представляет собой гомогенную бинарную систему (например, бензол–ацетон). Возникновение устойчивого помутнения при добавлении по каплям третьего компонента (воды) указывает на насыщение раствора третьим компонентом и появление следов второй

фазы. Фигуративная точка полученной трёхкомпонентной смеси будет лежать на линии, соединяющей точку исходной бинарной смеси (бензол–ацетон) с вершиной 100 % воды. Аналогичным титрованием смесей с различными соотношениями бензол/ацетон можно получить первый ряд точек, лежащих на бинодальной кривой.

2. Исходная смесь представляет собой гетерогенную систему (например, бензол–вода). При добавлении по каплям третьего компонента (ацетона) первоначально мутная двухфазная смесь в какой-то момент становится прозрачным раствором. Момент исчезновения второй фазы отвечает достижению состава трёхкомпонентного раствора, фигуративная точка которого лежит на бинодальной кривой. В этом случае фигуративная точка полученной трёхкомпонентной смеси будет лежать на линии, соединяющей точку исходной бинарной смеси (бензол–вода) с вершиной 100 % ацетона.

Оба варианта дают одинаковые результаты, поскольку положение равновесия не зависит от того, с какой стороны к нему приближается система. Но если в дальнейшем предполагается анализ состава сопряжённых растворов по данным об их показателях преломления, то более предпочтительным представляется вариант 2.

Порядок выполнения работы

Исходные бинарные смеси объёмом 5 мл каждая готовят в конических колбочках с притертыми пробками. Рекомендуется следующие объёмные соотношения: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1. К каждой бинарной смеси приливают по каплям из бюретки третий компонент. По варианту 1 титрование ведут до появления устойчивого помутнения смеси. По варианту 2 титрование ведут до исчезновения мути и возникновения прозрачного раствора.

Зная объём третьего компонента x (в мл), пошедший на титрование, рассчитывают объёмные проценты третьего компонента по формуле:

$$\text{об. \%} = \frac{x(\text{мл}) \cdot 100 \%}{5(\text{мл}) + x(\text{мл})}$$

Для нанесения на треугольный диаграмме точек, соответствующих

составу полученных тройных систем, объёмные % третьего компонента откладывают на линиях, соединяющих точки составов исходных двойных систем с вершиной треугольника, отвечающей 100 % третьего компонента. Соединив нанесённые точки плавной кривой, получают *изотерму растворимости* в данной трёхкомпонентной системе.

Метод титрования позволяет быстро и точно построить изотерму растворимости в системе трёх жидкостей, но не даёт возможности установить положение коннод и состав сопряжённых растворов.

Определение составов сопряжённых растворов

Если показатель преломления одного из компонентов значительно отличается по величине от показателей преломления других компонентов, то для анализа составов сопряжённых растворов удобно использовать предварительно построенные калибровочные зависимости в координатах показатель преломления n – процентное содержание компонента в системе, полученной в результате титрования (три кривые на одном графике). Для построения калибровочных зависимостей необходимо измерить показатели преломления всех тройных смесей, полученных в результате титрования. Результаты внести в таблицу

Бинарная смесь до титрования		Тройная смесь после титрования			Показатель преломления, n
А, об.%	С, об.%	В, об.%	А, об.%	С, об.%	

После проверки графика у преподавателя следует получить контрольную гетерогенную смесь исследуемых жидкостей. Смесь необходимо разделить с помощью бюретки (полное разделение смеси на два прозрачных слоя может потребовать 1–2 часа). Измерив показатели преломления нижнего и верхнего слоёв жидкости, определяют их составы по калибровочному графику. Точки, отвечающие составам сопряжённых слоёв, наносят на изотерму растворимости. Линия (коннода), соединяющая эти точки, при надлежащем выполнении работы должна проходить через точку, соответствующую составу контрольной смеси.

6. Химическое равновесие гетерогенных реакций

6.1. Термодинамика гетерогенных реакций

Гетерогенными называются химические реакции, протекающие в системах, включающих более одной фазы (в гетерогенных системах), причём реагенты и (или) продукты находятся в различных фазах. Такие реакции зачастую могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. В условиях равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и содержание веществ в системе не изменяется во времени. В этом случае также действуют известные условия фазового равновесия: температура всех фаз одинакова ($T = const$), давление во всех фазах одинаково ($P = const$), химический потенциал каждого компонента одинаков во всех равновесных фазах ($\mu_i = const$).

Анализ факторов, влияющих на положение равновесия конкретной гетерогенной реакции, следует начинать с расчёта числа степеней свободы системы по правилу фаз Гиббса. К примеру, для реакций термической диссоциации твёрдой фазы реагента с образованием другой твёрдой фазы и газа, когда уравнения реакций имеют вид:



число степеней свободы составляет:

$$f = (K - 1) - \Phi + 2 = (3 - 1) - 3 + 2 = 1$$

т.е. равновесие является моновариантным²³. Это означает, что положение равновесия в данном случае будет зависеть только от температуры. Примерами реакций данного типа являются процессы термической диссоциации карбонатов, оксидов, пероксидов:



²³ Выражение в скобках ($K - 1$) означает, что при трёх присутствующих веществах в системе будет два независимых компонента (три вещества минус одно уравнение связи, соответствующее химической реакции).



Во всех перечисленных реакциях каждой температуре соответствует единственное равновесное давление газообразного продукта, не конденсируемого при комнатной температуре. Если это давление установить выше равновесного при данной температуре, то *необратимая* обратная реакция приведёт к исчезновению твёрдого продукта (равновесие будет не смещено, а нарушено). Если давление газообразного продукта поддерживать ниже равновесного, то *необратимая* прямая реакция приведёт к исчерпанию твёрдого реагента, он разложится полностью с образованием продуктов.

Выражение термодинамической константы равновесия имеет наиболее простой вид в случае, когда равновесные кристаллические фазы образованы практически чистыми веществами (взаимная растворимость веществ в твёрдом состоянии очень мала), а газовая фаза ведёт себя как практически идеальный газ. В этом случае активности веществ в кристаллических фазах равны единице, а активность газообразного продукта численно равна его давлению, выраженному в долях от стандартного давления P^0 . Например, для реакции



выражение термодинамической константы равновесия $K_a = K^0$ имеет вид:

$$K_a = \frac{a_{\text{MgO}_{(\text{ТВ})}} \cdot a_{\text{CO}_{2(\text{Г})}}}{a_{\text{MgCO}_{3(\text{ТВ})}}} = a_{\text{CO}_{2(\text{Г})}} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$$

Для реакции термического разложения оксида серебра



Вид выражения термодинамической константы равновесия следующий:

$$K_a = \frac{a_{\text{Ag}_{(\text{ТВ})}}^2 \cdot \sqrt{a_{\text{O}_{2(\text{Г})}}}}{a_{\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{ТВ})}}} = \sqrt{a_{\text{O}_{2(\text{Г})}}} = \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}}$$

Таким образом, если используемые справочные данные предполагают значение стандартного давления газа P^0 равным 1 атм, то константа равновесия реакции разложения 1 моль $\text{MgCO}_3_{(\text{ТВ})}$ будет численно равна равновесному давлению CO_2 , выраженному в атмосферах. Если $P^0 = 1$ бар, то константа равновесия той же реакции будет численно равна давлению CO_2 , выраженному в барах ($1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Зависимость термодинамической константы равновесия K_a от температуры в дифференциальной форме выражается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (6.1)$$

По уравнению температурной зависимости термодинамической константы равновесия можно получить величины термодинамических функций соответствующей реакции, таких как

– стандартная энергия Гиббса реакции:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (6.2)$$

– стандартная энтальпия реакции:

$$\Delta_r H^0 = RT^2 \cdot \frac{d \ln K_a}{dT} \quad (6.3)$$

– стандартная энтропия реакции:

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T} = - \frac{d \Delta_r G^0}{dT} \quad (6.4)$$

– изменение теплоёмкости в реакции – производная функции (6.3):

$$\Delta_r C_p^0 = \frac{d \Delta_r H^0}{dT} = 2RT \cdot \frac{d \ln K_a}{dT} + RT^2 \cdot \frac{d^2 \ln K_a}{dT^2} \quad (6.5)$$

Разделив все члены выражения (6.2) на $-RT$, получим

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (6.6)$$

Для многих гетерогенных реакций в интервале температур шириной до 100 К график функции $\ln K_a$ от $1/T$ представляет собой прямую. В таком случае в соответствии с уравнением (6.6)

$$\Delta_r H^\circ \approx \text{const}$$

$$\Delta_r S^\circ \approx \text{const}$$

угловой коэффициент в уравнении прямой (тангенс угла наклона) равен $-\Delta_r H^\circ/R$, а свободный член равен $\Delta_r S^\circ/R$.

6.2. Описание экспериментальной установки

Экспериментальная установка для определения равновесного давления газообразного продукта гетерогенной реакции, не конденсируемого при комнатной температуре, включает следующие составляющие:

1. Сосуд с навеской смеси реагентов, помещенный в трубчатую печь сопротивления с системой регистрации температуры и модулем поддержания её на заданном уровне с точностью до ± 1 °С в интервале температур от 200 до 900 °С. Сосуд присоединён к вакуумной системе, используемой для удаления (откачки) воздуха.

2. Вакуумная система для откачки воздуха до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст., включающая буферную ёмкость для выравнивания давления.

3. Ртутный манометр-вакууметр или электронный датчик давления.

4. Система двух- и трёхходовых кранов, обеспечивающих откачку воздуха из всех ёмкостей и коммуникаций, а также изолирующих рабочую и измерительную зоны установки.

Выделяющийся в гетерогенной реакции неконденсируемый газ заполняет всё предварительно вакуумированное пространство, так что экспериментатору остаётся проследить за кинетикой процесса и измерить давление газа с помощью манометра, размещённого в части системы,

находящейся при комнатной температуре.

При проведении опытов по исследованию равновесия реакции традиционно выполняют не менее 5–7 измерений при различных температурах, каждый раз убеждаясь в достижении равновесного состояния. Критерием достигнутого равновесия являются не только неизменность давления регистрируемого газа, но и совпадение результатов опытов, выполненных как в режиме постепенного повышения температуры, так и при её ступенчатом понижении, т.е. при проведении реакции, как в прямом направлении, так и в обратном. Следует при этом отметить, что в реакциях термической диссоциации бинарных соединений, а также в реакциях карботермического восстановления металлов равновесие устанавливается даже при умеренных температурах (400–600 °С) в течение достаточно продолжительного промежутка времени. Сократить это время возможно, повысив температуру до более высоких значений (800–900 °С), но это существенно осложнит работу с установкой с точки зрения требований техники безопасности.

Может показаться, что значительно более простым в аппаратном оформлении является исследование реакций термического разложения кристаллогидратов с образованием паров воды – процессов, формально относящихся к типу, рассмотренному выше. Примером может быть разложение медного купороса по реакции



Действительно, область температур, в которой протекает данный процесс, может быть выбрана вблизи комнатной температуры. Усложнение заключается в необходимости точного термостатирования всей вакуумной системы во избежание конденсации образующегося водяного пара. Если часть пространства системы будет находиться при комнатной температуре и равновесное давление паров воды станет равным давлению насыщенного пара воды при этой температуре, то пар воды будет конденсироваться, что приведёт в итоге к полному неравновесному разложению кристаллогидрата.

Учитывая изложенное, нетрудно прийти к заключению, что

сложность использования описанной выше установки в течение одного лабораторного занятия (2–3 часа) во многих случаях не позволит получить массив экспериментальных данных, необходимый для корректного расчёта термодинамических функций реакции. По этой причине равновесие в гетерогенных реакциях в практикуме по физической химии изучают с помощью расчётных методов.

Лабораторная работа №7

Изучение химического равновесия в гетерогенных системах

Целью данной работы является определение температурной зависимости равновесного давления газообразного продукта реакции, указанной преподавателем, а также расчёт термодинамических характеристик реакции (константы равновесия, стандартных энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) на основе полученных данных. При достаточном времени работы можно сравнить найденные значения термодинамических функций реакции с результатами их расчёта по данным справочника [3, табл. 44].

Данные (t , P), полученные в эксперименте или у преподавателя, запишите в таблицу по следующему образцу:

Уравнение реакции _____

№ изм.	t , °C	P , мм рт. ст.	P , атм	T , К	$1/T$, К ⁻¹	K_a	$\ln K_a$
1							
2							

Выполнив соответствующие вычисления, заполните столбцы 4–8 таблицы данных.

Далее по данным таблицы следует нанести экспериментальные точки на график в координатах $\ln K_a$ от $1/T$ и провести через наибольшее число точек прямую линию в соответствии с уравнением:

$$\ln K_a = -\frac{A}{T} + B \quad (6.7)$$

Графически (по тангенсу угла наклона) или с помощью метода наименьших квадратов определить параметры A и B в уравнении (6.7).

В соответствии с уравнением (6.6) найти среднеинтервальные энтальпию и энтропию исследуемой реакции

$$\Delta_r H^\circ = A \cdot R$$

$$\Delta_r S^\circ = B \cdot R$$

Найденные энтальпия и энтропия реакции называются средними в интервале температур, так как формально они относятся к средней интервальной температуре \bar{T} , которая определяется по средней точке исследованного температурного интервала на оси $1/T$.

Далее рассчитаем энергию Гиббса реакции и логарифм константы равновесия при средней интервальной температуре \bar{T} :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - \bar{T} \Delta_r S^\circ$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G^\circ}{R\bar{T}}$$

Для проверки корректности вычислений найденное значение $\ln K_a$ можно сравнить с результатом расчёта по уравнению (6.7) для средней интервальной температуры \bar{T} .

На завершающей стадии работы вычислите константу равновесия реакции при средней интервальной температуре и сформулируйте вывод о проделанной работе.

Дополнительное задание

Используя справочные данные таблиц термодинамических величин, выполните расчёты стандартных энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия исследуемой реакции при средней интервальной температуре \bar{T} . Решение поставленной задачи достигается путём последовательных действий, перечисленных ниже.

1. Расчёт стандартной энтальпии реакции при температуре 298 К по данным о стандартных энтальпиях образования продуктов и реагентов $\Delta_f H_{298,i(j)}^\circ$ с учётом стехиометрических коэффициентов $\nu_{i(j)}$:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \sum (v_i \Delta_f H_{298,i}^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum (v_j \Delta_f H_{298,j}^{\circ})_{\text{исх.}}$$

2. Расчёт стандартной энтропии реакции при температуре 298 К по данным о стандартных абсолютных энтропиях продуктов и реагентов $S_{298,i(j)}^{\circ}$ с учётом стехиометрических коэффициентов $v_{i(j)}$:

$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = \sum (v_i S_{298,i}^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum (v_j S_{298,j}^{\circ})_{\text{исх.}}$$

3. Составление уравнения температурной зависимости изменения теплоёмкости в реакции вида

$$\Delta_r C_p^{\circ} = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \frac{\Delta_r c'}{T^2}$$

где изменения коэффициентов $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ рассчитываются по формулам вида

$$\Delta_r a = \sum (v_i a_i)_{\text{прод.}} - \sum (v_j a_j)_{\text{исх.}}$$

$$\Delta_r b = \sum (v_i b_i)_{\text{прод.}} - \sum (v_j b_j)_{\text{исх.}}$$

и другим аналогичным формулам для расчёта $\Delta_r c$ и $\Delta_r c'$.

4. Расчёт стандартной энтальпии реакции при средней интервальной температуре \bar{T} :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\bar{T}}^{\circ} &= \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{\bar{T}} \Delta_r C_p^{\circ} dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{\bar{T}} \left(\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \frac{\Delta_r c'}{T^2} \right) dT \end{aligned}$$

5. Расчёт стандартной энтропии реакции при средней интервальной температуре \bar{T} :

$$\Delta_r S_{\bar{T}}^{\circ} = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{\bar{T}} \frac{\Delta_r C_p}{T} dT =$$

$$= \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{\bar{T}} \left(\frac{\Delta_r a}{T} + \Delta_r b + \Delta_r cT + \frac{\Delta_r c'}{T^3} \right) dT$$

6. Расчёт стандартной энергии Гиббса реакции при средней интервальной температуре \bar{T} :

$$\Delta_r G_{\bar{T}}^{\circ} = \Delta_r H_{\bar{T}}^{\circ} - \bar{T} \Delta_r S_{\bar{T}}^{\circ}$$

7. Расчёт термодинамической константы равновесия K_a реакции при средней интервальной температуре \bar{T} :

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_{\bar{T}}^{\circ}}{R\bar{T}}$$

$$K_a = e^{\ln K_a}$$

Теоретически рассчитанное значение константы равновесия реакции следует сравнить с вычисленным по экспериментальным данным.

При отсутствии данных о температурной зависимости теплоёмкости для одного или нескольких веществ, участвующих в реакции, приближенный расчёт изменения теплоёмкости $\Delta_r C_p^{\circ}$ можно провести по справочным значениям изобарной теплоёмкости при 298 К:

$$\Delta_r C_p^{\circ} = \sum (v_i C_{p,298}^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum (v_j C_{p,298}^{\circ})_{\text{исх.}} = \text{const}$$

В приближении $\Delta_r C_p^{\circ} = \text{const}$ существенно упрощается расчёт стандартной энтальпии и стандартной энтропии реакции при средней интервальной температуре \bar{T} :

$$\Delta_r H_{\bar{T}}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \Delta_r C_p^{\circ} \cdot (\bar{T} - 298)$$

$$\Delta_r S_{\bar{T}}^{\circ} = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \Delta_r C_p^{\circ} \cdot \ln \frac{\bar{T}}{298}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

П1. Расчёт параметров уравнения прямой по методу наименьших квадратов

Исходные данные: два одномерных массива (вектора) величин x и y с одинаковым числом элементов, которые получены непосредственно в результате эксперимента или путём преобразования экспериментальных данных. При этом известно, что элементы массива y функционально связаны с соответствующими элементами x уравнением прямой вида

$$y_i = a \cdot x_i + b$$

где a и b – постоянные параметры.

Задача: вычислить параметры a и b уравнения прямой, оптимально описывающей зависимость y от x на основе имеющихся массивов данных. Критерий оптимума – наименьшее значение суммы квадратов отклонений рассчитанных значений y от имеющихся в исходном массиве y .

Не вдаваясь в математические подробности вывода формул, запишем выражения, позволяющие рассчитать значения параметров a и b :

$$a = \frac{N \cdot \sum(x_i \cdot y_i) - (\sum x_i) \cdot (\sum y_i)}{N \cdot (\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$
$$b = \frac{(\sum y_i) \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i) \cdot \sum(x_i \cdot y_i)}{N \cdot (\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$

Все суммы в записанных выражениях вычисляются по идентичному индексу i , позволяющему перебрать все соответствующие элементы исходных массивов x и y (от 1 до числа элементов N в каждом массиве). Можно быстро рассчитать значения a и b , предварительно вычислив четыре суммы по массивам исходных данных: $\sum x_i$, $\sum y_i$, $\sum x_i^2$ и $\sum(x_i \cdot y_i)$.

Если же зависимость y от x соответствует прямо пропорциональной

$$y_i = a \cdot x_i$$

то единственный параметр a данного уравнения находится так:

$$a = \frac{\sum(x_i \cdot y_i)}{\sum x_i^2}$$

П2. Обработка данных с уравнением прямой в Excel

Линия, наилучшим образом описывающая массив данных по методу наименьших квадратов, в программной среде Excel называется «линия тренда». При обработке данных в Excel имеется возможность построить линию тренда и вывести её уравнение непосредственно на графике изучаемой зависимости. Для этого, щёлкнув правой кнопкой мыши по одной из точек массива данных на графике, в открывшемся контекстном меню следует выбрать пункт «Добавить линию тренда...». Далее в окне «Формат линии тренда» указать требуемый вид зависимости и необходимость показывать уравнение на диаграмме.

Если же наряду с расчётом параметров уравнения требуется провести статистический анализ полученных результатов, то для этого можно использовать специальные функции, встроенные в Excel. Рассмотрим решение подобной задачи на примере обработки данных о температурной зависимости давления насыщенного пара над чистым жидким веществом (рис. П1).

	A	B	C	D	E	F
1	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{мм рт.ст.}$	T, K	$x = 1/T, \text{K}^{-1}$	$P, \text{атм}$	$y = \ln P$
2	13,8	1	286,95	0,003484928	0,001316	-6,63332
3	34,7	5	307,85	0,003248335	0,006579	-5,02388
4	44,9	10	318,05	0,00314416	0,013158	-4,33073
5	55,8	20	328,95	0,003039976	0,026316	-3,63759
6	68	40	341,15	0,002931262	0,052632	-2,94444
7	75,5	60	348,65	0,002868206	0,078947	-2,53897
8	85,8	100	358,95	0,002785903	0,131579	-2,02815

Рис. П1. Исходные данные примера в таблице Excel

Исходные данные о температуре t ($^\circ\text{C}$) и соответствующем давлении насыщенного пара P (мм рт. ст.) введены в столбцы A и B, числа в каждой строке соответствуют равновесному сочетанию t и P . Преобразуем данные, вычислив абсолютную температуру в K (столбец C), обратную абсолютную температуру (столбец D), давление в атмосферах (столбец E) и натуральный логарифм давления (столбец F).

В этом примере требуется найти параметры уравнения прямой $y = ax + b$ и результаты статистической обработки данных для зависимости $\ln P = f(1/T)$. Значения аргумента $x = 1/T$ находятся в столбце D в ячейках D2:D8, соответствующие значения логарифма давления $y = \ln P$ записаны в ячейках F2:F8. Для решения поставленной задачи будем использовать функцию «ЛИНЕЙН», которая может возвращать не только параметры (a, b) уравнения прямой $y = ax + b$, но и статистические данные.

Установим курсор в ячейку, с которой мы хотим начать вывод результатов, например, в ячейку E10. Выделим мышью свободную область размером 2 на 5 ячеек вблизи этой ячейки (2 столбца по 5 строк, например, от E10 до F14). Затем в строке выражений над таблицей напишем вызов функции «ЛИНЕЙН» (адреса ячеек применительно к нашему примеру):

=ЛИНЕЙН(F2:F8;D2:D8;ИСТИНА;ИСТИНА)

В скобках указаны параметры функции «ЛИНЕЙН» (разделитель “;”):

F2:F8 – начало и конец массива значений функции ($y = \ln P$);

D2:D8 – начало и конец массива значений аргумента ($x = 1/T$);

ИСТИНА (в третьем параметре) – необходимость рассчитывать оба параметра в уравнении прямой (свободный член b не равен 0);

ИСТИНА (в четвёртом параметре) – необходимость рассчитывать не только параметры уравнения прямой, но и дополнительные статистические параметры.

Написав вызов функции «ЛИНЕЙН», не выводя курсор из строки выражений, одновременно нажмём на клавиши «Ctrl», «Shift», «Enter» и все выделенные ранее 10 ячеек заполнятся числами. Результаты будут иметь вид, показанный на рис. П2. В строке 10 выведены значения параметров a (ячейка E10) и b (ячейка F10). В строке 11 в ячейках E11 и F11 – их стандартные отклонения. Для расчёта доверительных интервалов параметров a и b найденные стандартные отклонения надо умножить на квантиль распределения Стьюдента t_s .

	A	B	C	D	E	F
1	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ мм рт.ст.}$	$T, \text{ К}$	$x = 1/T, \text{ К}^{-1}$	$P, \text{ атм}$	$y = \ln P$
2	13,8	1	286,95	0,003484928	0,001316	-6,63332
3	34,7	5	307,85	0,003248335	0,006579	-5,02388
4	44,9	10	318,05	0,00314416	0,013158	-4,33073
5	55,8	20	328,95	0,003039976	0,026316	-3,63759
6	68	40	341,15	0,002931262	0,052632	-2,94444
7	75,5	60	348,65	0,002868206	0,078947	-2,53897
8	85,8	100	358,95	0,002785903	0,131579	-2,02815
9						
10					-6591,19	16,37027
11					48,46758	0,149279
12					0,99973	0,028716
13					18493,78	5
14					15,24993	0,004123

Рис. П2. Результаты обработки данных примера в таблице Excel

Имеющаяся в Excel встроенная функция СТЬЮДРАСПОБР или СТЬЮДЕНТ.ОБР.2Х (в более поздних версиях) позволяет рассчитать значения t_s для требуемой доверительной вероятности (обычно 95 %) и заданного числа степеней свободы (число опытов, уменьшенное на два). В этом примере массив данных содержит 7 пар значений $(1/T, \ln P)$, поэтому запрос квантиля Стьюдента в произвольной свободной ячейке таблицы должен иметь вид:

$$=\text{СТЮДРАСПОБР}(0,05;5)$$

или (в более новых версиях Excel)

$$=\text{СТЮДЕНТ.ОБР.2Х}(0,05;5)$$

где $0,05 = 1 - 0,95$ соответствует доверительной вероятности 95 %, 5 – число степеней свободы дисперсии адекватности (при семи экспериментальных точках для уравнения с двумя параметрами $7 - 2 = 5$). Квантиль Стьюдента в данном примере $t_s = 2,57$.

Абсолютные погрешности параметров a и b найдём как результат умножения чисел в ячейках E11 и F11 на t_s :

$$\Delta a = 48,46758 \cdot 2,57 = 124$$

$$\Delta b = 0,149279 \cdot 2,57 = 0,384$$

График зависимости натурального логарифма давления насыщенного пара от обратной абсолютной температуры в данном примере имеет вид, показанный на рис. ПЗ.

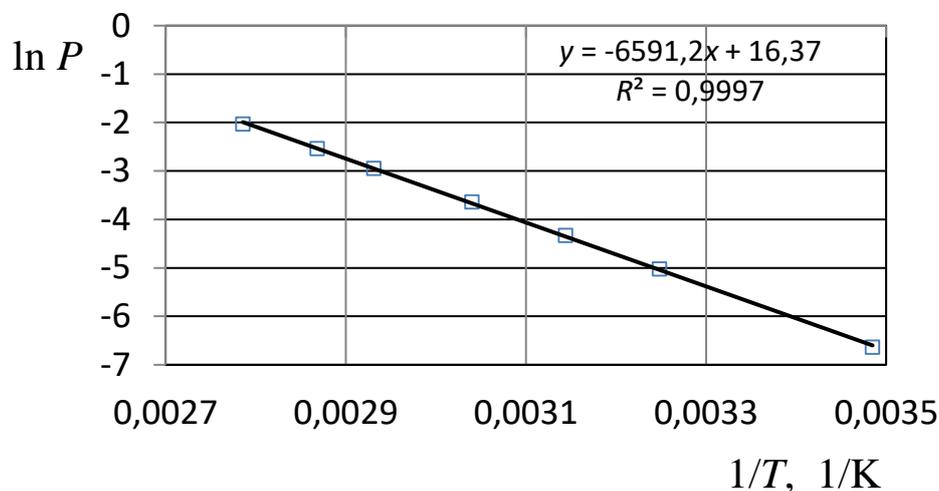


Рис. ПЗ. Зависимость натурального логарифма давления насыщенного пара от обратной абсолютной температуры (по данным рассмотренного примера)

Для расчёта средних энтальпии и энтропии испарения найденные значения параметров a и b вместе с их абсолютными погрешностями следует соответственно умножить на $-R$ и на R :

$$\Delta_{\text{исп}}H = -R \cdot a$$

$$\Delta_{\text{исп}}S = R \cdot b$$

Напомним, что абсолютную погрешность найденного числового значения величины, как правило, округляют до разряда старшей значащей цифры погрешности, если эта старшая цифра больше 4, и до предыдущего разряда в остальных случаях. Само значение величины округляют с точностью «до погрешности», т.е. младшая значащая цифра в числе должна находиться в том же разряде, что и в погрешности. В данном примере округлённые результаты расчёта будут иметь вид:

$$\Delta_{\text{исп}}H = 54,8 \pm 1,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{исп}}S = 136,1 \pm 3,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Заключение

Данное учебное пособие содержит материал восьми лабораторных работ, выполняемых студентами в лаборатории физико-химического анализа. По каждой работе дано развёрнутое теоретическое введение, помогающее студентам освоить предметную область даже в тех случаях, когда соответствующий материал ещё не излагался в лекционном курсе. Кроме того, теоретическое введение каждой работы обосновывает методику работы и порядок обработки экспериментальных данных. Освоив учебно-методический материал, студенты уверенно решают домашние задачи, предлагаемые кафедрой для подготовки к работам. В результате выполнения и защиты каждой лабораторной работы студенты получают не только базовые теоретические знания, но и практические компетенции в решении задач физико-химического анализа термодинамических систем.

Библиографический список

1. Практикум по физической химии: учеб. пособие для вузов; под ред. С. В. Горбачёва, – М. : Высшая школа, 1974. – 496 с.
2. Практикум по физической химии: учеб. пособие для студентов химико-технол. спец. вузов / Каретников Г. С., Козырева Н. А., Кудряшов И. В. и др.; под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высшая школа, 1986. – 495 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 9-е; под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой. – СПб. : Специальная Литература, 1998. – 232 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: В 3 т.: Т.1/ Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
5. Вишняков А. В., Кизим Н. Ф. Физическая химия для бакалавров. – Тула : Аквариус, 2014. – 660 с.
6. Гребенник А. В. Расчётные работы с использованием ПЭВМ в практикуме по физической химии: учебно-методич. пособие. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 44 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Фазовые равновесия и фазовые превращения	4
1.1. Основные термины и определения	4
1.2. Правило фаз Гиббса	7
2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	10
2.1. Диаграммы состояния однокомпонентных систем	10
2.2. Первое уравнение Клапейрона – Клаузиуса	15
2.3. Зависимость давления насыщенного пара от температуры .	16
Лабораторная работа №8. Определение давления насыщенного пара индивидуальных жидкостей методом точек кипения	26
3. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах	29
3.1. Особенности фазового равновесия с участием растворов . .	29
3.2. Равновесие «жидкость – пар» в системе с идеальными растворами	31
3.3. Равновесие «жидкость – пар» в системе с неидеальными растворами	37
3.4. Применение правила фаз Гиббса	42
3.5. Изображение процессов изобарного нагревания или охлаждения на Т-х-диаграмме	43
3.6. Правило рычага	45
3.7. Диаграммы «состав жидкости – состав пара»	46
Лабораторная работа №3. Изучение равновесий «жидкость – пар» в двойных жидких системах	48
Лабораторная работа №9. Изучение температурной зависи- мости активности компонента, расчёт парциальных мольных теплоты и энтропии растворения.	51
3.8. Фазовое равновесие «жидкость – кристаллы» в двухкомпонентной системе	54
Лабораторная работа №4. Построение диаграммы плавкости неизоморфной системы по кривым охлаждения	70
4. Основы термодинамики растворов	73
4.1. Коллигативные свойства разбавленных растворов	73
4.2. Понижение давления пара растворителя над раствором ...	74

4.3. Понижение температуры начала отвердевания растворов . .	75
Лабораторная работа №1. Определение молярной массы растворённого вещества криоскопическим методом	81
4.4. Парциальные молярные величины	87
4.5. Относительные парциальные молярные величины и функции смешения.	92
Лабораторная работа №2. Методы определения парциальных молярных величин	93
5. Фазовое равновесие в трёхкомпонентных системах.	99
5.1. Диаграммы состояния трёхкомпонентных систем	99
Лабораторная работа №6. Построение изотермы взаимной растворимости в трёхкомпонентной жидкой системе	104
6. Химическое равновесие гетерогенных реакций	107
6.1. Термодинамика гетерогенных реакций	107
6.2. Описание экспериментальной установки	110
Лабораторная работа №7. Изучение химического равновесия в гетерогенных системах	112
Приложение	116
П1. Расчет параметров уравнения прямой по методу наименьших квадратов	116
П2. Обработка данных с уравнением прямой в Excel	117
Заключение	121
Библиографический список	121

Учебное издание

ГРЕБЕННИК Андрей Владимирович,
КУДРЯШОВ Николай Игоревич,
АНТОНОВА Тамара Леонидовна,
КРЮКОВ Александр Юрьевич,
ЛЕВЧИШИН Станислав Юрьевич
РАЙТМАН Олег Аркадьевич

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
Лабораторный практикум

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 31.07.2024. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 7,2. Уч.-изд. л. 7,2. Тираж 500 экз. Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра:
125047 Москва, Миусская пл., 9.