

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт химии
Кафедра физической химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РАБОТАМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I ПРАКТИКУМ

ТЕМА: ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

(учебное пособие)

Санкт-Петербург

2021

*Рекомендовано Учебно-методической комиссией по УГСН 04.00.00
Института химии СПбГУ (протокол № 05/2.1/04-03-2 от 21.01.2022).
Одобрено на заседании кафедры физической химии*

Рецензенты:

д.х.н., проф. И.А. Соколов (Институт машиностроения, материалов и транспорта
СПбПУ (Политехнический университет));
к.х.н., ст.науч.сотр. Т.Д. Шигаева (Санкт-Петербургский научно-
исследовательский центр экологической безопасности РАН (НИЦЭБ РАН - СПб
ФИЦ РАН))

Киприанов А.А., Власов А.Ю., Борисова М.В., Сыроварова Т.К.,
Ануфрикова И.Е., Добрякова И.Е.
Методические указания к работам по физической химии. Практикум I.
Тема: Химическая термодинамика. Учеб. пособие. Под ред. Киприанова А.А.
СПб: СПбГУ, 2021 – 47 с.

В пособии представлены методические указания для проведения студентами экспериментальных работ в Практикуме Физической химии. Материал сгруппирован по темам и представлен в виде четырёх отдельных пособий: «Химическая термодинамика», «Гетерогенные равновесия», «Электропроводность растворов электролитов», «Гальванические элементы». Первое из названных пособий содержит «Правила выполнения студентами работ». В каждом пособии приводится программа коллоквиума, включающая теоретический материал, подробное описание работ, предлагаемых для выполнения и список литературы, необходимой для подготовки.

В основу настоящего издания положены методические указания, разработанные коллективом авторов кафедры физической химии под редакцией А.А.Пендина (2007).

Указания предназначены для студентов бакалавриата по ООП «Химия».

УДК 544.3

ББК 24.53

© Методические указания к работам по физической химии. I Практикум.
Тема: Химическая термодинамика. Учебное пособие. Кафедра физической химии. Институт химии СПбГУ. С.-Петербург. 2021.

ПРАВИЛА ВЫПОЛНЕНИЯ СТУДЕНТАМИ РАБОТ В 1 ПРАКТИКУМЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для успешного прохождения практикума каждый студент должен:

1. Приходить на занятия без опозданий в строго отведённые часы.
2. Перед началом работы сдать преподавателю протокол предыдущей работы и получить задание на рабочий день. Сдать студенческий билет в лаборантскую и получить задачу и необходимое оборудование.
3. Иметь рабочий халат из натуральной ткани (хлопок, лен).
4. Иметь листы миллиметровой бумаги для черновых графиков.
5. Ознакомиться с теоретической и практической частью работы, которая будет выполняться в этот день.
6. Иметь рабочий лабораторный журнал (тетрадь), в который заносятся индивидуальное задание, условия проведения эксперимента, результаты непосредственных наблюдений; в нём же проводится черновая обработка результатов лабораторной работы. После выполнения работы каждый студент сдаёт рабочее место и возвращает в лаборантскую выданное оборудование, после чего предъявляет свой журнал с соответствующими записями преподавателю, который ставит в нём свою подпись и дату выполнения работы. Отчёт о проделанной в лаборатории работе оформляется на отдельных листках и сдаётся преподавателю на следующем занятии.

Ведение черновых (лабораторных) записей на отдельных листочках, фильтрах и т.д. приводит к конфликтным ситуациям!

Отчёт должен содержать:

1. **Данные о студенте.** Номер академической группы, номер курса, Ф.И.О. студента, Ф.И.О. преподавателя.
2. **Название коллоквиума и работы.** Название работы пишется полностью, без сокращений. Все названия химических элементов и соединений записываются словами и химическими формулами.
3. **Цель работы и индивидуальное задание, данное преподавателем.** Цель работы и индивидуальное задание должны быть сформулированы кратко и чётко в одном-двух предложениях.

4. **Краткое содержание, включающее необходимый теоретический материал.** Краткое содержание работы включает в себя:
- Небольшое теоретическое обоснование выполняемого исследования с учётом индивидуального задания.
 - Пояснение смысла характеристик, подлежащих определению.
 - Уравнения, используемые в расчётах, с расшифровкой входящих в них величин (включая константы) и указанием их размерности.
 - Если расчётная формула отличается от общетеоретической и приспособлена для данного конкретного случая, то необходимо привести её подробный вывод и указать границы применимости.
5. **Схема установки (при необходимости).** Схему можно представить в упрощённом виде, но так, чтобы она поясняла принцип действия установки. Рисунок необходимо подписать и указать названия всех его элементов.
6. **Описание методики эксперимента.** Описание методики проведения эксперимента должно указывать последовательность выполнения работ. Не следует переписывать из методических пособий весь ход эксперимента, необходимо лишь несколькими фразами показать поэтапно, каким образом была достигнута поставленная цель.
7. **Результаты непосредственных измерений и расчёты на их основе в виде таблиц и графиков.** В протоколе должны быть представлены все первичные данные: результаты взвешивания, измеренные объёмы, значения измеренных физических характеристик, т.п. Для удобства выяснения закономерностей, характеризующих взаимосвязь между изучаемыми величинами, экспериментальные и расчётные данные необходимо представить в виде таблиц и графиков. Следует при этом помнить, что прежде, чем подставлять числа в формулу, необходимо внимательно проанализировать их размерность: все величины должны быть взяты в одной системе единиц.

К оформлению таблиц предъявляются следующие требования:

- Каждая таблица должна иметь свой номер и тематический заголовок, раскрывающий её содержание и включающий фиксированные в ходе эксперимента параметры (температура, давление, концентрация и т.д.).

- Числа в таблице должны содержать столько значащих цифр, сколько позволяет точность проведённых измерений.
 - Заголовки вертикальных граф пишутся полностью или стандартными буквенными обозначениями с указанием размерности величин.
- Обработанные и обобщённые результаты измерений или вычислений для наглядности представляют в виде графиков. Они могут выполняться вручную на миллиметровой бумаге или на компьютере.

Основные требования при построении графиков:

- Все графики должны иметь свои номера (Рис.1, и т.д.) и заголовки.
 - Значения аргумента откладываются по оси абсцисс, значения функции — по оси ординат, при этом полное название или стандартное обозначение откладываемых по осям координат величин пишется с указанием через запятую их размерности.
 - На график наносятся все точки, полученные в ходе эксперимента, включая явные выбросы, которые потом не учитываются. Изображение их должно быть чётким, а график строят так, чтобы опытные точки равномерно рассеивались по обе стороны от аппроксимирующей соответствующую закономерность линии, причём полученный вид кривой не должен противоречить физико-химическому смыслу исследуемой зависимости.
 - Расчёт параметров линейных зависимостей вида $y = a + bx$ должен быть выполнен с использованием метода наименьших квадратов с указанием коэффициента корреляции R и доверительных интервалов (с указанием доверительной вероятности) параметров прямой вида: $y = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot x$
8. **Выводы по работе.** Выводы формулируются конкретно, в краткой форме и отражают следующие моменты:
- какими методами и что исследовано в работе;
 - установленные количественные и качественные закономерности;
 - значения найденных величин и сопоставление их с результатами других исследований, а также со справочными или расчётными данными.

Тема 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Программа коллоквиума I

1. Тепловые эффекты химических превращений. Закон Гесса как следствие первого начала термодинамики. Его применение для расчёта тепловых эффектов реакции. Теплоты образования и сгорания. Понятие о теплотах нейтрализации, растворения, разведения и гидратообразования.
2. Теплоёмкости. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме. Его применение для расчёта тепловых эффектов при различных температурах.
3. Термодинамические потенциалы. Характеристические функции G , U , S , F , H . Термодинамические критерии равновесия и возможности самопроизвольного протекания процессов. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.
4. Химическое равновесие. Уравнение изотермы-изобары химической реакции.
5. Влияние температуры на константу равновесия: уравнения изобары и изохоры химической реакции.
6. Определение ΔG по данным о химическом равновесии. Расчёт ΔG , ΔH , ΔS по величине ЭДС гальванического элемента.
7. Распределение вещества между двумя жидкими фазами. Закон распределения Нернста. Химическая реакция димеризации и её проявление в распределении веществ между сосуществующими фазами.

Экспериментальная часть

Работа 1. Калориметрия

Задание: определить энтальпию растворения соли.

Работа 2. Термодинамика гальванических элементов

Задание: провести измерения равновесных значений электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, составленного из водородного газового электрода и электрода второго рода, при нескольких температурах. На основании полученных данных рассчитать значения термодинамических функций (ΔG , ΔH , ΔS) химической реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Работа 3. Распределение карбоновых кислот между двумя несмешивающимися жидкими фазами

Задание: провести экспериментальное исследование распределения карбоновой кислоты между водной и органической фазами в изотермических условиях и рассчитать значения константы распределения и константы равновесия реакции димеризации кислоты в органической фазе.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Какая функция называется характеристической?*
- 2. Как термодинамические потенциалы связаны с максимальной полезной работой?*
- 3. Что такое химическое сродство?*

4. *Может ли константа равновесия химической реакции иметь размерность? Какую? От чего это зависит?*
5. *Зависит ли влияние температуры и давления на константу равновесия химической реакции от выбора стандартного состояния?*
6. *Чему равна работа переноса 1 моль растворенного вещества из одной фазы в другую, равновесную с ней? Обоснуйте ответ.*
7. *Объясните в каких случаях и почему справедливо выражение $\Delta G = -nFE$.*

Литература

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учебное пособие. Под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия. 1987. с. 9-44, 361-404, 478-490, 505-508, 509-511, 554-560, 572-575.
2. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.1. М.: Химия. 1970. Гл. I, II, IV, VIII.
3. Учебное пособие "Краткий конспект лекций по Физической химии". Электронный вариант. А.А.Киприанов. СПб. 2019.
4. Учебное пособие "Примеры и задачи по физической химии". Под ред. А.А.Киприанова, А.А.Пендина, Н.А.Смирновой. СПб. 2006. 192 с.
5. М.Х.Карапетьянц. Химическая термодинамика. М.:Химия. 1975. 583 с.
6. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. 1966. 509 с. (Глава XXVI). (И. Пригожин, Р. Дефэй, 2010, Химическая термодинамика., ISBN: 978-5-9963-0201-7. Бином)

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

Целью настоящей работы является определение изменения энтальпии системы «соль + растворитель», сопровождающего растворение 1 моля соли в заданном количестве растворителя, при заданной температуре, так называемой *молярной интегральной энтальпии растворения* соли $\Delta\bar{H}$:

$$\Delta\bar{H}\left(T, \frac{n_{\text{вода}}}{n_{\text{соль}}}\right) = \frac{(H_{\text{раств.}}(T, n_{\text{вода}}, n_{\text{соль}}) - n_{\text{вода}} \cdot \bar{H}_{\text{вода}}(T) - n_{\text{соль}} \cdot \bar{H}_{\text{соль}}(T))}{n_{\text{соль}}} \quad (1)$$

где H_i , \bar{H}_i , n_i - энтальпия, молярная энтальпия и число моль i -вещества; T - температура системы.

Из первого начала термодинамики понятно, что при неизменном давлении энтальпия растворения равна алгебраическому значению теплоты, выделяемой или поглощаемой системой, и регистрируемой измерительным прибором, получившим название *калориметра*:

$$\Delta\bar{H}\left(T, \frac{n_{\text{вода}}}{n_{\text{соль}}}\right) = Q_p \quad (2)$$

В ряде случаев калориметры устроены так, что при осуществлении некоторого процесса температура системы не остаётся постоянной, а изменяется от начального значения $T_{\text{исх.}}$ до конечного $T_{\text{кон.}}$. В частности, в настоящей работе изучается эндотермическое растворение солей, сопровождающееся понижением температуры: $T_{\text{кон.}} < T_{\text{исх.}}$. В такой ситуации непосредственное использование уравнений (1) и (2), в которых термодинамические функции отнесены к определённой

температуре, невозможно. Если предположить, что калориметрическая ячейка однородна по температуре, энтальпия системы в процессе растворения соли будет функцией двух переменных: температуры и числа моль соли, которая уже растворена. Из-за того, что энтальпия - функция состояния, её изменение ΔH при растворении соли с переменной температурой может быть представлено как сумма двух слагаемых:

$$\Delta H = \Delta H_T(n_{\text{соль}}) + \Delta H_n(T), \quad (3)$$

где $\Delta H_T(n_{\text{соль}})$ - изменение энтальпии, обусловленное растворением $n_{\text{соль}}$ молей соли при постоянной температуре $T \in [T_{\text{исх.}}, T_{\text{кон.}}]$, (т.е. как раз теплота растворения соли при этой температуре) и $\Delta H_n(T)$ - изменение энтальпии, сопровождающее изменение температуры в ходе растворения. Если конструкция калориметра не допускает теплообмен с окружением (при постоянном давлении), то

$$\Delta H = 0 \quad (4.1)$$

Если же существует теплообмен с внешним термостатом (его температура имеет некоторое отличие от температуры ячейки), то в правой части уравнения (3) появится ещё одно слагаемое, $\Delta H_{\text{внеш.}}$, включающее в себя изменение энтальпии за счёт этого теплообмена. Суммарное же изменение ΔH будет относиться к совокупности «система + термостат» и, по-прежнему, будет выполняться равенство:

$$\Delta H = \Delta H_T(n_{\text{соль}}) + \Delta H_n(T) + \Delta H_{\text{внеш.}} = 0 \quad (4.2)$$

Это равенство позволяет вычислить значение $\Delta H_T(n_{\text{соль}})$ из экспериментально определяемой суммы энтальпий $\Delta H_n(T) + \Delta H_{\text{внеш.}}$. Последнее можно осуществить, используя понятие теплоёмкости всей системы C :

$$\Delta H_n(T) + \Delta H_{\text{внеш.}} = \int_{T_{\text{исх.}}}^{T_{\text{кон.}}} C dT \approx C(T^*) \cdot \Delta T \quad (5)$$

Из-за узости температурного интервала можно достаточно произвольно выбрать температуру $T^* \in [T_{\text{исх.}}, T_{\text{кон.}}]$, в частности приравнять её $T_{\text{исх.}}$, как это и делается в настоящей работе. Определение $C(T^*)$ обычно производят, вводя в калориметр точно измеряемое количество теплоты с помощью постоянного тока. При этом добиваются равенства по абсолютному значению скачков температуры при растворении соли и при нагреве системы за счет пропускания постоянного тока через спираль нагревателя, помещенного в ячейку калориметра (при так называемой «калибровке»). С этой целью процедуру калибровки делят на две стадии. На первой стадии ток пропускают в течение короткого промежутка времени и определяют величину скачка температуры, отвечающего нагреванию ячейки. Точную калибровку проводят после того, как определена величина скачка, отвечающего растворению соли: отношение этого скачка к величине скачка, полученного при нагревании ячейки на первой стадии калибровки, используют для вычисления точного времени пропускания тока через нагреватель. При этом важным является условие

неизменности значений тока и напряжения, используемых в обеих стадиях калибровки.

Как видно из определения (1), энтальпия смешения зависит от состава получаемого раствора. Опыт, однако, показывает, что для многих солей при соотношении $\frac{n_{\text{вода}}}{n_{\text{соль}}} > 400$ интегральная энтальпия не зависит от состава раствора и совпадает с характеристикой бесконечно разбавленного раствора (первой интегральной энтальпией растворения):

$$\Delta\bar{H}\left(T, \frac{n_{\text{вода}}}{n_{\text{соль}}} \geq 400\right) = \Delta\bar{H}^0(T) \quad (6)$$

Калориметр, используемый в настоящей работе, является вариантом с переменной температурой и изотермической оболочкой. Это означает, что температура рабочего пространства, которое называется калориметрической системой или калориметрической ячейкой, может меняться при протекании изучаемых процессов. Окружением (оболочкой) такого калориметра является термостатируемое (поддерживаемое при постоянной температуре) пространство, в настоящей работе жидкостное заполнение термостата. Между температурами ячейки и оболочки существует определённое (небольшое) различие. Когда в калориметрической ячейке имеет место состояние, близкое к термической однородности (отсутствие температурных градиентов), между ячейкой и оболочкой происходит такой теплообмен, что обусловленное им изменение температуры ячейки

во времени невелико и носит линейный характер (участок ab на рис. 1).

При этом добиваются того, чтобы скорость теплообмена между ячейкой и оболочкой была меньше, чем скорость установления равновесия внутри ячейки (для чего в ячейку помещена мешалка). Это позволяет определить температуру ячейки в целом для любого момента времени, поскольку температурная неоднородность внутри ячейки очень быстро ликвидируется.

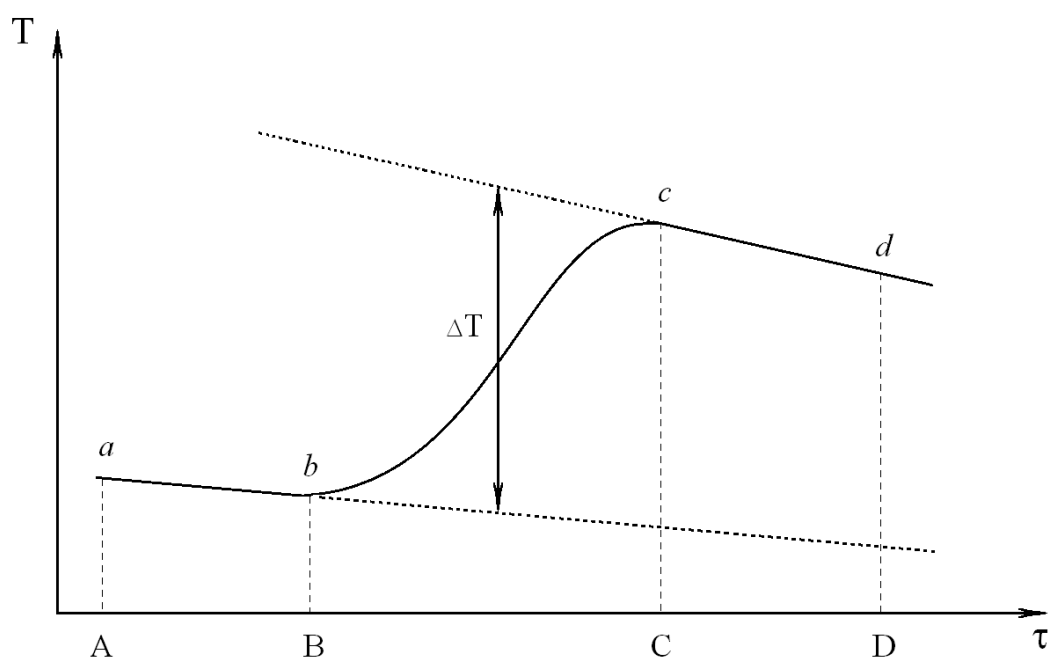


Рис. 1. Изменение температуры во времени при протекании экзотермического процесса в калориметре с изотермической оболочкой.

При осуществлении в ячейке какого-либо процесса характер изменения температуры меняется: к её ходу, обусловленному теплообменом с ячейкой, добавляется изменение температуры за счёт протекания целевого процесса. Следствием этого становится нелинейная зависимость температуры от времени в процессе

измерений $T(\tau)$ - участок bc на рис.1. После завершения процесса единственной причиной изменения температуры вновь становится стационарный теплообмен между ячейкой и термостатом; как следствие вновь восстанавливается некоторое постоянное значение производной $\partial T/\partial \tau$ - прямолинейный участок cd (рис. 1).

Оценка теплоты, которая поглощена ячейкой при протекании в ней некоторого процесса (мы ограничиваемся в обсуждении этим направлением теплообмена, т.к. будут исследованы только эндотермические процессы растворения солей), производится по формуле:

$$Q_p = C \cdot \Delta T \quad (7)$$

где C - теплоёмкость всей массы калориметрической ячейки (так называемое *тепловое значение калориметра*; в нешироком интервале температур его полагают постоянным), ΔT - изменение температуры калориметрической ячейки, обусловленное производимым в ячейке процессом. Согласно рис.1, в промежутке времени BC (этот промежуток времени называют главным периодом эксперимента, а временные интервалы AB и CD - предварительным и заключительным периодами, соответственно) температурный ход обусловлен как постоянно разворачивающимся стационарным теплообменом между ячейкой и оболочкой вследствие их температурного отличия, так и целевым процессом. Для выделения вклада последнего в суммарное изменение температуры за время главного периода производят экстраполяцию линейных ходов температуры предварительного и заключительного периодов. Тогда разность температур в моменты

времени C и B , обусловленную протеканием изучаемого процесса, полагают равной ΔT , тем самым исключив из этой величины изменения температуры за счёт теплообмена. Измерение величины ΔT для процесса растворения соли составляет основную часть эксперимента.

Вспомогательная его часть заключается в определении теплового значения калориметра (эта часть калориметрического опыта называется калибровкой). Для её осуществления в ячейку помещён электрический нагреватель, позволяющий ввести в калориметрическую систему строго фиксируемое количество теплоты. Производя измерения параметров постоянного электрического тока, пропускаемого через нагреватель: силы тока (I , Ампер), падения напряжения на его разъёмах (U , Вольт), а также времени пропускания тока ($\tau_{\text{калибр}}$, сек) и изменения температуры ячейки за счёт такого нагрева ($\Delta T_{\text{калибр}}$, град.), тепловое значение калориметра определяют по формуле:

$$C = \frac{I \cdot U \cdot \tau_{\text{калибр.}}}{\Delta T_{\text{калибр.}}} \quad (8)$$

В качестве инструмента для измерения температуры в работе предлагается использовать термистор, представляющий собой прессованную смесь оксидов металлов. Его омическое сопротивление является функцией температуры и в узком интервале может быть аппроксимировано линейной зависимостью. Скачок температуры ΔT , сопровождающий какой либо процесс в калориметрической ячейке, и соответствующее ему изменение

сопротивления термистора ΔR связаны простым соотношением

$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial R} \right) \cdot \Delta R$. Из определения теплоёмкости следует:

$$C = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial Q}{\partial R} \right) \cdot \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right).$$

С использованием этих соотношений формула (7) преобразуется к виду:

$$Q_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial R} \right) \cdot \Delta R = C_{\text{усл.}} \cdot \Delta R \quad (9)$$

Величина $C_{\text{усл.}} \equiv \left(\frac{\partial Q}{\partial R} \right)$ называется **условным тепловым**

значением калориметрической ячейки и имеет смысл количества теплоты, которое необходимо подвести ко всей массе калориметрической системы для того, чтобы сопротивление регистрирующего термистора изменилось на 1 Ом. В нешироком интервале температур полагают $C_{\text{усл.}} = \text{const}$. Формула (8) для определения условного теплового значения калориметрической ячейки очевидным образом преобразуется к виду:

$$C_{\text{усл.}} = \frac{I \cdot U \cdot \tau_{\text{калибр.}}}{\Delta R_{\text{калибр.}}} \quad (10)$$

где $\Delta R_{\text{калибр.}}$ - изменение сопротивления термистора за главный период калибровки.

На рис. 2 схематично представлена конструкция калориметра. Его ячейка включает следующие элементы: сосуд Дьюара с заполняющей его порцией воды, в которой в ходе работы растворяют навеску соли (1), пробковое уплотнение,

препятствующее теплообмену между ячейкой и внешней средой (2), датчик температуры (термистор) (3), нагревательный элемент для подачи в ячейку регистрируемого количества теплоты (4), стеклянную воронку для ввода в систему навески соли (5), мешалку (6). Калориметрическая ячейка крепится в термостате (7) так, чтобы заполняющая его и поддерживаемая при постоянной температуре жидкость играла роль изотермической оболочки.

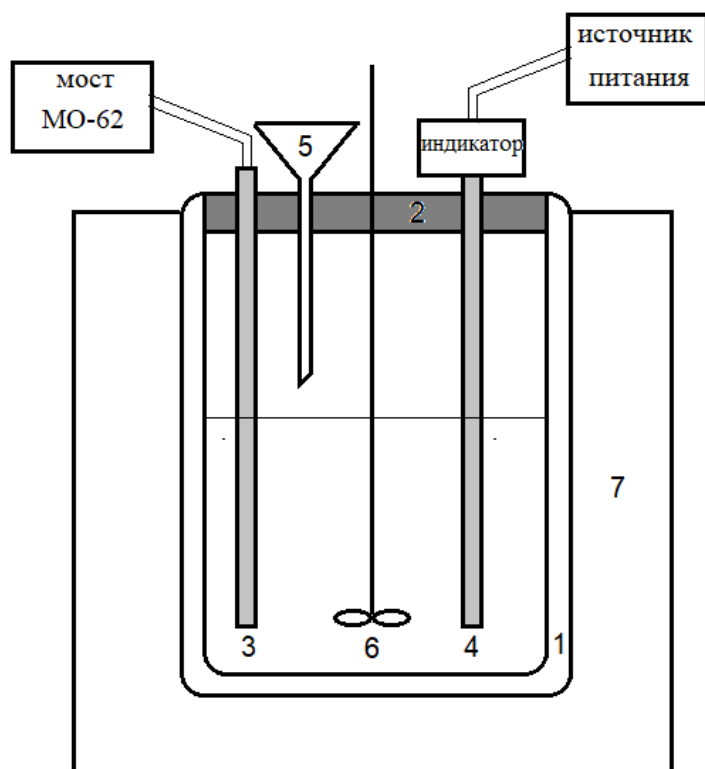


Рис. 2. Схема калориметра:

- 1 - сосуд Дьюара с водным раствором соли;
- 2 - пробковое уплотнение (крышка);
- 3 - датчик температуры (термистор);
- 4 - нагревательный элемент;
- 5 - стеклянная воронка;
- 6 - мешалка;
- 7 - термостат.

Весь эксперимент распадается на три части (рис. 3): предварительный этап калибровки калориметрической ячейки (I), основной этап измерения скачка сопротивления термистора, сопровождающего растворение навески соли (II), и заключительное точное определение условного теплового значения калориметрической ячейки (III). Измеряемой в ходе всего опыта переменной является сопротивление термистора. Эту величину измеряют с помощью моста постоянного тока. Одно его плечо -

термистор, находящийся внутри калориметрической ячейки, три других смонтированы в виде прибора МО-62. Соотношение сопротивлений двух плеч зафиксировано и задаёт соотношение между сопротивлением термистора и переменным сопротивлением, выставляемым с помощью курбелей (ручек) на панели прибора, при балансе моста, который контролируется положением стрелки гальванометра около нуля шкалы. Для повышения точности, с которой фиксируется баланс моста, наряду с внутренним гальванометром прибора МО-62, смонтированным на его панели, возможно подключение более чувствительного наружного гальванометра. Через каждые две минуты на протяжении всего эксперимента следует измерять сопротивление термистора. Порядок измерений с помощью моста постоянного тока МО-62 приведён в Приложении 1.

Порядок выполнения работы

Проведение измерений

1. В сосуд Дьюара, смонтированный в гнезде термостата, залить дистиллированную воду в объёме, указанном на установке. С помощью плитки, совмещённой с магнитной мешалкой, воду необходимо предварительно довести до температуры незначительно превышающей температуру в термостате (точное значение укажет сотрудник практикума). Измерительный блок - крышку, на которой смонтированы мешалка, термистор, нагреватель и воронка - снять с фиксирующего кольца и перенести на сосуд Дьюара; плотно закрыть сосуд. Включить электропитание

мешалки согласно указаниям к работе, размещённым на рабочем месте.

2. Получить в лаборантской сосуд с солью (задачей) и подготовить навеску.

3. Через 10 – 20 минут начать регулярные (раз в 2 минуты) измерения сопротивления термистора. Одновременно включить секундомер и все процессы регистрировать непрерывно во времени. Эти наблюдения, составляющие предварительный период первой стадии калибровки калориметра, следует продолжать до тех пор, пока 7 – 10 последовательных измерений не покажут равного изменения сопротивления за равные промежутки времени. Рис.3 иллюстрирует наблюдаемую зависимости «сопротивление–время» в течение всего опыта (как растворения соли, так и двух стадий калибровки). Описываемый период представлен отрезком oa .

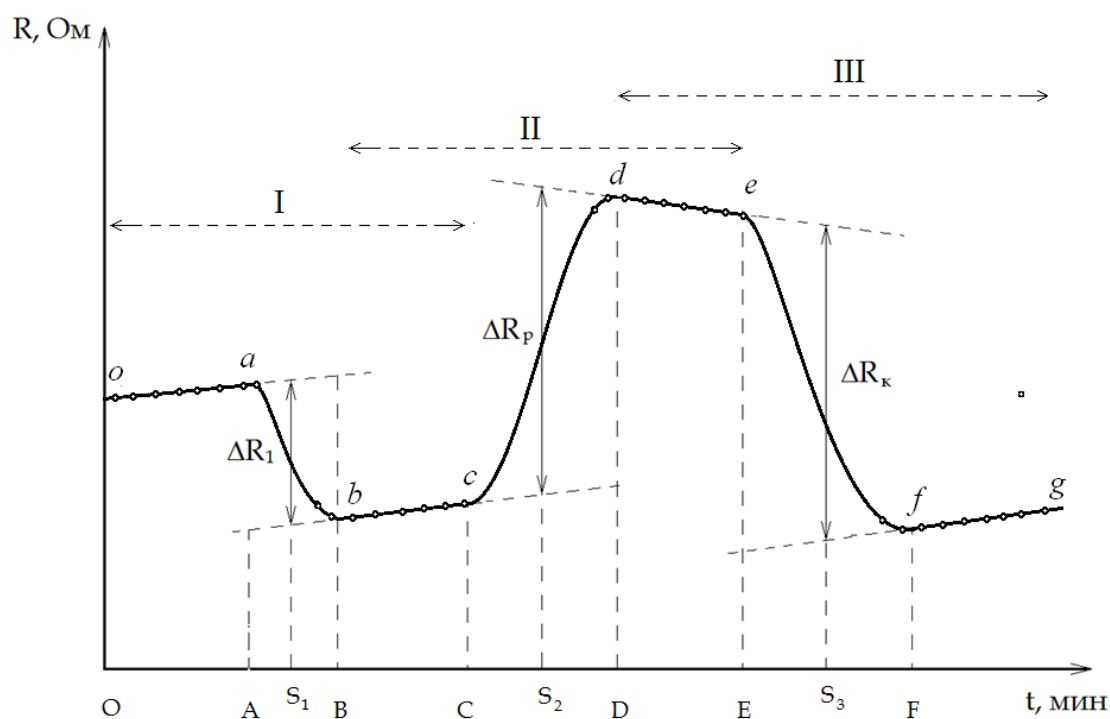


Рис. 3. Изменение сопротивления регистрирующего термистора в ходе работы (пояснения в тексте).

4. После достижения линейной зависимости сопротивления от времени следует провести предварительную калибровку калориметра^(*).

Для этого необходимо

- перевести наружный гальванометр - в режиме «арретир», а тумблер выбора гальванометра на панели моста постоянного тока в положении «ГВ»;
- включить источник питания, подать напряжение на нагреватель и пропускать через него электрический ток в течение 30 сек; значения тока (I) и напряжения (U) записать в тетрадь.

Сразу по окончании режима нагревания следует возобновить измерения сопротивления термистора; выход значений сопротивления на протяжённую линейную зависимость (рис.3, участок bc) означает окончание первого, предварительного этапа калибровки калориметра (I) и начало основного этапа калориметрического опыта (II).

5. Следует перевести наружный гальванометр в режиме «арретир» и тумблер на панели моста постоянного тока в положении «ГВ» и внести внутрь калориметрической ячейки подготовленную навеску соли. Соль следует медленно всыпать через воронку, при необходимости проталкивая её провололочкой.

Растворение навески (главный период опыта по растворению соли) занимает около 5 минут, в течение которых ход зависимости «сопротивление – время» резко отклонится от линейного. Соли

^(*) этот этап может быть пропущен по указанию преподавателя

подобраны так, что эффекты растворения носят эндотермический характер. Этому периоду эксперимента соответствует участок *cd* рис.3.

6. После растворения соли (по окончании процедуры засыпки) необходимо вновь приступить к измерению сопротивления термистора через равные промежутки времени (каждые две минуты) до установления линейной зависимости $R(t)$, удостоверенной 7 – 10 наблюдениями (участок *de*).

7. Заключительный этап эксперимента состоит в точной калибровке (установлении точного условного теплового значения калориметра). Необходимо передать системе количество теплоты, равное по абсолютной величине отобранному при растворении соли или, иными словами, провести нагревание раствора так, чтобы изменение сопротивления термистора было равно по абсолютной величине наблюдаемому при растворении соли ($\Delta R_k = \Delta R_p$). Для этого следует вычислить время пропускания тока через нагреватель. Исходя из предположений о пропорциональности количеств теплоты/ температуры/ изменения сопротивления

$$\frac{\Delta R_k}{\Delta R_1} = \frac{\tau_k}{\tau_1}, \quad \text{получаем} \quad \tau_k = \frac{\Delta R_k}{\Delta R_1} \cdot \tau_1.$$

Таким образом, необходимо повторить действия п.п.4, пропуская ток через нагреватель в течение τ_k сек. Значения тока (I) и напряжения (U), отображаемые индикатором, следует записать в тетрадь; они должны совпасть с зафиксированными в п.п.4. По окончании режима нагревания следует возобновить измерения

сопротивления термистора. Выход значений сопротивления на протяжённую линейную зависимость (рис.3, участок fg) означает окончание этапа калибровки калориметра (III) и, соответственно, окончание всего эксперимента.

По окончании измерений следует

- перевести переключатель диапазонов наружного гальванометра в положение «арретир»;
- переключатель на панели моста МО-62 в положение «ГВ»;
- отключить перемешивание;
- разобрать калориметрическую ячейку: перенести крышку на внешний штатив, сполоснуть мешалку, термистор и нагреватель, смонтированные на крышке, сполоснуть дистиллированной водой и промокнуть фильтровальной бумагой; используя водоструйный насос очистить сосуд Дюара от раствора, сполоснуть дистиллированной водой и повторить процедуру очистки;
- сдать приспособления и посуду в лаборантскую и привести в порядок рабочее место.

Обработка результатов измерения

1. Рассчитать условное тепловое значение $C_{усл}$ калориметра по формуле (10), используя величины I , U , τ_k , ΔR_k .
2. По формуле (9) определить теплоту растворения соли Q_p .
3. Определить молярную энтальпию растворения соли $\Delta H = Q_p/n$, где n - число моль в её навеске, растворённой в ходе эксперимента.

Вычислить величину разведения $l = \frac{n_{\text{вода}}}{n_{\text{соль}}}$, как отношение числа моль воды к числу моль соли. Молекулярную массу соли узнать у преподавателя.

4. Оценить погрешность определения $\Delta \bar{H}$ по формуле переноса погрешности непосредственно измеряемых величин

$$\delta(\Delta \bar{H}) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_i} \right| \cdot \delta x_i$$

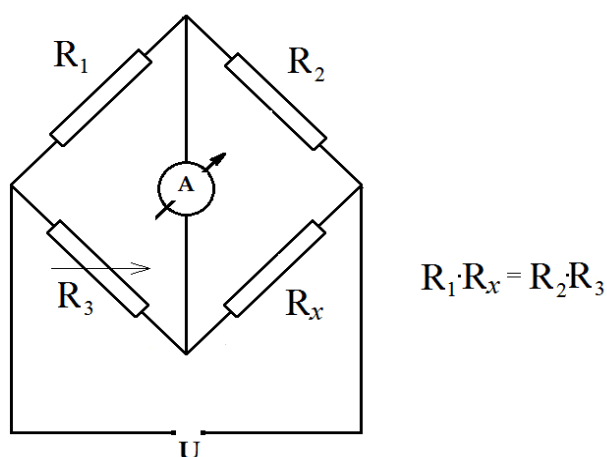
где $\{x_i, \delta x_i\}$ - набор измеряемых параметров и их доверительные интервалы. Величины δx_i определяют по классу точности аналоговых приборов (в данной работе электрические измерения), либо принимают равными $\frac{1}{2}$ единицы наименьшего диапазона измерения для секундомера и весов.

5. В отчете о работе необходимо привести все результаты измерений, включая таблицы данных сопротивление - время, графики соответствующих зависимостей и результаты их обработки.

ПОРЯДОК РАБОТЫ С МОСТОМ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Точные измерения значений сопротивления с погрешностью 0,001-0,005 % обычно проводят с использованием мостовых (компенсационных) схем. В работе, в качестве измерителя предлагается использовать мост постоянного тока МО-62.

Принципиальная мостовая схема приведена на рис. 1:



Одно его плечо - термистор (R_x), находящийся внутри калориметрической ячейки, три других смонтированы в виде прибора МО-62 (рис. 2).

Соотношение сопротивлений двух плеч (R_1 и R_2) зафиксировано и задаёт соотношение между сопротивлением термистора (R_x) и переменным сопротивлением (R_3), выставляемым с помощью курбелей (ручек) на панели прибора, при балансе моста, который контролируется положением стрелки гальванометра (А) около нуля шкалы. Для повышения точности, с которой фиксируется баланс моста, наряду с внутренним, смонтированным на панели прибора МО-62, используется более точный наружный гальванометр.

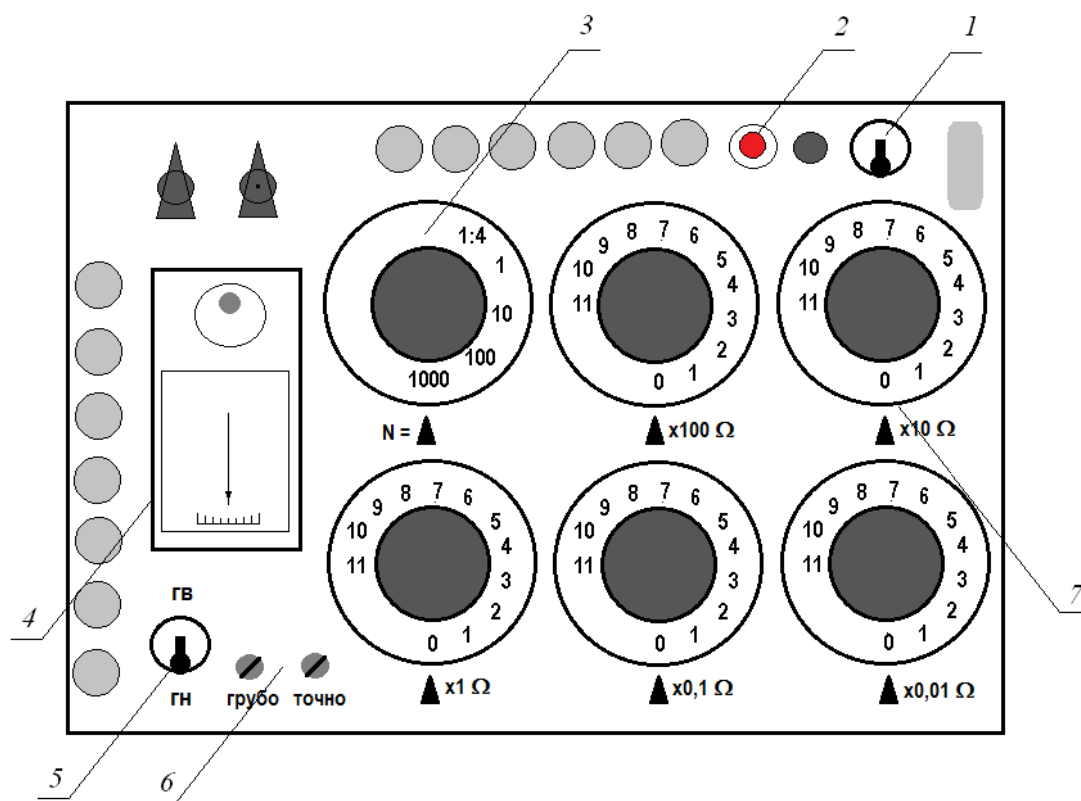


Рис. 2. Внешний вид панели моста постоянного тока МО-62

1. тумблер включения/выключения питания
2. индикатор питания
3. курбель переключения соотношения постоянных сопротивлений (плеч)
4. гальванометр (внутренний)
5. тумблер выбора типа гальванометра (ГВ – гальванометр внутренний/ ГН – гальванометр наружный)
6. кнопки режима измерения (грубо + точно)
7. ручки (курбеля) для установки сопротивления плеча (регулируемого)

Для проведения измерений необходимо:

1. включить электропитание прибора (1) – загорится красная индикаторная лампа (2);

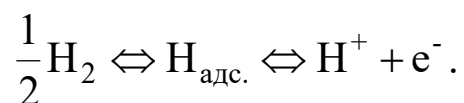
2. тумблер выбора индикаторного гальванометра (5) установить в положение “ГВ” (гальванометр внутренний) и заглубить кнопки «грубо» и «точно» (6);
3. с помощью курбелей (ручек) на панели прибора (7) добиться нулевого положения стрелки гальванометра (4); соотношение постоянных сопротивлений плеч (Рис.1: R_1/R_2) применительно к конкретной установке подобрано заранее и задано положением соответствующего переключателя (3: $N=$).
4. тумблер выбора индикаторного гальванометра (5) перевести в положение “ГН” (гальванометр наружный), а ручку диапазона гальванометра М-95 перевести из положения «арретир» в соседнее (поворачивать против часовой стрелки). С помощью курбелей, отвечающих меньшим значениям сопротивления провести дополнительную компенсацию моста, установив «зайчик» гальванометр в нулевое положение. Переключая ручку диапазонов гальванометра последовательно до диапазона “x1” и вращая курбеля, добиться наиболее точной компенсации мостовой схемы. Записать значение сопротивления, выставленного курбелями на панели прибора МО-62;
5. при резких изменениях сопротивления следует уменьшить точность измерений вплоть до переключения на внутренний гальванометр.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ЭДС.

Задание: провести измерения равновесных значений электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, составленного из водородного газового электрода и электрода второго рода при нескольких температурах. На основании полученных данных рассчитать значения термодинамических функций (ΔG , ΔH , ΔS) химической реакции, протекающей в гальваническом элементе.

В работе исследуется гальванический элемент, составленный из водородного газового электрода и электрода второго рода (электрода с осадком). Конструкция гальванического элемента приведена на рис. 1.

Газовый водородный электрод представляет собой платиновую пластину, покрытую слоем платиновой черни (осадок мелкодисперсной, пористой платины, черного цвета), на которую подаётся поток газообразного водорода. Водород адсорбируется на поверхности платины, частично распадаясь на атомы, которые участвуют в электрохимической реакции на фазовой границе $Pt | \text{раствор}$



Платиновая чернь служит катализатором этого процесса.

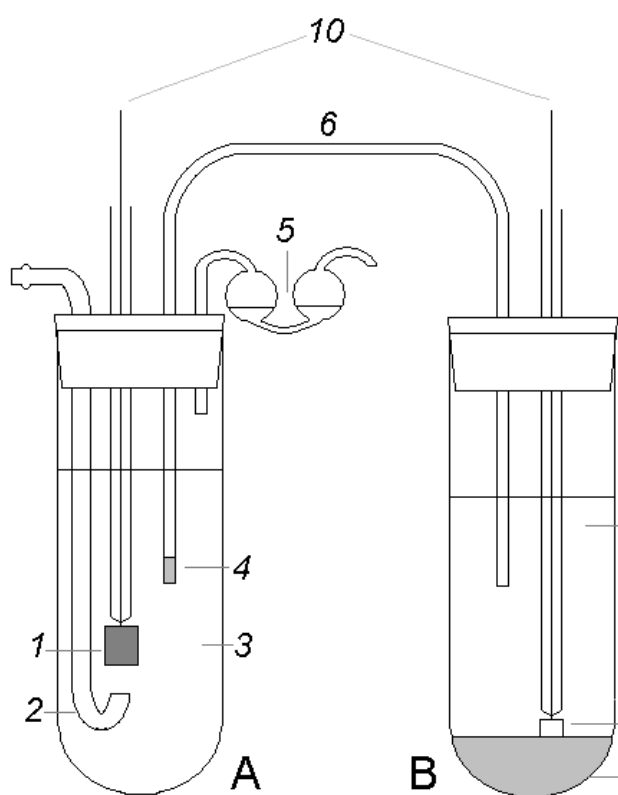


Рис.1

А сосуд с водородным электродом

В сосуд с электродом второго рода

1. пластина чернёной платины

2. газоподводящая трубка

3. раствор кислоты (m)

4. пробка из фильтровальной бумаги

5. газовый затвор

6. электролитический ключ

7. раствор кислоты

8. серебряная пластина

9. осадок труднорастворимой соли

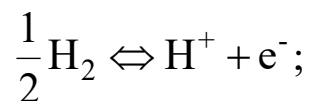
10. медные токоотводы

Электрод второго рода представляет собой металлическую, в данном случае серебряную пластину, погруженную в осадок (или покрытую осадком) труднорастворимой соли этого же металла (серебра) и находящуюся в равновесии с раствором, содержащим анион, входящий в состав труднорастворимой соли.

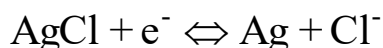
Для исследования в работе предлагается один из трёх гальванических элементов, включающих следующие электроды второго рода:

<i>электрод второго рода</i>	<i>гальванический элемент</i>	
хлорсеребряный	$\text{Cu} \mid \text{Pt}, \text{H}_2(\text{r}) \mid \text{HCl}(\text{m}), \underline{\text{AgCl}} \mid \text{Ag} \mid \text{Cu}$	I
сульфатсеребряный	$\text{Cu} \mid \text{Pt}, \text{H}_2(\text{r}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(\text{m}), \underline{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \mid \text{Ag} \mid \text{Cu}$	II
фосфатсеребряный	$\text{Cu} \mid \text{Pt}, \text{H}_2(\text{r}) \mid \text{H}_3\text{PO}_4(\text{m}), \underline{\text{Ag}_3\text{PO}_4} \mid \text{Ag} \mid \text{Cu}$	III

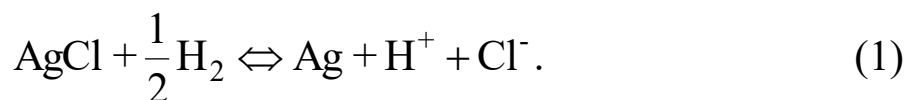
1. В водородно-хлорсеребряном гальваническом элементе (I) на платиновом электроде реализуется равновесие



на серебряном электроде - равновесие



и в целом в элементе, при прохождении через него заряда, реакция



Выражение для ЭДС этого элемента имеет вид

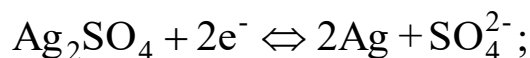
$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{HCl}}}{a_{\text{AgCl}} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}};$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}} = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm \text{HCl}} . \quad (2)$$

2. В водородно-сульфатсеребряном гальваническом элементе (II) на платиновом электроде реализуется равновесие



на серебряном электроде - равновесие



и в целом в элементе, при прохождении через него заряда, реакция

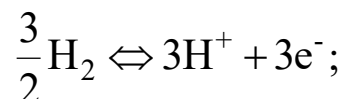


Выражение для ЭДС этого элемента имеет вид

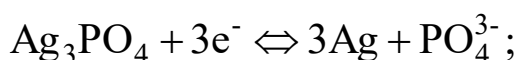
$$E = E^{0'} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ag}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} \cdot p_{\text{H}_2}} ;$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = E^0 - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln a_{\pm\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (4)$$

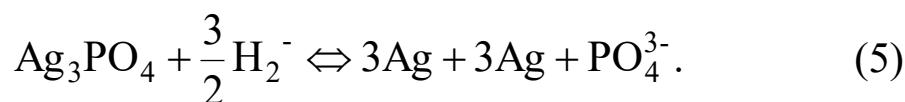
3. В водородно-фосфатсеребряном гальваническом элементе (III) на платиновом электроде реализуется равновесие



на серебряном электроде – равновесие



и в целом в элементе, при прохождении через него заряда, реакция



Выражение для ЭДС этого элемента имеет вид

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_{\text{Ag}}^3 \cdot a_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{a_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}};$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = E^0 - \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln a_{\pm\text{H}_3\text{PO}_4} \quad (6)$$

Для каждого из гальванических элементов (I, II или III) при обратимом протекании соответствующей химической реакции (1, 3 и 5) в условиях постоянства температуры, давления и отношения концентраций реагирующих веществ выполняется соотношение

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E, \quad (7)$$

т.е. изменение свободной энергии, характеризующее протекание реакции на один пробег равно максимальной полезной (электрической) работе, которую при этом может совершить элемент. Это уравнение является ключевым для расчёта значений термодинамических функций реакции, протекающей в элементе.

Изменение энергии Гиббса химической реакции связано с изменением энтропии в результате ее протекания (на один пробег) соотношением

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\Delta S \quad (8)$$

Подстановка (7) в (8) приводит к выражению для расчёта изменения энтропии

$$\Delta S = n \cdot F \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_i} \quad (9)$$

Изменение энтальпии при протекании химической реакции на один пробег вычисляется по уравнению

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (10)$$

или, с учётом (7) и (9):

$$\Delta H = -nFE + nFT \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_i} \quad (11)$$

Последнее уравнение выражает связь между электрической энергией обратимо работающего (при $T, P = const$ и постоянстве числа моль электролита) элемента и тепловым эффектом химической реакции при её неравновесном течении вне элемента.

Соотношение между ΔG и ΔH определяется знаком температурного коэффициента ЭДС:

1. если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_i} = 0$, то согласно (7) и (11),

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot E = A'_{\max} = -\Delta H,$$

т.е. полезная работа осуществляется исключительно за счёт убыли энтальпии при протекании химической реакции.

2. если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_i} < 0$, то $-\Delta G = n \cdot F \cdot E = A'_{\max} < -\Delta H$,

т.е. только часть химической энергии переходит в электрическую работу, а остаток система передает в окружающую среду в виде теплоты.

3. если $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_i} > 0$, то $-\Delta G = n \cdot F \cdot E = A'_{\max} > -\Delta H$,

т.е. электрическая работа осуществляется как за счет энтальпии реакции, так и частично за счет тепловой энергии окружающей среды.

Порядок выполнения работы

1. Подготовительные процедуры

Получите у лаборанта сосуды с электродами и поместите их в штативе в термостат.

Электрод второго рода заранее подготовлен к измерениям. Не трясите сосуд В, это может нарушить целостность осадка и следовательно установившееся равновесие. Ни в коем случае не выливайте и не доливайте кислоту в сосуд В.

Составьте гальванический элемент. Для этого:

- 1.1. из сосуда А с водородным электродом вылейте дистиллированную воду;
- 1.2. ополосните его вместе с электродом и газоподводящей трубкой 2-3 раза небольшими порциями раствора кислоты концентрации, указанной на сосуде В;

- 1.3. заполните сосуд этой же кислотой так, чтобы платиновая пластина была целиком погружена в раствор. Уровень раствора в сосуде с водородным электродом должен быть на несколько миллиметров выше, чем во втором сосуде;
- 1.4. заполните раствором кислоты газовый затвор. Поместите сосуд в штатив;
- 1.5. заполните раствором кислоты П-образную стеклянную трубку (электролитический ключ), перевернув её вверх отверстиями так, чтобы в ней не осталось воздушных пузырей; закройте одно из отверстий пробкой из фильтровальной бумаги;
- 1.6. аккуратно переверните трубку вниз отверстиями и вставьте ее в сосуды с электродами так, чтобы конец с пробкой из фильтровальной бумаги оказался в сосуде с водородным электродом; убедитесь, что на торцах трубки и в ней самой отсутствуют воздушные пузыри. В противном случае повторите процедуру заполнения и установки электролитического ключа;
- 1.7. закрепите штатив с сосудами на стенке термостата и подсоедините к газоподводящей трубке шланг от генератора водорода; отрегулируйте положение газоподводящей трубки так, чтобы пузырьки водорода попадали на платиновую пластину;
- 1.8. ознакомьтесь с устройством и порядком работы контактного термометра (Приложение 2) и установите начальное значение температуры измерений ($t_1 = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Используйте контактный термометр только для регулирования нагрева термостата.

Контроль температуры следует проводить с помощью находящегося в термостате термометра с более точной шкалой;

- 1.9. дождитесь насыщения водородного электрода в течение 15 - 20 минут, после чего можете приступить к измерению ЭДС. Одновременно контролируйте нагрев термостата по показаниям контрольного термометра, так, чтобы не было превышено заданное значение температуры.

2. Проведение измерений

- 2.1. Убедитесь в правильной калибровке измерительного прибора; для этого соедините вместе клеммы провода, идущего к прибору. Убедитесь, что на индикаторе высвечивается нулевое значение напряжения [$\pm 0,0000$ V]. В противном случае обратитесь к лаборанту за помощью в калибровке вольтметра;
- 2.2. подсоедините клеммы к соответствующим контактам гальванического элемента;
- 2.3. убедитесь в том, что температура в термостате соответствует заданной с точностью $\pm 0,5$ °С . Если значение температуры меньше необходимого, а на панели регулирующего реле светится указатель «ВЫКЛ.», уточните установку контактного термометра;
- 2.4. дождитесь постоянства значения на индикаторе вольтметра и занесите его в протокол. Повторите измерение через 5 - 10 минут. Дождитесь совпадения двух последовательно

измеренных значений с погрешностью, не превышающей $\pm 0,2$ мВ. Проверьте правильность показаний у преподавателя;

2.5. определив значение ЭДС при начальной температуре $t_1 = 20$ °С, переходите к измерениям при других температурах. В работе следует последовательно определить равновесные значения ЭДС гальванического элемента при температурах 20, 25, 30, 35, 40 °С или при температурах, указанных преподавателем.

точность получаемых в данной работе результатов зависит

- *от степени насыщения поверхности платины водородом;*
- *от достижения всеми составляющими гальванического элемента состояния термического равновесия; на это требуется определённое время.*

Результаты измерений занесите в Таблицу 1:

$T, ^\circ\text{C}^{(1)}$		$t, \text{мин}^{(2)}$	$E_t, \text{В}$	$E_T \text{ эксп.}, \text{В}^{(3)}$
20	1			
40	1			

⁽¹⁾ следует указать истинное значение температуры (показания контрольного термометра)

⁽²⁾ в таблицу следует заносить текущее время эксперимента (по наручным часам или секундомеру) для оценки динамических свойств исследуемой системы.

⁽³⁾ следует записать значение ЭДС, используемое для расчетов

3. Обработка результатов измерений.

По результатам измерений ЭДС. вычислите изменения термодинамических функций, используя соотношения (7, 9, 11). При расчёте значений энтропии без внесения погрешности можно полагать, что зависимость $E = f(T)$ линейна в узком температурном интервале, т.е.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P, n_i} \cong \frac{E_{T_{i+1}} - E_{T_i}}{T_{i+1} - T_i} = \frac{\Delta E_{(T_{i+1} \div T_i)}}{\Delta T_{(i+1 \div i)}}$$

Результаты вычислений занесите в Таблицу 2:

n	T,	E_{T_i} ,	$E_{T_{i+1}} - E_{T_i}$,	$\frac{\Delta E_{(T_{i+1} \div T_i)}}{\Delta T_{(i+1 \div i)}}$,	ΔG ,	ΔS ,	ΔH ,
	К	В	В	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1.							
2.							
Среднее значение							

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Задание: провести экспериментальное исследование распределения карбоновой кислоты между водной и органической фазами в изотермических условиях и рассчитать значения константы распределения и константы равновесия реакции димеризации кислоты в органической фазе.

Экспериментально установлено, что при смешении соизмеримых количеств водного раствора карбоновой кислоты (уксусной или пропионовой), с неполярным органическим растворителем, таким как гексан, гептан или толуол, образуется двухфазная трёхкомпонентная система. За счёт перераспределения кислоты между двумя несмешивающимися растворителями в системе устанавливается равновесие двух фаз – водного раствора кислоты (первой фазы) и раствора кислоты в органическом растворителе (второй фазы).

Карбоновые кислоты в неполярных растворителях существуют главным образом в виде двойных молекул:

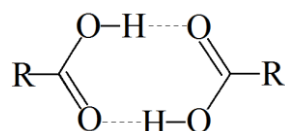


Рис. 1: Образование димеров карбоновых кислот

Такие димерные молекулы образуются за счёт водородных связей. Водородные связи возникают в результате притяжения водорода гидроксильной группы одной молекулы к кислороду карбонильной группы другой молекулы. Водород гидроксильной группы является положительным концом диполя связи $O-H$, а кислород карбонильной группы является отрицательным концом диполя связи $C=O$. Две водородные связи (рис.1), вероятность образования которых увеличивается с уменьшением полярности растворителя, обеспечивают формирование устойчивого к распаду димера карбоновой кислоты.

С другой стороны, в водных растворах карбоновых кислот при концентрации меньше 3 моль/л доля ассоциатов мала: вода – полярный растворитель – препятствует димеризации молекул кислоты и сама образует с ними водородные связи. Кроме того, при концентрациях более 0,1 моль/л степень электролитической диссоциации карбоновой кислоты столь незначительна, что появлением ионных форм можно пренебречь. То есть, в первом приближении можно считать, что в интервале концентраций 0,1 – 3,0 моль/л карбоновая кислота представлена в водном растворе в виде недиссоциирующих мономеров.

Очевидно, что условием равновесия в такой системе при постоянстве температуры и давления является равенство химических потенциалов кислоты в равновесных фазах $\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}$. Раскрытие выражений для химических потенциалов позволяет записать соотношение, известное как закон распределения Нернста

$$K_{\text{расп.}}(T, P) = \frac{a_k^{(2)}}{a_k^{(1)}} = \exp \left[\frac{\mu_k^{0(1)}(T, P) - \mu_k^{0(2)}(T, P)}{RT} \right] \quad (\text{при } P, T = \text{const})$$

$$K_{\text{расп.}}(T, P) = \frac{c_k^{(2)} \cdot y_k^{(2)}}{c_k^{(1)} \cdot y_k^{(1)}} \quad (1)$$

где $a_k^{(r)}$, $c_k^{(r)}$, $y_k^{(r)}$ - активность, концентрация и коэффициент активности карбоновой кислоты в водной ($r=1$) и органической ($r=2$) фазах соответственно, $K_{\text{расп.}}(T, P)$ - термодинамическая константа распределения.

Экспериментально определяемой величиной является коэффициент распределения:

$$\alpha = \frac{c_k^{(2)}}{c_k^{(1)}} \quad (2)$$

Очевидно, что при $y_k^{(1)} \rightarrow 1$, $y_k^{(2)} \rightarrow 1$, величина α стремится к термодинамической константе распределения

$$\lim_{\substack{c_k^{(1)} \rightarrow 0 \\ c_k^{(2)} \rightarrow 0}} \alpha = K_{\text{расп.}}(T, P) \quad (3)$$

Процедура задания значений коэффициентов активности равных единице носит название «нормировки» или «выбора стандартного состояния». В качестве стандартного выбираем состояние растворенного вещества (мономеров карбоновой кислоты) в бесконечно разбавленном растворе (несимметричный способ нормировки), то есть полагаем, что

$$\lim_{c_k^{(r)} \rightarrow 0} \left(\frac{a_k^{(r)}}{c_k^{(r)}} \right) = 1.$$

Вместе с тем, экспериментально установлено, что для водных растворов карбоновых кислот в исследуемом концентрационном интервале (вплоть до 3,0 моль/л) в первом приближении выполняется условие:

$$a_k^{(1)} \approx c_k^{(1)} \quad (4).$$

При определении активности карбоновой кислоты в органической фазе следует учесть, что, с одной стороны, её растворимость не высока, а с другой, наблюдается выраженная склонность к димеризации. Такой раствор можно рассматривать как смесь частиц трёх сортов: молекул растворителя, мономеров кислоты и её димеров.

Для органической фазы, как и для любой ассоциированной смеси, строго выполняется равенство:

$$\mu_k^{(2)} = \mu_m^{(2)} \quad (5)$$

т.е. химический потенциал кислоты равен химическому потенциалу мономерной формы [*Физическая химия. Учебное пособие. Под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия. 1987. с. 254-257.*].

Активность мономерных частиц и димеров в разбавленном растворе можно приравнять к их концентрации:

$$a_m^{(2)} = c_m^{(2)}, \quad a_d^{(2)} = c_d^{(2)} \quad (6)$$

Поскольку при бесконечном разбавлении кислота находится лишь в мономерной форме, справедливо условие

$$\lim_{c_k^{(2)} \rightarrow 0} \left(\frac{a_m^{(2)}}{a_k^{(2)}} \right) = \lim_{c_k^{(2)} \rightarrow 0} \left(\frac{c_m^{(2)}}{c_k^{(2)}} \right) = 1$$

В выражениях

$$\mu_k^{(2)} = \mu_k^{0(2)}(T, P) + RT \ln a_k^{(2)}, \quad \mu_m^{(2)} = \mu_m^{0(2)}(T, P) + RT \ln a_m^{(2)}$$

стандартные химические потенциалы $\mu_k^{0(2)}(T, P)$, $\mu_m^{0(2)}(T, P)$ совпадают, поскольку характеризуют состояние кислоты в форме мономеров в бесконечно разбавленном растворе (так выбрано стандартное состояние);

из (5) и (6) следует:

$$a_k^{(2)} = c_m^{(2)} \quad (7)$$

Процесс димеризации кислоты $2\text{RCOOH} \rightleftharpoons (\text{RCOOH})_2$

характеризуется термодинамической константой

$$K_d = \frac{a_d^{(2)}}{(a_m^{(2)})^2}, \quad (8)$$

которая с учётом (6) приобретает вид

$$K_d \approx \frac{c_d^{(2)}}{(c_m^{(2)})^2} = \frac{(c_k^{(2)} - c_m^{(2)})}{2} \cdot \frac{1}{(c_m^{(2)})^2}, \quad (9)$$

где $a_i^{(2)}$, $c_i^{(2)}$ - равновесные активности и концентрации компонентов органической фазы.

Отсюда следует:

$$c_m^{(2)} = \frac{1}{4K_d} \cdot \left[\sqrt{1 + 8K_d \cdot c_k^{(2)}} - 1 \right] \quad (10)$$

или с учётом (2) и (6)

$$a_k^{(2)} = \frac{1}{4K_d} \cdot \left[\sqrt{1 + 8K_d \cdot \alpha c_k^{(1)}} - 1 \right] \quad (11)$$

Таким образом, активность кислоты в органической фазе ($a_k^{(2)}$) представлена как функция её концентрации в равновесной водной фазе ($c_k^{(1)}$).

Преобразование (1) путём подстановки (11) в числитель и (4) в знаменатель и последующее решение относительно α приводит к соотношению, устанавливающему зависимость экспериментально определяемой величины – коэффициента распределения – от концентрации кислоты в водной фазе:

$$\alpha = K_{\text{расп.}} + 2 \cdot K_d \cdot K_{\text{расп.}}^2 \cdot c_k^{(1)} \quad (12)$$

Если объёмы водного раствора карбоновой кислоты и органического растворителя, взятые для формирования системы, одинаковы, то

$$c_k^{(1)} = c_k^{0(1)} - c_k^{(2)}, \quad (13)$$

где $c_k^{0(1)}$ – исходная концентрация карбоновой кислоты в водной фазе.

В задачу работы входит экспериментальное определение зависимости $\alpha = f(c_k^{(1)})$ путём обратного титрования кислоты в органической фазе и графическое или аналитическое нахождение значений термодинамических констант распределения ($K_{\text{расп.}}$) и димеризации (K_d).

Оборудование и реактивы

Для выполнения работы необходимо подготовить

1. Водный термостат с встряхивающим устройством.
2. Шесть конических колб с пронумерованными пробками.

3. Шесть титрованных растворов карбоновой кислоты (уксусной или пропионовой) концентраций в интервале от 0,1 до 3,0 моль/л.
4. Органический растворитель: гексан (плотность при 25 °С: $d = 0,660$ г/см³), гептан ($d = 0,684$ г/см³), четырёххлористый углерод ($d = 1,595$ г/см³). Выбор растворителя и температуры опыта определяется указанием преподавателя.
5. Для объёмного анализа:
 - автоматический дозатор фиксированного объёма (5 мл) для отбора проб,
 - раствор щелочи ($c_{\text{NaOH}} = 0,04$ моль/л),
 - раствор кислоты ($c_{\text{HCl}} = 0,02$ моль/л),
 - автотитратор с функцией кислотно-основного титрования (либо бюретка на 20 мл.)
 - два стакана на 100 мл для проведения титрования (при ручном титровании – 2 конические колбы и индикатор)

Порядок выполнения работы

1. Проведение измерений

1. Получить задание, подготовить необходимое оборудование и установить в термостате температуру по указанию преподавателя.
2. В вытяжном шкафу заполнить 6 колб органическим растворителем (по 20 мл. в каждую колбу) и закрыть их пробками с нанесёнными номерами. Добавить в каждую колбу по 20 мл водного раствора карбоновой кислоты соответствующей концентрации. Рекомендуется заполнять колбы растворами кислоты так, чтобы возрастающая нумерация пробок колб соответствовала возрастающей концентрации кислоты.

3. Колбы закрыть пробками и поставить в гнёзда термостата.
4. Включить перемешивание на 30 мин. Этого времени достаточно для установления равновесного распределения кислоты между фазами.
5. По окончании перемешивания оставить в термостате равновесную смесь до полного разделения фаз (30 минут). Оба жидких слоя должны быть прозрачными.
6. Пока происходит установление равновесия в исследуемых растворах следует ознакомиться с инструкцией по работе с автотитратором (на рабочем месте). Титрованием (3 – 4 параллельных пробы) определить количество (объем) кислоты (HCl), необходимое для нейтрализации 10 мл щелочи ($c_{\text{NaOH}} = 0,04$ моль/л). Если при выполнении работы предполагается ручное титрование, «фонное» титрование щелочи следует проводить аналогично.
7. До начала основного аналитического этапа эксперимента следует ознакомиться с правилами использования автоматических дозаторов. Получить дозатор в лаборантской и подготовить его к работе. Целесообразно несколько раз провести тренировочный отбор проб, используя ту же органическую жидкость, что и в задаче.

Хранить дозатор следует на штативе

8. Провести анализ органической фазы методом объёмного обратного титрования. Отбор пробы (5 мл) следует производить с помощью автоматического дозатора. Колбы с раствором при этом не следует вынимать из термостата. Начинать отбор проб следует с растворов с наименьшей концентрацией кислоты. Наконечник

дозатора следует вводить в анализируемую фазу с особой осторожностью, не допуская перемешивания фаз. Если органическая фаза формирует верхний слой, наконечник дозатора не следует погружать в водную фазу. Если же органическая фаза находится снизу, наконечник следует аккуратно провести через верхний слой, убедившись, что водный раствор в него не попал, забрать пробу в дозатор и вытянуть наконечник из раствора. Если на наконечнике снаружи осталась капля раствора, её следует быстро удалить фильтровальной бумагой. В зависимости от плотности органического растворителя пробу для анализа следует отбирать из верхнего или нижнего слоя.

Из каждой колбы следует отобрать две параллельные пробы по 5 мл органической фазы. Пробу для титрования помещают в стакан, добавляют туда из бюретки 10 мл. NaOH ($c_{\text{NaOH}} = 0,04$ моль/л). Избыток щелочи оттитровывают раствором HCl ($c_{\text{HCl}} = 0,02$ моль/л) на автотитраторе при постоянном перемешивании.

По окончании титрования органические растворы
следует выливать в специальную ёмкость в тяге

Концентрацию кислоты в органической фазе рассчитывают по формуле:

$$c_k^{(2)} = \frac{(V_{\text{HCl}}^0 - V_{\text{HCl}})}{V_{\text{org}}} \cdot c_{\text{HCl}} \quad (14)$$

где V_{HCl}^0 - объем кислоты, израсходованной на титрование 10 мл NaOH (холостая проба),

V_{HCl} - кислоты, израсходованной на титрование смеси
(обратное титрование),

c_{HCl} - концентрация кислоты HCl (моль/л),

V_{org} - объём органической фазы, взятой для титрования.

По окончании работы все остатки растворов из колб и стаканов вылить в банку для слива в вытяжном шкафу, вымыть посуду, поставить их в шкаф, вытереть стол и сдать рабочее место сотруднику лаборатории.

2. Обработка результатов

Результаты измерений следует представить в виде таблиц:

Табл. 1. Исходные данные

карбоновая кислота	
органический растворитель	
t, °C	

Табл. 2. Титрование холостой пробы

c_{HCl} , моль/л	
	V_{HCl}° , мл
1	
2	
среднее	

Табл. 3. Результаты анализа

№ пробы	$c_k^{0(1)}$, МОЛЬ/Л	V_{org} , МЛ	объем щелочи, добавленной к пробе, мл	V_{HCl} , МЛ
1	2	3	4	5
1.1			10	
1.2			10	
6.1				
6.2				

Табл. 4. Результаты расчётов

№ пробы	$c_k^{0(1)}$, МОЛЬ/Л	$c_k^{(2)}$, МОЛЬ/Л	$c_k^{(1)}$, МОЛЬ/Л	$\alpha = \frac{c_k^{(2)}}{c_k^{(1)}}$
1	2	3	4	5
1.1				
1.2				
6.1				
6.2				

Результаты расчёта следует представить в виде линейной графической зависимости $\alpha = f(c_k^{(1)})$ ($\alpha = a_0 + a_1 \cdot c_k^{(1)}$) и, согласно (12), экстраполяцией α на $c_k^{(1)} = 0$ по оси ординат определить значение $K_{равн.}$ (a_0), а из тангенса угла наклона прямой – значение константы реакции димеризации $K_d \left(\frac{a_1}{2 \cdot K_{расп.}^2} \right)$.