

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Химический факультет
Кафедра физической химии**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО
РАЗДЕЛУ "ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА" КУРСА "ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ"
для студентов специальности № 2018**

**Обсуждено и утверждено на
заседании кафедры физической
химии 10 июня 1982 г.,
протокол № 16**

Минск 1995

СОСТАВИТЕЛИ:

доцент Раида Александровна Вечер

к.х.н.Александр Алексеевич Козыро

доцент Людвиг Антонович Мечковский

КАЛОРИМЕТРИЯ РАСТВОРЕНИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛ.

I. I. Общие сведения и терминология.

Взаимодействие растворителя с растворенным веществом при постоянных температуре и давлении сопровождается изменением энтальпии:

$$\Delta H = H - (n_1 H_1 + n_2 H_2) \quad (1)$$

где H — полная энтальпия образовавшегося раствора;

H_1 и H_2 — энтальпия одного моля растворителя и растворимого вещества;

n_1 и n_2 — числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

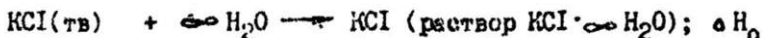
Полное изменение энтальпии ΔH , отнесенное к одному молю растворенного вещества, называется интегральной молярной теплотой растворения и обозначается через ΔH_m

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{H - (n_1 H_1 + n_2 H_2)}{n_2} \quad (2)$$

где индекс m обозначает молярную концентрацию раствора.

Для данных двух веществ — растворимого и растворителя — существует бесчисленное множество различных по величине интегральных теплот растворения ΔH_m в зависимости от концентрации образующегося раствора.

Значение ΔH_m при $m \rightarrow 0$ соответствует теплоте растворения одного моля растворенного вещества в бесконечном количестве растворителя. Эта величина называется первой теплотой растворения ΔH_0 . Например,



Процесс растворения вещества схематически можно представить следующим образом. При внесении твердого вещества в растворитель происходит отрыв отдельных частиц (ионов, атомов, молекул) от поверхности твердого вещества и переход их в растворитель. При этом происходит разрушение кристаллической решетки твердого вещества. Изменение энтальпии, которое соответствует разрушению решетки на отдельные частицы (ионы, атомы, молекулы) и их взаимному удалению от равновесных расстояний в решетке до бесконечности, называется энергией решетки $\Delta H_{\text{реш}}$.

Частицы растворенного вещества взаимодействуют с растворителем. Впервые на такое взаимодействие указал И.А.Каблуков в 1891 году и назвал сольватацией. В частном случае водных растворов говорят о гидратации частиц растворенного вещества. В результате сольватации часть молекул растворителя, расположенных в непосредственной близости от частиц растворенного вещества, ориентируются определенным образом и образует сольватные оболочки. Различают первую, вторую и т.д. сольватные оболочки, в зависимости от расстояния до центральной частицы. Явление сольватации характеризуется изменением энтальпии $\Delta H_{\text{сольв.}}$.

В связи с этим первая теплота растворения ΔH_0 равна

$$\Delta H_0 = \Delta H_{\text{реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} \quad (3)$$

Разрушение решетки требует большого количества теплоты (порядка 100-200 ккал/моль), так что изменение энтальпии $\Delta H_{\text{реш.}}$ всегда положительно.

При сольватации ионов происходит своеобразная нейтрализация и перераспределение заряда иона по окружающим его частицам растворителя. Например, при гидратации катиона часть электронной плотности от ближайших молекул воды смещается в направлении к катиону. Около анионов смещение части электронной плотности происходит в обратном направлении. Природа связи, которая устанавливается между ионом и молекулами растворителя в первой сольватной оболочке, близка к химической, в то время как связь иона со второй сольватной оболочкой осуществляется в основном под влиянием кулоновских сил. В результате сольватации всегда сопровождается выделением энергии, т.е. $\Delta H_{\text{сольв.}}$ отрицательно. По абсолютному значению $\Delta H_{\text{сольв.}}$ близко к величине $\Delta H_{\text{реш.}}$. В итоге первые теплоты растворения ΔH_0 имеют для большинства электролитов сравнительно небольшие значения, лежащие в пределах от +15 до -40 ккал/моль.

1.2. Диатермический калориметр растворения.

Основные понятия.

Для определения интегральных энтальпий растворения эксперимент проводят в специальном приборе - калориметре. Калориметр состоит из двух основных частей: калориметрического сосуда, где происходит процесс растворения и внешней оболочки, которая защищает калориметрический сосуд от прямых контактов с теплопроводящими телами и от потоков воздуха.

Калориметрический сосуд представляет собой обычный химический стакан емкостью на 500 мл, который снабжен крышкой, где имеются три отверстия: для стеклянной мешалки, термометра Бекмана и пробирки с исследуемым веществом.

Роль внешней оболочки выполняет большой толстостенный сосуд. В зависимости от метода поддержания температуры внешней оболочки калориметры подразделяют на диатермические, температуры которых в течение всего опыта сохраняется постоянной, и адиабатические – температуру которых в течение всего опыта стремятся поддерживать равной температуре калориметрического сосуда. В нашем случае температура внешней оболочки в процессе опыта практически не изменяется и близка к температуре окружающего воздуха. Следовательно, данный калориметр является диатермическим.

При проведении опыта в диатермическом калориметре величина ΔH рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H = K \cdot \Delta T \quad (4)$$

где ΔT – вызванное изучаемым процессом изменение температуры калориметрического сосуда. Эта величина называется истинным подъемом температуры;

K – суммарная теплоемкость калориметрического сосуда. Величина K называется тепловым значением калориметра и в тех случаях, когда не требуется высокой точности измерений, она может быть вычислена по формуле

$$K = \sum m_i c_i \quad (5)$$

где m_i и c_i – масса и теплоемкость отдельных частей калориметрического сосуда, т.е. стакана, мешалки, термометра и раствора вещества.

Однако теплоемкость, состав и вес отдельных частей калориметрического сосуда не всегда известна с достаточной точностью. Кроме того, калориметрическая система не имеет строго определенных границ. Например, невозможно указать, какая часть выступающего из стакана стержня термометра или мешалки относится к калориметрическому сосуду.

Поэтому более надежным методом определения величины K является сравнительный. Сущность этого метода заключается в том, что в калориметре определяют изменение температуры, вызванное растворением $KSCN$, теплота растворения которого хорошо известна. Тогда величину K вычисляют по формуле.

$$K = \frac{\Delta H_m K_{ce}}{\Delta T_{ce}} \cdot \frac{g}{M} \quad (6)$$

где g – навеска KCl, г; M – молекулярный вес KCl.

Следствие разности температур калориметрического сосуда и окружающего его воздуха между ними возникает теплообмен. Некоторое (незначительное) количество теплоты выделяется также в результате перемешивания. В итоге калориметр может нагреваться или охлаждаться. Изменение температуры калориметра, обусловленное неизбежным теплообменом с окружающей средой, не позволяет непосредственно измерить истинное изменение температуры калориметра ΔT , связанное с растворением соли. На опыте мы всегда наблюдаем суммарное изменение температуры $\Delta T_{\text{набл.}}$, вызванное растворением соли и теплообменом с окружающей средой.

$$\Delta T_{\text{набл.}} = \Delta T + \Delta T_{\text{теплообмен}} \quad (7)$$

Таким образом, чтобы найти величину истинного изменения температуры ΔT необходимо в величину $\Delta T_{\text{набл.}}$ ввести поправку, учитывающую теплообмен. Для этого необходимо наблюдать за изменением температуры калориметра не только в процессе растворения соли, но также и некоторое время до его начала и после окончания. В связи с этим весь калориметрический опыт делят на три периода: начальный, главный и конечный.

Начальный период – это часть опыта до начала растворения. Он характеризуется равномерным изменением температуры со временем, не превышающим 0,01 – 0,02 град/мин. Начальный период длится 8–10 мин.

Главный период – часть опыта, когда в калориметре идет растворение соли и происходит распределение теплоты растворения по всему объему калориметрического сосуда. Его длительность зависит от скорости растворения соли и интенсивности перемешивания раствора. Как правило, он длится несколько минут.

Конечный период – часть опыта, следующая за главным периодом. В конечном периоде, так же как и в начальном температура изменяется со временем равномерно. Длительность конечного периода не менее 10 мин.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Определению теплоты растворения контрольного вещества предшествует градуировка калориметра, т.е. нахождение теплового

значения калориметра К по теплоте растворения хлорида калия.

Примерно 5 г порошкообразного KCl, взвешенных с точностью до 1 мг, помещается в сухую пробирку, вес которой с точностью до 1 мг устанавливается заранее. Калориметрический стакан заполняется 250 мл дистиллированной воды при помощи мерной колбы. Поскольку растворение KCl сопровождается понижением температуры, то термометр Бекмана настраивается так, что при погружении его в калориметрическую жидкость (воду) ртуть в капилляре устанавливалась в верхней или средней части шкалы. Описание и настройка термометра Бекмана приведены в П р и л о ж е н и и.

Калориметрический стакан с водой и мешалкой вставляют во внешний сосуд и закрывают деревянной крышкой. Пробирку с солью, закрытую пробкой, помещают в соответствующее отверстие крышки. Термометр Бекмана укрепляется на штативе таким образом, чтобы резервуар со ртутью находился полностью в воде на расстоянии нескольких мм от дна стакана. После сборки прибора ожидают 10-15 мин для того, чтобы произошло выравнивание температуры в калориметрическом стакане. При этом воду необходимо перемешивать мешалкой, избегая ударов мешалки по термометру. Далее необходимо провести несколько отсчетов температуры через 1 мин и убедиться в том, что изменение температуры со временем равномерно и не превышает 0,02 град/мин.

Затем приступают к начальному периоду опыта. Включают секундомер и записывают показания термометра с точностью до 0,005 град. через 1 мин. Для более точной и удобной регистрации температуры необходимо пользоваться лупой. Перемешивать воду нужно в течение всего калориметрического опыта. По истечении 10 мин (не выключая секундомер!) вынимают пробирку и высыплют соль в воду калориметра. После вбрасывания соли соответствующее отверстие в деревянной крышке закрывается пробкой.

Начинается главный период опыта, в течение которого продолжают регистрировать температуру через 1 мин. Так как температура в главном периоде изменяется гораздо быстрее, чем в начальном, то ее приходится измерять с меньшей точностью.

Всыпать KCl нужно не торопясь и не опасаясь, что будут пропущены один или два отсчета температуры (т.е. на 11 и 12 минутах). Однако точное количество пропусков необходимо знать и учитывать при записи данных. Растворение KCl при интенсивном перемешивании протекает 2-4 мин. Для распределения теплоты после растворения необходимо еще 2-3 минуты. Конец главного и, соответ-

ственно, начало конечного периода обнаруживается по установлению равномерного хода температуры. В конечном периоде, так же как и в двух предыдущих, продолжают записывать показания термометра через 1 мин и делают не менее 10 отсчетов.

После проведения опыта необходимо убедиться в том, что вся соль высыпалась из пробирки. Для этого пробирку высушивают снаружи и взвешивают. Если ее вес отличается от первоначального, то необходимо уточнить вес растворенной соли.

3. ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ.

Определить истинное значение ΔT из данных калориметрического опыта можно графическим методом. На миллиметровой бумаге, в масштабе 1 мин = 0,5 см на оси абсцисс откладывается время τ , а на оси ординат – температура в масштабе $0,1^\circ = 1$ см. После нанесения на график всех экспериментальных точек получается кривая АЕСД (рис.1). Участки АВ, ВС, СД соответствуют начальному, главному и конечному периодам калориметрического опыта.

Чтобы определить истинное изменение ΔT , неискаженное теплообменом, происходящем в течение главного периода, продолжают линии АВ и СД до пересечения с вертикалью ЕГ, лежащей между точками В и С. Положение линии ЕГ находится построением: точки m и n – температуры, соответственно начала и конца главного периода, а точка К на оси ординат равноудалена от m и n . Точка К, таким образом, соответствует средней температуре главного периода. Через точку L , найденную пересечением кривой ВС и прямой КР, проводят вертикаль ЕГ. Отрезок ЕГ и будет истинным изменением температуры калориметра ΔT , т.е. таким изменением, которое сопровождало бы исследуемый процесс в условиях, исключаящих теплообмен калориметра с окружающей средой.

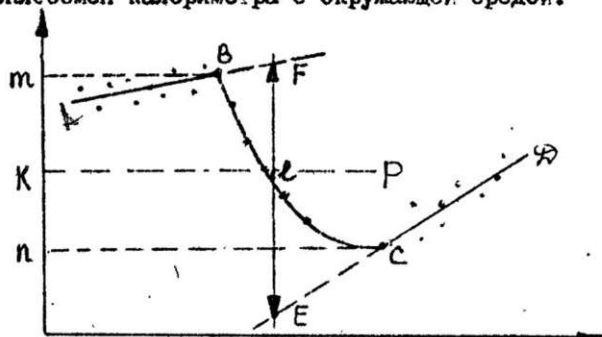


Рис.1. Температурная кривая калориметрического опыта.

Из рис. I следует, что разность температур в начале главного периода (точка А) и в конце главного периода (точка В) в общем случае не равна истинному изменению температуры ΔT , определяемому отрезком EF.

На основании полученного изменения ΔT при растворении KCl можно найти тепловое значение калориметра K по формуле:

$$K = \frac{\Delta H_{mKCl}}{M} \cdot \frac{g}{\Delta T_{KCl}} = \Delta h_{KCl} \cdot \frac{g}{\Delta T_{KCl}}$$

где g - навеска KCl, г.

M - молекулярный вес KCl, равный 74,56.

Значение молярной теплоты растворения ΔH_{mKCl} , и удельной теплоты растворения Δh_{KCl} соответствующие концентрации образовавшегося раствора, необходимо взять из таблицы I.

Если температура раствора существенно отличается от 25°C, то в величину ΔH_{mKCl} надо вводить поправку с учетом температурного коэффициента теплоты растворения KCl

$$\frac{d \Delta H_{mKCl}}{dT} = -30 \text{ кал/моль.град.}$$

Соответственно

$$\frac{d \Delta h_{KCl}}{dT} = -0,40 \text{ кал/г.град.}$$

Т а б л и ц а I

Зависимость интегральной молярной теплоты растворения KCl в воде от концентрации раствора при 25°C.

Моляльность	Молярная теплота растворения ΔH_m , ккал/моль	Удельная теплота растворения Δh , кал/г
0	4,119	55,24
0,01	4,157	55,75
0,02	4,168	55,90
0,05	4,185	55,13
0,1	4,195	56,26
0,2	4,199	56,32
0,3	4,194	56,25
0,4	4,182	56,09
0,5	4,166	55,87
1,0	4,130	55,39
2,0	3,995	53,53
3,0	3,865	51,84
4,0	3,765	50,50
Насыщ. р-р 4,82	3,692	49,52

Работа I. Определение теплоты растворения соли.

После определения теплового значения калориметра К приступают к измерению теплоты растворения контрольного вещества. Опыт с контрольным веществом проводят так же, как и с хлоридом калия. Удельную теплоту растворения исследуемого вещества рассчитывают на основании изменения температуры в результате растворения ΔT и навески вещества g .

$$\Delta h = K \cdot \frac{\Delta T}{g}$$

Следует отметить, что погрешность определения теплоты растворения главным образом зависит от погрешности величины ΔT . Так как ΔT находится экстраполяцией отрезков АВ и СД (см. рис. I), то для уменьшения погрешности ΔT , нужно стремиться сокращать длительность главного периода.

Работа 2. Определение теплоты образования твердого раствора KCl-KBr эквимолярного состава из компонентов KCl- и KBr.

Некоторые кристаллические вещества близкие по свойствам и с одинаковым типом кристаллической решетки могут образовывать твердые растворы во всем интервале составов. Например, при сплавлении соответствующих металлов можно получить твердые растворы Ag - Pd, Cu - Ni, Bi - Sb и другие.

Объектом калориметрического исследования в настоящем случае является твердый раствор KCl-KBr эквимолярного состава, полученный сплавлением солей KCl и KBr при температуре 750°C с последующим затвердеванием расплава.

Определение теплоты образования твердого раствора позволяет судить о характере взаимодействия компонентов раствора. В том случае, если образуется идеальный раствор, теплота образования его из компонентов будет равна 0. Для неидеальных растворов указанная величина, как правило, отлична от нуля.

Определить теплоту образования твердого раствора KCl-KBr из твердых компонентов непосредственным измерением очень трудно, так как процесс этот при комнатной температуре идет очень медленно. Поэтому задачу решают косвенным путем, определяя удельную теплоту раствора Δh в воде твердого раствора KCl-KBr и удельную теплоту растворения механической смеси KCl и KBr. Механическая смесь эквимолярного состава в количестве около 10 г готовится при растирании в ступке соответствующих навесок солей KCl и KBr.

Для определения теплот растворения твердого раствора и механической смеси необходимо около 5 г вещества, взвешенных на аналитических весах. Опыты с твердым раствором и механической смесью проводят так же, как и с хлоридом калия.

Удельная теплота растворения твердого раствора Δh , рассчитывается на основании изменения температуры ΔT_1 и навески g_1 :

$$\Delta h_1 = K_1 \cdot \frac{\Delta T_1}{g_1}$$

Для расчета удельной теплоты растворения механической смеси необходимо знать изменение температуры ΔT_2 и навеску g_2 .

$$\Delta h_2 = K_2 \cdot \frac{\Delta T_2}{g_2}$$

Теплота образования одного грамма твердого раствора вычисляется по закону Гесса:

$$\Delta h = \Delta h_2 - \Delta h_1$$

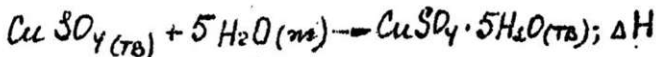
Значение молярной теплоты образования твердого раствора находим из соотношения:

$$\Delta H = 96,777 \cdot \Delta h$$

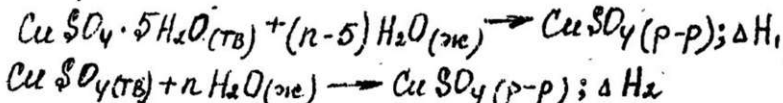
где 96,777 – молекулярный вес твердого раствора.

Р а б о т а 3. Определение теплоты гидратообразования CuSO_4 .

Теплота, соответствующая процессу



называется теплотой гидратообразования CuSO_4 . Эту величину обычно не определяют непосредственно ввиду длительности протекания реакции. Более удобно найти значение ΔH на основании теплоты растворения кристаллогидрата ΔH_1 и теплоты растворения безводной соли ΔH_2



На основании закона Гесса следует, что $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$.

Измерив опытным путем ΔH_2 и ΔH_1 можно рассчитать теплоту гидратообразования ΔH .

Ход работы. Для проведения опыта берут навеску 5 г растертого в порошок кристаллогидрата. Удельная теплота растворения

определяется также, как и для хлорида калия. Расчет Δh_1 , производится на основании изменения температуры в результате растворения ΔT_1 и навески g_1

$$\Delta h_1 = K \cdot \frac{\Delta T_1}{g_1}$$

Для расчета удельной теплоты растворения безводной соли Δh_2 также необходимо знать изменение температуры в результате растворения ΔT_2 и навеску g_2

$$\Delta h_2 = K \frac{\Delta T_2}{g_2}$$

Воды для растворения CuSO_4 берут 250 г, а для растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - 248 мл. Разница в 2 мл соответствует количеству воды, которое содержится в 5 г кристаллогидрата.

Молярные теплоты растворения кристаллогидрата ΔH_1 и безводной соли ΔH_2 можно найти при умножении удельных теплот растворения на соответствующий молекулярный вес.

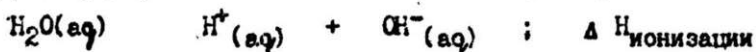
Теплота гидратообразования ΔH определяется из соотношения:

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

Полученное значение ΔH сравните с величиной, которую можно рассчитать на основании справочных данных.

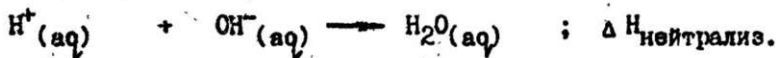
Работа 4. Определение теплоты ионизации воды.

Теплота, соответствующая диссоциации воды на ионы H^+ и OH^- в водной среде, называется теплотой ионизации воды



Символ аq (аква) означает большой избыток жидкой воды.

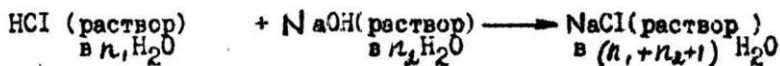
Теплота ионизации воды в расчете на 1 моль H_2O равна по величине и противоположна по знаку теплоте нейтрализации 1 г-экв сильной кислоты и 1 г-экв сильного основания в бесконечно разбавленном растворе



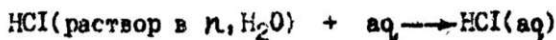
Экспериментальным путем обычно определяют теплоту, которая выделяется при нейтрализации более или менее концентрированных растворов кислоты и основания, а не бесконечно разбавленных.

Если, например, для нейтрализации использовать раствор 1 г-экв HCl в n_1 молях воды и 1 г-экв NaOH в n_2 молях воды, то

$\Delta H_{\text{эксп}}$ соответствует процессу



Обозначим через ΔH_1 теплоту, которая соответствует разбавлению в бесконечно большом количестве воды исходного раствора I г-экв HCl



Теплоты разбавления растворов NaOH и NaCl обозначим соответственно через ΔH_2 и ΔH_3 . Тогда согласно закону Гесса имеем $\Delta H_{\text{эксп}} + \Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{\text{нейтрализ.}}$

$$\text{Отсюда } \Delta H_{\text{нейтрализ.}} = \Delta H_{\text{эксп}} + \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\text{или } \Delta H_{\text{ионизац.}} = -\Delta H_{\text{нейтрализ.}} = -(\Delta H_{\text{эксп}} + \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_2) \quad (8)$$

Ход работы. В калориметрический стакан наливают при помощи мерной колбы 200 мл 0,1н NaOH. Другую мерную колбу заполняют 50 мл 0,4н HCl и ставят ее на теплоизолирующую пластинку. В калориметрический стакан погружают термометр Бекмана и после перемешивания раствора NaOH в течение 10 мин приступают к проведению калориметрического опыта. Для этого записывают показания термометра в течение 7-10 мин, убеждаются в том, что температура изменяется равномерно со скоростью не превышающей 0,02 град/мин. Затем не выключая секундомера поднимают деревянную крышку и выливают в калориметрический стакан раствор HCl. После этого продолжают записывать показания термометра до тех пор, пока температура калориметра не станет изменяться равномерно.

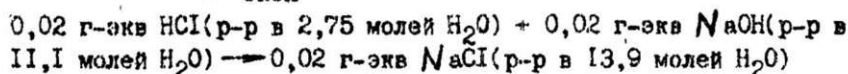
Необходимо иметь в виду, что нейтрализация – процесс экзотермический, поэтому термометр Бекмана должен быть настроен таким образом, чтобы в начальный период опыта ртуть в капилляре располагалась в середине или нижней части шкалы. После проведения опыта графически определяют изменение температуры калориметра ΔT и рассчитывают тепловой эффект $\Delta h_{\text{эксп}}$

$$\Delta h_{\text{эксп}} = K \cdot \Delta T$$

Объемы исходных растворов HCl и NaOH выбраны таким образом, чтобы при сливании их получилось примерно 250 мл раствора NaCl. В этом случае тепловое значение калориметра K будет такое же,

как и в опыте с KCl.

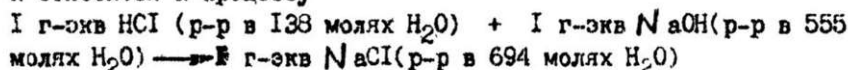
Значение $\Delta h_{\text{эксп}}$ относится к реакции



Следовательно, тепловой эффект $\Delta H_{\text{эксп}}$ в расчете на 1 г-экв HCl и 1 г-экв NaOH при тех же исходных концентрациях равен

$$\Delta H_{\text{эксп}} = \Delta h_{\text{эксп}} \cdot 50$$

и относится к процессу



Для расчета теплоты ионизации воды необходимо подставить в уравнение (8) значение $\Delta H_{\text{эксп}}$ и, кроме того, теплоту разбавления полученного раствора NaCl, а также теплоты разбавления исходных растворов HCl и NaOH. Теплоты разбавления можно определять на основании справочных данных (см. "Краткий справочник физико-химических величин" под ред. К.П.Милленко, стр.50 и 52).

З а д а н и е

Определить константу калориметра и выполнить по указанию преподавателя одну из четырех работ.

В о п р о с ы

1. Чем определяется знак теплоты растворения химического соедине-?
2. От каких факторов зависит интегральная молярная теплота растворения?
3. В чем заключается отличие между диатермическими и адиабатическими калориметрами?
4. Какой физический смысл имеет постоянная калориметра K?
Оцените значение K для используемого калориметра по формуле $K = \sum m_i C_i$ и сравните это значение с точной величиной, найденной по растворению KCl.
5. Для решения каких задач удобно применять калориметрию растворения?
6. Оцените погрешность найденной теплоты растворения соли.

Л и т е р а т у р а

1. Практикум по физической химии (под ред. С.В.Горбачева), изд. "Высшая школа", М., 1974, стр.129-161.

П Р И Л О Ж Е Н И Е Т Е Р М О М Е Т Р Б Е К М А Н А

Назначение и устройство.

Термометр Бекмана предназначен для точного измерения небольших температурных разностей, не превышающих 5 градусов, в интервале температур от -20 до $+150^{\circ}\text{C}$. Применяется в калориметрии, криоскопических и эбуллископических измерениях.

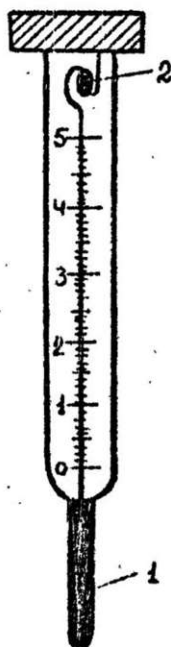
Термометр Бекмана отличается от обычного большой шкалой, длина которой 25–30 см. Шкала поделена на 5 градусов с отметкой между ними десятых и сотых долей градуса, что позволяет наблюдать изменение температуры на $0,01^{\circ}$ или меньше. У термометра Бекмана имеется два резервуара; нижний основной (1) и верхний вспомогательный (2), которые соединены между собой капилляром. При переливании ртути из основного резервуара в верхний, или из верхнего в основной всегда можно настроить термометр так, что при погружении его в растворитель уровень ртути попадал в нужную для нас часть шкалы: верхнюю (между $5-4^{\circ}$), нижнюю (между $1-2^{\circ}$) или среднюю.

Настройка термометра.

При растворении различных веществ температура в калориметре может как повышаться, так и понижаться. Следовательно, количество ртути в нижнем резервуаре должно быть таким, чтобы при погружении термометра в растворитель перед началом калориметрического опыта уровень ртути в капилляре установился в средней части шкалы (между $2,5-3,5^{\circ}$). Если этого не происходит, то термометр Бекмана нуждается в настройке.

Для настройки термометра необходимо иметь два химических стакана емкостью 100–150 мл и обычный термометр. В один стакан наливается водопроводная или дистиллированная вода, температура которой равна температуре воды в калориметрическом стакане. Во второй стакан следует налить воду с температурой на $3,5-3^{\circ}$ выше, чем в первом стакане.

Для того, чтобы настроить термометр, необходимо привести в соприкосновение ртуть обоих резервуаров. Подогревая термометр рукой или опустив его в теплую воду, вызвант расширение ртути в нижнем резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху. После этого быстро перевернуть термометр головкой вниз и слегка стукнув головкой по открытой ладони другой руки,



добиваются того, чтобы ртуть в запасном резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполненного ртутью из нижнего резервуара, и слилась с ней. Затем термометр осторожно (чтобы не разорвать ртуть) возвращают в прежнее вертикальное положение. Нижний резервуар с ртутью тотчас погружают во второй стакан. Через 5 мин, зажав термометр посередине одной рукой, быстро вынимают термометр из воды и, энергично уронив руку с зажатым термометром на раскрытую ладонь другой руки, вызывают разрыв ртути в верхней части капилляра. Тогда при погружении термометра Бекмана в калориметрический стакан с чистым растворителем ртуть установится в середине шкалы, так как длина капилляра между отметкой 5° и верхним делением шкалы соответствует примерно $1,5^{\circ}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

Глава I. Теоретическая часть.

I. I. Выделение твердого растворителя из раствора. Криоскопия.

При охлаждении жидких растворов наблюдается их замерзание. Растворы замерзают не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур. Температурой замерзания раствора называется температура, при которой в растворе появляются первые кристаллы твердой фазы. Как правило, температура замерзания раствора T отличается от температуры кристаллизации чистого растворителя T_0 . Если при охлаждении раствора первые кристаллы состоят только из чистого растворителя, то такой раствор всегда замерзает при более низкой температуре, чем T_0 . Если же при охлаждении раствора происходит совместная кристаллизация растворителя и растворенного вещества с образованием твердых растворов, то температура замерзания такого раствора может оказаться и выше T_0 .

Мы ограничимся рассмотрением водных растворов, которые замерзают при температуре ниже 0°C , поскольку лед не образует твердых растворов с большинством растворенных веществ. Установим сперва качественную связь между температурой замерзания раствора и его концентрацией. Из термодинамики известно, что если лед находится в равновесии с жидким раствором, то химический потенциал льда и химический потенциал воды в растворе одинаковы, а это означает, что давление пара над льдом и парциальное давление пара воды над раствором равны между собой. Рассмотрим зависимость давления пара воды от температуры (рис. I).

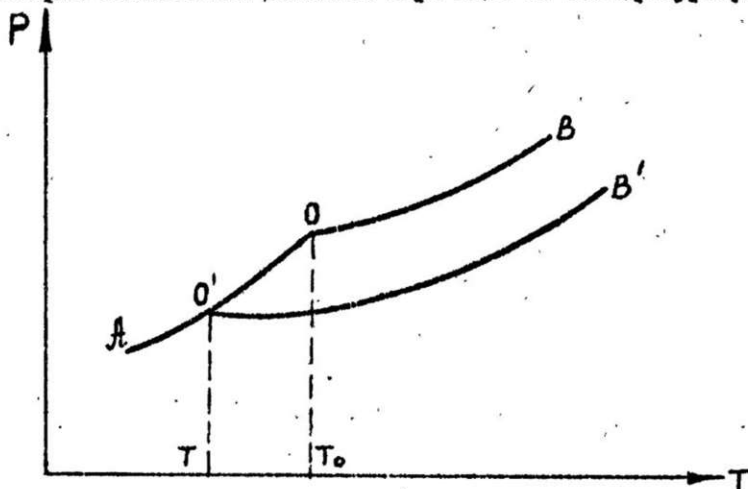


Рис. I

Здесь AO - температурная зависимость давления пара над льдом; OB - температурная зависимость давления пара над чистой водой P_{O1} ; $O'B'$ - температурная зависимость парциального давления пара воды над раствором P_I . При температуре T_0 кривые AO и OB пересекаются. Это означает, что при этой температуре давление пара над льдом и водой одинаково, т.е. здесь в равновесии находятся три фазы: лед, вода и пар. Температура T_0 , равная $273,16\text{K}$, называется температурой тройной точки воды и практически совпадает с температурой замерзания чистой воды $273,15\text{K}$.

В соответствии с законом Рауля $P_I = P_{O1} \cdot X_I$

где P_I - парциальное давление пара воды над раствором;

P_{O1} - давление пара над чистой водой;

X_1 — мольная доля воды в растворе.

Так как в растворе $X_1 < 1$, то $P_1 < P_{O1}$, т.е. кривая $O'B'$ на рис. I всегда лежит ниже по сравнению с кривой OB . Кривые AO и $O'B'$ пересекаются при температуре T . Это означает, что при этой температуре давление пара над льдом и парциальное давление пара воды над раствором одинаково, т.е. здесь в равновесии находится лед и жидкий раствор. Таким образом, если охладить раствор до температуры T , то в растворе появятся первые кристаллы льда. Из рис. I видно, что температура замерзания раствора T ниже T_0 . Разность $\Delta T = T_0 - T$ называется понижением температуры замерзания раствора.

Теперь установим количественную связь между T и концентрацией раствора. При замерзании раствора в равновесии находятся кристаллы льда и раствор. Следовательно, химические потенциалы воды в растворе $\mu_{ж}$ и льда $\mu_{отв}$ одинаковы, т.е.

$$\mu_{ж} = \mu_{отв} \quad (1)$$

Химический потенциал воды в разбавленном растворе равен

$$\mu_{ж} = \mu_{отв} + RT \ln X_1, \quad (2)$$

где $\mu_{отв}$ — химический потенциал чистой воды;

X_1 — мольная доля воды в растворе.

Из ур-ний (1) и (2) следует, что

$$\mu_{отв} - \mu_{отв} = -RT \ln X_1, \quad (3)$$

Химический потенциал чистой воды $\mu_{отв}$ и льда $\mu_{отл}$ равны молярным свободным энергиям Гиббса воды и льда, соответственно. Следовательно, разность $\mu_{отж} - \mu_{отл}$ представляет собой $\Delta G_{пл}$ плавления льда при температуре T .

$$\mu_{отж} - \mu_{отл} = \Delta G_{пл} \quad (4)$$

Поскольку $\Delta G_{пл} = \Delta H_{пл} - T_0 S_{пл}$, то с учетом ур-ний (3) и (4) имеем

$$\Delta H_{пл} - T_0 S_{пл} = -RT \ln X_1 \quad (5)$$

Энтальпию плавления льда $\Delta H_{пл}$ и энтропию плавления льда $\Delta S_{пл}$ в первом приближении можно считать независимыми от температуры. При температуре T_0 происходит обратимое плавление

льда. Поэтому

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_0} \quad (6)$$

С учетом ур-ния (6) запишем уравнение (5) в виде

$$\Delta H_{пл} \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) = -RT \ln X_1 \quad (7)$$

Отсюда

$$T_0 - T = - \frac{R T_0 T}{\Delta H_{пл}} \ln X_1 \quad (8)$$

Выразим молярную долю воды в растворе X_1 через молярную долю растворенного вещества X

$$X_1 = 1 - X \quad (9)$$

Тогда ур-ние (8) примет вид

$$T_0 - T = - \frac{R T_0 T}{\Delta H_{пл}} \ln (1 - X) \quad (10)$$

Для разбавленных растворов, когда X достаточно мало, ур-ние (10) можно существенно упростить.

Во-первых, член $\ln (1 - X)$ можно разложить в ряд и ограничиться только первым членом разложения

$$\ln (1 - X) = -X + \frac{X^2}{2!} - \frac{X^3}{3!} + \dots$$

Во-вторых, поскольку разность $T_0 - T$ мала, то произведение

$$T_0 \cdot T \approx T_0^2$$

Наконец, выразим молярную долю растворенного вещества X через молярность m . Если в 1000 г воды находится m молей растворенного вещества, то

$$X = \frac{m}{m + \frac{1000}{M_1}}$$

где $M_1 = 18$, молекулярный вес воды.

Для разбавленных растворов $\frac{1000}{M_1} \gg m$, поэтому

$$X = \frac{m}{\frac{1000}{M_1}} = \frac{m \cdot M_1}{1000}$$

С учетом этих приближений ур-ние (10) запишется в виде:

$$T_0 - T = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H_{пл}} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m \quad (II)$$

Произведение $R T_0^2 M_1 / 1000 \Delta H_{пл}$ зависит только лишь от свойств чистого растворителя и называется криоскопической постоянной K .

$$K = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{пл}} \quad (12)$$

В результате ур-ние (11) принимает простой вид

$$T_0 - T = K m \quad (13)$$

Рассчитаем криоскопическую постоянную K для воды на основании следующих данных: $T_0 = 273,15\text{K}$; $M_1 = 18 \text{ г/моль}$; $\Delta H_{пл} = 1438 \text{ кал/моль}$ и $P = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. После подстановки этих величин в ур-ние (12) получим $K = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$. Установим физический смысл этой величины. Из ур-ния (13) следует, что одномоляльные водные растворы любых веществ, которые распадаются в растворе на отдельные молекулы, замерзают при температуре на $1,86$ градусов ниже, чем чистая вода. Если же молекулы растворенного вещества диссоциируют или ассоциируют, то ур-ние (13) имеет вид

$$T - T_0 = i K m \quad (14)$$

где i - изотонический коэффициент, представляющий собой отношение общего числа частиц в растворе к начальному числу молекул растворенного вещества.

Ур-ние (13) можно использовать для определения молекулярного веса растворенного вещества. Если приготовить раствор, содержащий $P \text{ г}$ воды и $g \text{ г}$ растворенного вещества, то моляльность такого раствора равна

$$m = \frac{1000 \cdot g}{P \cdot M_2} \quad (15)$$

где M_2 - молекулярный вес растворенного вещества.

Подставим выражение для моляльности в ур-ние (13) и получим

$$T_0 - T = K \cdot \frac{1000 \cdot g}{P \cdot M_2} \quad (16)$$

Отсюда

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g}{P \cdot (T_0 - T)} \quad (17)$$

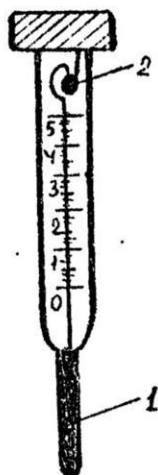
Таким образом, зная массу воды P , массу растворенного вещества g , криоскопическую постоянную воды $K = 1,86$ и измерив понижение температуры замерзания раствора $T_0 - T$ можно определить молекулярную массу растворенного вещества.

Глава II. Экспериментальная часть.

2.1. Термометр Бекмана. Назначение и устройство.

Термометр Бекмана предназначен для точного измерения в лабораторных условиях небольших изменений температуры, не превышающих 5 градусов, в интервале от -20 до $+150^{\circ}\text{C}$. Применяется при определении молекулярных весов растворенного вещества, для отсчета разности температур между точками кипения или замерзания растворов и при калориметрических измерениях.

Термометр Бекмана отличается от обычного большой шкалой, длина которой 25-30 см. Вся шкала поделена на 5 градусов с отметкой между ними десятых и сотых долей, что позволяет наблюдать изменение температуры на $0,01^{\circ}$.



При помощи оптических устройств могут быть приближенно отсчитаны и тысячные доли градуса. У термометра Бекмана имеются два резервуара: нижний основной (1) и верхний вспомогательный (2), которые соединены между собой капилляром. При переливании ртути из основного резервуара в верхний или из верхнего в основной всегда можно настроить термометр так, что при погружении его в растворитель уровень ртути в капилляре попадал в нужную для нас часть шкалы. Переливание ртути происходит без затруднений благодаря вакууму в капиллярном узле.

2.2. Настройка термометра Бекмана.

Показания термометра Бекмана зависят не только от температуры среды, куда помещается резервуар термометра, но и от количества ртути в нижнем резервуаре. При криоскопических измерениях наиболее высокой будет температура кристаллизации чистого растворителя - воды.

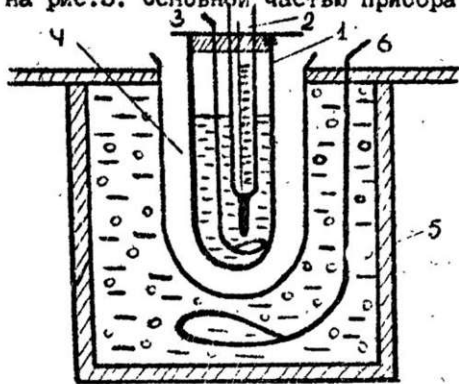
Для настройки термометра необходимо иметь два стакана емкостью 100-150 мл. Один стакан заполняется смесью льда и воды, а второй заполняется водой при $2-3^{\circ}\text{C}$. Для измерения температуры воды можно использовать обычный термометр.

Для того, чтобы убедиться в правильной настройке термометра его необходимо перед началом криоскопических измерений погрузить

в смесь льда и воды. Если при этом ртуть в капилляре установится в верхней части шкалы между $5-3^{\circ}$, то термометр готов к работе. В ином случае его нужно отрегулировать. С этой целью необходимо привести в соприкосновение ртуть обоих резервуаров. Подогревая термометр рукой (а если это недостаточно, то опустив в теплую воду), вызывает расширение ртути в нижнем резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху. После этого надо быстро перевернуть термометр головкой вниз и слегка стукнув головкой по открытой ладони другой руки, добиться того, чтобы ртуть в запасном резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполнив его ртутью из нижнего резервуара и слилась с ней. Затем термометр осторожно (чтобы не разорвать ртуть) возвращают в прежнее вертикальное положение. Нижний резервуар с ртутью тотчас погружают в стакан с водой при температуре $2-3^{\circ}\text{C}$. Через 3-5 мин, захватив термометр посредине одной рукой, быстро вынимают термометр из воды и, энергично уронив руку с захваченным термометром на раскрытую ладонь другой руки, вызывают разрыв ртути в верхней части капилляра. При последующем погружении термометра в смесь льда и воды ртуть должна установиться в верхней части шкалы, так как длина капилляра между отметкой 5 и верхним делением шкалы запасного резервуара соответствует примерно $1,5-2^{\circ}\text{C}$. При дальнейшей работе с термометром его нельзя ложить в горизонтальное положение или встряхивать, так как при этом часть ртути из нижнего резервуара может попасть в верхний и потребуются дополнительные настройки.

2.3. Определение молекулярного веса растворенного вещества криоскопическим методом.

Ход работы. Прибор для криоскопических измерений изображен на рис. 3. Основной частью прибора является пробирка I для растворителя. Пробирка I сверху закрывается корковой пробкой, в которую вставлен термометр Бекмана 2 и мешалка из проволоки 3. Пробирка I помещается в более широкую пробирку 4, создающую воздушную рубашку. Толстостенный стакан 5, содержащий охлаждающую смесь, закрывается крышкой с двумя отверстиями: в одно из них помещают пробирку 4, а в другую мешалку 6.



Порядок проведения опыта следующий. Прежде всего готовят охлаждающую смесь из воды, льда и соли с температурой $6-7^{\circ}$ ниже 0°C . Заполняют охлаждающей смесью стакан 5, закрывают его крышкой со вставленной в нее мешалкой 6.

В предварительно вымытую и высушенную пробирку I при помощи бюретки наливает 30 мл дистиллированной воды. Пробирку закрывают пробкой со вставленной в нее мешалкой и термометром Бекмана. При этом резервуар термометра Бекмана должен полностью погружаться в воду и отстоять от дна пробирки на 8-10 мм. Сперва необходимо быстро охладить воду и приблизительно оценить показание термометра Бекмана, соответствующее температуре замерзания воды. Для этой цели пробирку I с водой и вставленными в нее термометром и мешалкой помещают непосредственно в охлаждающую смесь. Помешивая воду в пробирке, наблюдают за показаниями термометра. Вследствие переохлаждения воды ее температура падает ниже точки замерзания. При кристаллизации выделяется теплота и температура воды станет подниматься до некоторого постоянного значения. Не прекращая помешивания, отмечают максимальную температуру, которая и принимается за приближенную температуру замерзания воды. Приближенной она является потому, что вода замерзает в условиях неравномерного охлаждения.

После приближенного определения температуры замерзания воды пробирку I с термометром и мешалкой вынимают из охлаждающей смеси. Нагревая пробирку руками расплавляют кристаллы льда и затем вставляют пробирку I в пробирку 4, которая находится в охлаждающей смеси. Не прекращая равномерного помешивания воды в пробирке I и охлаждающей смеси в толстостенном стакане, следят за показаниями термометра. Когда установится температура примерно на $0,5^{\circ}$ выше найденной ранее приближенной температуры замерзания, перемешивание прекращают и переохлаждают жидкость на $0,2-0,5^{\circ}$ ниже приближенной температуры. Перемешивая переохлажденную воду, вызывают процесс кристаллизации; при этом температура повышается. Максимальную температуру, наблюдаемую при кристаллизации растворителя, отмечают как температуру замерзания чистого растворителя. Температуру замерзания чистого растворителя измеряют несколько раз (минимум 3 раза). После каждого определения пробирку вынимают из прибора и образовавшиеся кристаллы расплавляют, как было указано выше. Из отдельных измерений вычисляют среднее значение температуры замерзания растворителя T_0 . Результаты отдельных измерений не должны отличаться более, чем на $0,01^{\circ}$ от

среднего значения T_0 .

После этого осторожно извлекают термометр вместе с пробкой и мешалкой из пробирки. Пробирку I нагревают руками или в теплой воде и расплавляют кристаллы льда в ней. Затем в пробирку с водой всыпают с кальки заранее взвешенное количество растворимого вещества (примерно 0,9–1,0 г). Взвешивание необходимо проводить на аналитических весах с точностью 0,0001 г. При помощи перемешивания добиваются полного растворения вещества и определяют приближенную температуру замерзания раствора также, как и ранее для чистого растворителя. После расплавления кристаллов льда раствор нагревают до температуры на $0,1-0,15^\circ$ выше приближенной температуры замерзания раствора, пробирку с раствором помещают в воздушную рубашку, раствор переохлаждают на $0,2^\circ$ и после перемешивания производят точный отсчет температуры замерзания раствора T . Отсчет должен быть повторен несколько раз, как и в опыте с чистым растворителем. В результате находят среднее значение температуры замерзания раствора T . На основании средних значений T_0 и T находят молекулярный вес растворенного вещества M_2

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g}{P(T_0 - T)}$$

где g – масса растворенного вещества;

P – масса воды, равная 30 г;

K – криоскопическая постоянная воды, равная 1,86.

ЗАДАНИЯ

1. Определить молекулярный вес растворенного вещества криоскопическим методом.
2. Определить изотонический коэффициент растворов KCl , $CaCl_2$, сахара заданной концентрации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Что называется температурой замерзания раствора? Всегда ли растворы замерзают при температуре более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя.
2. Какой физический смысл имеет криоскопическая постоянная растворителя? Какие данные необходимы для ее расчета? Пользуясь справочными данными рассчитайте криоскопическую постоянную для бензола, аммиака, меди.
3. Укажите растворы, в которых изотонический коэффициент равен 1, меньше 1, больше 1.

4. Криоскопический метод часто используется для определения чистоты вещества. Пусть температура заморзания бензола, содержащего примеси равна $5,40^{\circ}\text{C}$, а температура заморзания чистого бензола $5,50^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная бензола равна $5,12$. Определить содержание примесей в бензоле.
5. Оценить погрешность полученного значения молекулярного веса растворенного вещества.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Курс физической химии под ред. Я. И. Герасимова, изд. "Химия". М., 1969, стр. 219-223.

РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

I. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона.

В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, возможны переходы вещества из одной фазы в другую. Такие переходы называют фазовыми переходами.

Рассмотрим равновесный переход одного моля вещества из одной фазы (1) в другую (2), совершающийся при постоянных давлении и температуре. При этих условиях энергия Гиббса моля вещества в фазах 1 и 2 равны между собой, следовательно

$$G_1 = G_2 \quad (1)$$

Если давление и температура изменяется на величины dP и dT , энергия Гиббса также изменится на dG и новые условия равновесия будут определяться уравнением

$$G_2 + dG_2 = G_1 + dG_1 \quad (2)$$

Из сравнения уравнений 1 и 2 следует

$$dG_2 = dG_1 \quad (3)$$

Как известно, уравнения полных дифференциалов для энергии Гиббса одного моля чистого вещества в двух равновесных фазах 1 и 2

$$\begin{aligned} dG_1 &= V_1 dp - S_1 dT \\ dG_2 &= V_2 dp - S_2 dT \end{aligned}$$

Отсюда $dG_2 - dG_1 = (V_2 - V_1)dp - (S_2 - S_1)dT$

$$dG_2 - dG_1 = 0 \quad \text{согласно (3) и}$$

$$(V_2 - V_1)dp - (S_2 - S_1)dT = 0 \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad (4)$$

Так как превращение фаз проходило как равновесное и изотермическое, то

$$S_2 - S_1 = \frac{\Delta H}{T} \quad (5)$$

где ΔH — изменение энтальпии вещества при переходе моля вещества из фазы I в фазу 2, $\Delta V = V_2 - V_1$ — разность молярных объемов двух фаз.

Из уравнений 4 и 5 получим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (6)$$

Это уравнение называется уравнением Клапейрона. Оно устанавливает зависимость между давлением и температурой в системе, находящейся в равновесии, состав которой остается постоянной.

Фазовые переходы, характеризующиеся равенством энергии Гиббса двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объема при переходе вещества из одной фазы в другую называются фазовыми переходами первого рода или первого порядка (плавление, испарение, возгонка, ряд полиморфных превращений).

Для фазовых переходов первого рода первые производные от энергии Гиббса по температуре или по давлению

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

претерпевают разрыв.

Фазовые переходы второго порядка характеризуются не только равенством энергии Гиббса, но и равенством энтропии и объемов (первых производных от энергии Гиббса) сосуществующих в равновесии фаз

$$\Delta G = 0, \quad \Delta V = 0, \quad \Delta S = 0$$

Вторые производные энергии Гиббса по температуре и давлению при фазовом переходе второго порядка претерпевают разрыв.

Условия фазовых превращений второго порядка не могут изучаться при помощи уравнения Клапейрона (ΔS и ΔV в уравнении не могут одновременно равняться нулю).

2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Применим уравнение 6 к процессу испарения и сублимации. Когда одна из участвующих в реакции фаз газообразна в первом

приближении можно пренебречь объемом конденсированных веществ, если есть разница в объемах газообразной и конденсированной фаз

$$\Delta V = V_{\text{газ}}$$

Если газообразное вещество подобно идеальному газу, то $V_{\text{газ}} = RT/P$ для одного моля вещества и, введя эти условия в уравнение Клапейрона, получим

$$\Delta H = T \frac{dP}{dT} V_{\text{газ}} = T \frac{dP}{dT} \frac{RT}{P}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7)$$

уравнение Клаузиуса-Клапейрона, описывающее равновесный фазовый переход в случае, когда одна из фаз является газообразной (возгонка, испарение).

Считая теплоту парообразования постоянной в небольшом интервале температур, можно, проинтегрировав уравнение 7, получить

$$\ln p = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad (8)$$

и в виде определенного интеграла

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (9)$$

Физический смысл постоянной интегрирования в уравнении (8) легко выяснить, если $T = T_{\text{кип}}$ и $P = 1 \text{ атм.}$

Тогда

$$\frac{\Delta H_{\text{парооб.}}}{T_{\text{кип}}} = \text{const} \cdot R = \Delta S_{\text{парооб.}}$$

($\Delta S_{\text{парооб.}}$ — изменение энтропии при образовании 1 моля пара)

Переходя к десятичным логарифмам и вводя значение $R = 8,314 \text{ Дж/град.моль}$ или $R = 1,987 \text{ кал/град.моль}$

$$\lg P = \frac{-\Delta H_{\text{парооб.}}}{4,575} + \frac{\Delta S_{\text{парооб.}}}{4,575}$$

$$\lg P = \frac{-\Delta H_{\text{парооб.}}}{19,143 - T} + \frac{\Delta S_{\text{парооб.}}}{19,143}$$

Это уравнение в виде $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ широко используют как для описания зависимости давления насыщенного пара от температуры, так и для определения $\Delta H_{\text{парооб.}}$ и $\Delta S_{\text{парооб.}}$

из данных по давлению пара. Действительно, по уравнению (8) $\lg P$ является линейной функцией обратной температуры и тангенс угла наклона этой прямой ($\operatorname{tg} \alpha$) является величиной пропорциональной ΔH . Если давление выражено в атм., то

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{парооб.}} &= -\operatorname{tg} \alpha \cdot 4,575 \text{ (ккал/моль)} = \\ &= -\operatorname{tg} \alpha \cdot 19,14 \text{ (Дж/моль)} \end{aligned} \quad (9)$$

Однако, уравнение (8) не охватывает зависимости давления насыщенного пара от температуры во всем интервале температур — от температуры плавления до критической. Теплота испарения зависит от температуры и интегрирование должно производиться с учетом этой зависимости. С другой стороны, насыщенный пар при высоких температурах нельзя считать идеальным газом.

Используя уравнение Кирхгоффа,

$$\Delta H = \Delta H_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (10)$$

и, подставив это выражение в уравнение (8), находим

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT}{RT^2} \quad (11)$$

Если можно считать, что $\Delta C_p = \text{const}$
то $\Delta H_{\text{парооб.}} = \Delta H_{\text{парооб.}} T_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$

$$H_{\text{парооб.}} = \Delta H_{\text{парооб.0}} + \Delta C_p \cdot T$$

где $\Delta H_{\text{парооб.0}}$ — теплота парообразования при 0 К.

Подставляя (12) в (11) и, интегрируя, получаем

$$\ln p = - \frac{\Delta H_{\text{парооб.0}}}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \text{const}$$

или

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + C$$

Если зависимость теплоемкости от температуры известна, например $C_p = a + bT$ (13)

то аналогичным путем получаем:

$$\ln p = - \frac{\Delta H_{\text{парооб.0}}}{RT} + \frac{a}{R} \ln T + \frac{b}{2R} T + \text{const}$$

или

$$\lg p = - \frac{A}{T} + B \lg T + CT + D$$

3. Энтропия испарения. Правило Трутона.

В отличие от теплоты парообразования, которая изменяется в весьма широких пределах, энтропия парообразования величина более или менее постоянная. Если сравнивать S исп. различных веществ при T кип, то оказывается, что в этом случае отношение ΔH исп./ T кип являются величинами приблизительно одинаковыми. Это соотношение известно как правило Трутона.

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} \approx 21 \text{ кал/К} \cdot \text{моль} = 87,8 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

Это правило не выполняется для ассоциированных жидкостей. Методы определения давления пара могут быть разделены на следующие группы.

1. Статические методы, в которых изучаемая система находится в замкнутом, изолированном от внешней среды объеме при определенной температуре. Время установления равновесия фактически ничем не ограничено.

Примерами статических методов являются: метод определения давления насыщенного пара легколетучих жидкостей с помощью U-образного жидкостного манометра (например, ртутного), или методы, использующие мембранный нуль-манометр, где система находится в замкнутом объеме, ограниченном чувствительной мембраной, за положением которой можно так или иначе наблюдать.

2. Квазистатические методы, в которых изучаемая система находится в объеме, хотя и сообщаемся с внешней средой, но с очень ограниченной диффузией пара из этого объема. Примером является метод точек кипения, который основан на том явлении, что в тот момент, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, скорость испарения резко возрастает. Измеряя температуру и внешнее давление при кипении определяют давление насыщенного пара.

3. Динамические методы, в которых изучаемая система состоит из конденсированной фазы и непрерывно проходящего над ней газа. Примером является метод потока, описанный подробно несколько ниже.

4. Кинетические методы, в которых данные по давлению пара получаются на основе измерения скорости испарения вещества с открытой поверхности в вакууме (метод Лэнгмюра) или скорости

истечения пара в вакуум через небольшое отверстие (метод Кнудсена). И в том и в другом случае скорость испарения может быть связана с давлением на основе представленной молекулярно-кинетической теории.

5. Другие методы: методы переноса, масс-спектрометрический и т.д.

Работа I. Определение давления насыщенного пара жидкости в зависимости от температуры.

Цель работы. Опытное изучение зависимости давления насыщенного пара от температуры, вычисление теплоты испарения легколетучей жидкости.

Проведение опыта.

Схема установки показана на рис. I. Примерно 50-70 мл исследуемой жидкости наливают в сосуд I, снабженный обратным холодильником 2, термометром 3 и электронагревателем 4, термометр 3 должен находиться над поверхностью жидкости. Чтобы избежать перегрева жидкости в сосуд I помещают стеклянные капилляры. Обратный холодильник 2, служащий для конденсации паров, при помощи крана 6 сообщается с системой, состоящей из ртутного манометра 7, с помощью которого можно измерять разрежение до 500 мм рт.ст. и двух последовательно соединенных емкостей по 10-15 л, играющих роль моноста (буфера). Разрежение в системе создается при помощи водоструйного насоса, присоединяемого через кран II. Измерения целесообразно производить, переходя от максимального к минимальному разрежению.

В системе создают разрежение порядка 500-600 мм рт.ст. Следует закрыть кран II, ведущий к водоструйному насосу (12) и проверить герметичность системы, следя за уровнем ртути в манометре. Герметичность считается достаточной, если за 10-15 мин давление повысится не более, чем на 1-2 мм рт.ст.

Затем открывают кран 6 и выравнивают давление во всей системе. Снова проверяют герметичность после чего включают нагреватель 4. **Внимание!!!** (кран 6 открыт ! Обратный холодильник включен). Температуру в термостате поддерживают все время на 2-3° выше температуры кипения жидкости в сосуде, для обеспечения более равномерного кипения жидкости.

Когда жидкость в сосуде I закипит, отмечают температуру ки-

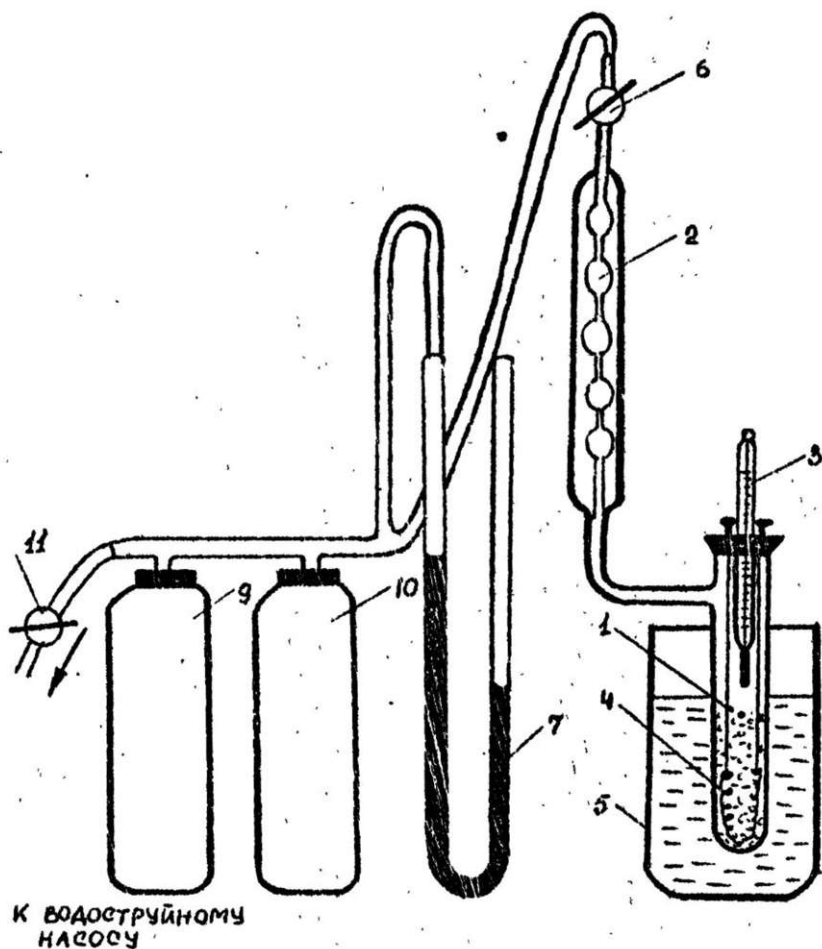


Рис. I

пения и показания манометра. Температуру измеряют после того как несколько капель конденсата упадет с шарика термометра обратно в сосуд.

Манометр в системе является открытым и разность уровней ртути в нем показывает избыток атмосферного давления над давлением внутри прибора. Поэтому давление, под которым идет кипение равно разности между барометрическим $P_{бар}$. (показание снимаются по барометру) и показаниями манометра.

$$P_{пар} = P_{бар} - h$$

Точность работы зависит главным образом от характера кипения жидкости (оно должно быть спокойным, не следует допускать выбрасывания жидкости (последнее имеет место часто вначале, когда система сильно откачана).

Отсчеты по термометру производят с точностью до $0,3^{\circ}C$, по манометру и барометру с точностью до 0,5 мм.

После первого определения температуры кипения давление в системе увеличивают на 50-70 мм рт.ст. путем перевода хлана II на короткий промежуток времени в положение, при котором в систему входит воздух. Определяют температуру кипения при новом давлении. Необходимо произвести 8-9 таких измерений. Результаты измерений заносят в таблицу.

Т а б л и ц а I

Барометр. давление	Температура кипения $^{\circ}C$	T, K	$1/T$	Показан. маномет.	Давл. пара $P_{пар}$	$\lg P_{пар}$
-----------------------	---------------------------------------	--------	-------	----------------------	----------------------------	---------------

I. На основании опытных данных вычерчивают график $\lg P - 1/T$ и вычисляют теплоту парообразования.

При вычислении теплоты парообразования наиболее точные результаты получаются при обработке экспериментальных данных с целью получить эмпирическое уравнение прямой $\lg P = a + \frac{b}{T}$ методом наименьших квадратов (МНК).

Приводим здесь формулы расчета коэффициентов a и b МНК

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2};$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2};$$

где n - число измерений.

Так как коэффициент b представляет собой тангенс угла наклона прямой $y = a + bx$ к оси абсцисс, то $\Delta H_{\text{пар}} = -A \cdot b = -A \cdot \operatorname{tg} \alpha$, где $A = 4,575$, если $\Delta H_{\text{пар}}$ выражается в кал/моль или $A = 19,14$ если $\Delta H_{\text{пар}}$ выражается в Дж/моль.

По заданию преподавателя можно приблизительно оценить также тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс непосредственно из графика, не прибегая к методу наименьших квадратов.

2. Определяют температуру кипения жидкости при атмосферном давлении, воспользовавшись эмпирическим уравнением прямой или уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

3. Рассчитать изменения энтропии в процессе парообразования для 1 моля данной жидкости и сравнить его со значением, даваемым правилом Трутона. Подчиняется ли данная жидкость правилу Трутона?

Р а б о т а 2. Определение давления пара методом потока. М е т о д . п о т о к а .

Метод потока относится к динамическим методам определения давления насыщенного пара. В этом методе происходит испарение исследуемого вещества в пространство, через которое непрерывно с постоянной скоростью протекает струя инертного газа по отношению к веществу. После прохождения над веществом, находящимся при постоянной температуре, струя газа увлекает пары вещества в охлажденную часть прибора, где они конденсируются или улавливаются поглотителем. Количество молей исследуемого вещества, унесенное потоком газа, определяется по потере веса вещества, или по количеству конденсата.

Перенос пара из горячей зоны в холодную осуществляется не только за счет собственного переноса, но и за счет диффузий. Роль диффузии возрастает по мере увеличения давления насыщенного пара. Метод позволяет получить надежные результаты только в том случае, если давление пара заметно меньше, чем давление газонесителя. Влияние диффузии возрастает при малых скоростях газового потока, однако, при больших скоростях по-

является возможность недонасыщения газа паром. Чтобы учесть ошибку, связанную с недонасыщением газа, необходимо производить измерения при нескольких скоростях газового потока и экстраполировать их на нулевую скорость.

При условии насыщения инертного газа паром исследуемого вещества можно, если $P_{\text{нас.}} \ll P$ пренебречь объемом пара и вести расчет по формуле

$$P_{\text{нас.}} = \frac{m}{MV} RT \quad (14)$$

где m — вес конденсата (уменьшение веса навески), M — молекулярный вес пара, V — объем газа-носителя, T — температура, при которой происходит насыщение.

Для расчета давления необходимо знать молекулярный вес пара, что не всегда возможно, если на процесс испарения налагаются другие процессы, например, димеризация в паре или диссоциация. Данные, полученные методом потока, следует считать надежными, если имеются надежные сведения о составе пара.

Цель работы.

1. Ознакомление с методом потока.
2. Определение зависимости давления насыщенного пара от температуры для данного вещества (иода).
3. Определение теплоты парообразования вещества с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

Пр о в е д е н и е о п ы т а .

Лодочка с измельченным иодом (3–5 г) помещается в центр термостатируемого реакционного сосуда, соединенного с помощью шлифов с остальными частями установки. Конденсационная трубка плотно на шлифе входит в муфту. Через прибор пропускается ток воздуха с постоянной скоростью (чтобы определить скорость потока воздуха можно воспользоваться реометром, у которого падение давления отсчитывается небольшим манометром, наполненным подкрашенным вазелиновым маслом). При калибровке реометров пользуются газометром. Для нахождения скорости газового потока воздух вытесняющийся из газометра и проходящий через установку собирается в мерный цилиндр, емкостью 0,25 л. При этом уровень жидкости в манометре поддерживается постоянным с помощью крана. Определяя время в течение которого заполнится воздухом определенный объем можно рассчитать скорость потока воздуха. Сопоставляя показания реометра и скорость потока воздуха можно получить калибровочную кривую для данного реометра (по заданию

преподавателя), пользуясь которой легко устанавливать различные скорости потока воздуха. Когда скорость потока воздуха и температура системы стабилизируются, к реакционному сосуду последовательно присоединяют склянки Дрекселя, содержащие по 50 мл 2,5% раствора KI в каждой (вторая склянка обеспечивает полноту растворения паров иода в KI).

После того, как через систему пройдет один литр воздуха, опыт прекращается. Если пары иода сконденсировались на склянках, то их надо тщательно смыть раствором KI, который затем смешать с жидкостью из поглотительной склянки и объем раствора довести до 100 мл. Содержание иода определяется титрованием тиосульфатом.

Ход анализа

К 25 мл анализируемого раствора прибавляют 2-3 капли раствора растворимого красителя и титруют 0,01N раствором тиосульфата до исчезновения синего окрашивания индикатора. Данные записывают в таблицу.

Таблица I

$t^{\circ}\text{C}$	$h_1 - h_2$	Скорость	n	m	V
термоста- та	мм по реометру	потока мл/мин	число молей I_2	вес конден- сата	объем воз- духа

Расчет давления пара иода проводится в предположении, что молекулы в парах неассоциированы. Измерения проводятся в интервале температур 30-75°C. При первом выбранном значении температуры необходимо провести 4 опыта для различных скоростей газового потока, изменяя скорости в пределах 10-25 мл/мин. Проводим расчет давления насыщенного пара и строим график зависимости давления пара от скорости газового потока. Полученные данные экстраполируем к нулевой скорости потока. Подобные измерения необходимо провести для каждого из 4 значений температуры в вышеуказанном интервале.

Если измерения при первоначальном выбранном значении температуры покажут, что давление насыщенного пара не зависит от скорости газового потока, то при других температурах достаточно провести опыты при одной какой-либо постоянной скорости потока.

После окончания работы лодочку с иодом помещают в чашку

Петри. Результаты измерений сводятся в таблицу 2.

Примечание. Давление насыщенного пара относится к нулевой скорости потока, если оно зависит от скорости потока. Если давление насыщенного пара не зависит от скорости потока, то P должно быть снято при одной какой-либо скорости для разных температур.

Таблица 2

№ пп	$t^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^4 \text{ K}^{-1}$	$P_{\text{н}}$	$\lg P_{\text{н}}$	λ ккал/моль или кДж/моль

На основании полученных данных необходимо.

1. Построить график зависимости давления паров от температуры в координатах $P - t^{\circ}\text{C}$ и $\lg P - 1/T^{\circ}\text{K}$.
2. Найти эмпирическое уравнение прямой (не менее 4 значений) температуры, вычислить теплоту сублимации иода по эмпирическому уравнению прямой.
3. Рассчитать теплоту сублимации по уравнению Клаузиуса-Клапейрона, используя значения давления насыщенного пара для двух значений температуры.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Фазовые переходы. Уравнение Клапейрона. Фазовые переходы первого рода.
2. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Влияние температуры на теплоту испарения жидкостей.
3. Правило Трутона.
4. Методы измерения давления насыщенного пара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я.И., Древинг, Еремин, Киселев, Лебедев "Курс физической химии", М., 1963.
2. Несменянов А.Н. "Давление пара химических элементов", изд. АН СССР, М., 1961, 29.
3. Практические работы по физической химии (под ред. Мищенко) Госхимиздат, 1982.
4. Практикум по физической химии (под ред. С.В. Горбачева), Москва, ВШ, 1974.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.

В гетерогенных системах возможны как переходы вещества из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ) так и химические реакции между веществами.

Равновесию гетерогенных систем отвечает равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах. (Для чистых веществ условию равновесия фаз при постоянных P и T отвечает равенство мольных изобарных потенциалов этих фаз.)

Равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ, подчиняются общим закономерностям, которые известны как **правило фаз Гиббса** (1876 г.).

Следует четко определять понятия "фаза", "компонент", "степень свободы" /1/, а также сделать вывод правила фаз, которое формулируется следующим образом: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура, равно числу компонентов системы плюс два, минус число фаз.

Аналитически правило фаз записывается

$$C = K + 2 - \Phi, \text{ где}$$

C — число степеней свободы — число независимых термодинамических параметров фаз системы, находящейся в равновесии, изменение которых в определенных пределах не вызывает исчезновения одних и образование других фаз.

K — число компонентов — веществ, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной равновесной системы.

Φ — число фаз. Фаза — часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся, в отсутствии внешнего поля сил, одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

Число $- 2$ — это число внешних факторов — температура и давление — которые влияют на равновесие. Если давление (или температура) постоянны, то правило фаз запишется $C = K + 1 - \Phi$, т.е. число степеней свободы системы уменьшится. Если существование системы зависит еще от какого-либо внешнего фактора, то правило фаз запишется $C = K + 3 - \Phi$.

По числу степеней свободы системы бывают: а) невариантные ($C=0$), б) моновариантные ($C=1$), в) бивариантные ($C=2$) и т.д.

Р а с с м о т р и м п р и м е р ы

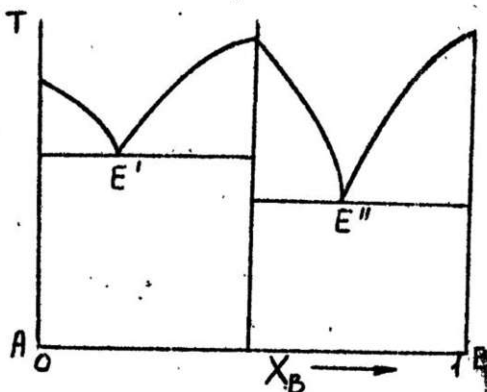
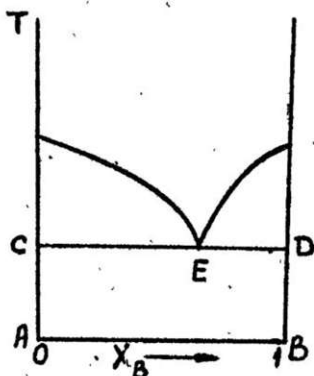
Возьмем однокомпонентную систему (чистое вещество) при постоянном давлении. Т.к. $P = \text{const}$, то правило фаз запишется $C = K + I - \Phi$

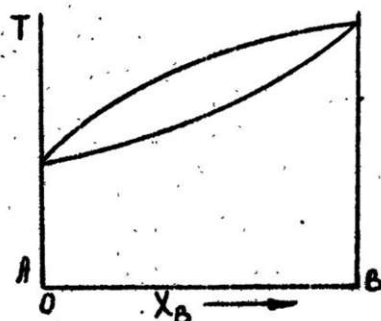
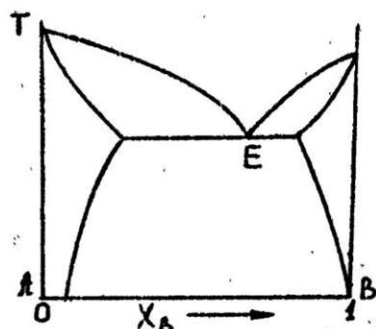
Если рассматривать плавление вещества, то число фаз равно 2, а $C = I + I - 2 = 0$. Система инвариантна, т.е. пока в равновесии находятся твердая и жидкая фазы, температура системы не изменяется. Таким образом, из правила фаз Гиббса следует, что чистые вещества при $P = \text{const}$ плавятся при постоянной температуре. Из правила фаз также следует, что максимальное число фаз, находящихся в равновесии, для однокомпонентной системы равно 3.

$$\Phi = K + 2 - C = 3, \text{ когда } C = 0.$$

Рассмотрим бинарную систему. Максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно 4. Если $P = \text{const}$, то $C = K + I - \Phi$ и число степеней свободы будет определяться числом фаз, находящихся в равновесии. Если $\Phi = 2$, то $C = 1$ — температура плавления сплава (если в равновесии находились жидкая и твердая фазы) не будет постоянной. Когда $\Phi = 3$ (эвтектическая точка) $C = 0$ и $T_{\text{пл}} = \text{const}$. При постоянном давлении температура плавления эвтектики, как и чистого вещества, постоянна.

Необходимо уметь анализировать фазовые диаграммы (диаграммы плавокости) простейших типов:

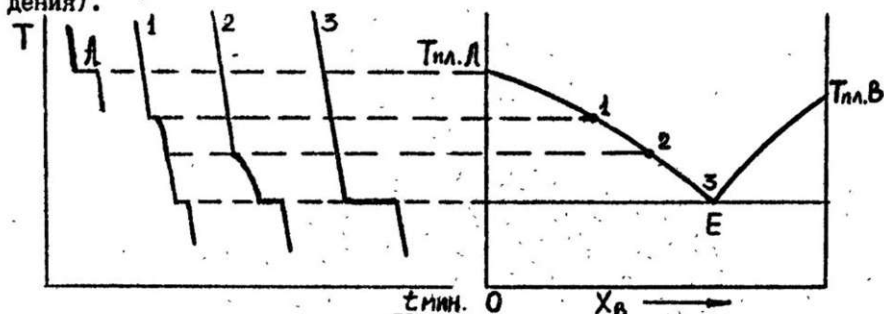




Наиболее общим современным методом определения температур равновесия между твердыми и жидкими фазами (построения диаграммы плавкости) является метод термического анализа. Под термическим анализом подразумевают группу методик, в которых физические свойства вещества измеряются как функция температуры. Наиболее простым является метод кривых "время-температура", а более совершенным – "дифференциальный термический анализ-ДТА".

В методе кривых время-температура используется тот факт, что при нагревании или охлаждении системы с постоянной скоростью (пока в ней не происходит никаких превращений) ее температура изменяется монотонно. Появление другой фазы (жидкой или твердой или переход одной кристаллической модификации в другую) сопровождается тепловым эффектом, что приводит к излому кривой "время-температура".

Следовательно, всякий излом на кривой нагревания или охлаждения указывает на начало некоторого превращения. Если получить кривые нагревания или охлаждения для сплавов различного состава, то по ним можно построить диаграмму состояния (плавкости) системы, как следует из рисунка (снимать кривые охлаждения).



Простая термопара

Для измерения температуры в термическом анализе пользуются термопарой. Термопара изготавливается из двух разнородных проволок, два конца которых спаяны друг с другом (так называемый горячий спай), а два других конца — с медными проводниками, присоединенными к соответствующему измерительному прибору. При нагревании горячего спаия термопары в ней возникает термоэлектродвижущая сила (тэдс). Возникновение термотока впервые было обнаружено Зеебеком еще в 1821 году при нагревании медной и железной проволок. Термоток является суммой нескольких электродвижущих сил, а именно:

1) Электродвижущих сил Пельтье, появляющихся в спаиях двух разнородных проводников благодаря неодинаковому числу тех свободных электронов, которые приходятся на единицу объема в различных металлах. Контактная разность потенциалов (V_{AB}) между металлами А и В

$$V_{AB} = V_B - V_A + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}}$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, T — абсолютная температура металла, n_{0A} и n_{0B} — число свободных электронов в металлах А и В

$$V_A = \frac{A_A}{e}, \quad V_B = \frac{A_B}{e}$$

A — работа выхода электрона.

В замкнутой цепи, составленной из двух металлов А и В, при условии, что спай с одной стороны поддерживается при T_1 , а спай с другой стороны — при T_2 , полная эдс равна сумме всех скачков потенциала

$$E = V_{AB} + V_{BA} = V_B - V_A + \frac{kT_1}{e} \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}} + V_A - V_B + \frac{kT_2}{e} \ln \frac{n_{0B}}{n_{0A}}$$

откуда

$$E = \frac{k}{e} (T_1 - T_2) \ln \frac{n_{0A}}{n_{0B}}$$

2) Электродвижущих сил Томсона, возникающих в каждом проводнике при неравномерном распределении электронов, вызванном неодинаковой температурой различных участков длины проводника. Электроны диффундируют из более нагретых участков металла в менее нагретые. Если взять отдельно проводник А и на его концах поддерживать разные температуры (T_1 , T_2) то давление электронного газа на горячем конце будет больше, чем на холод-

ном. В результате часть электронов уйдет с горячего конца к холодному. Это приводит к тому, что горячий конец приобретает положительный заряд, а холодный — отрицательный.

Таким образом, на концах проводника возникает разность потенциалов. Очевидно и для металла В, концы которого также находятся при температурах T_1 и T_2 , возникает разность потенциалов.

Следовательно, результирующая сила в замкнутой цепи является суммой всех эдс и зависит как от температуры спаев различных проводников, так и от природы последних.

В цепи, состоящей из термопары, медных проводников и регистрирующего прибора, можно создать условия, при которых показания прибора будут обусловлены только температурой горячего (рабочего) спая термопары. Для этого достаточно поддерживать спаи концов термопары с медными проводниками при постоянной температуре. Эти спаи называют холодными, так как чаще всего помещают в термостат с тающим льдом.

К простым термопарам предъявляются следующие требования: постоянство термоэлектрических свойств, большая и равномерно изменяющаяся в зависимости от температуры термоэдс, стойкость к окислению и коррозии (особенно при высоких температурах), химическая инертность и механическая прочность. Поэтому материал для изготовления термопар выбирается, исходя из условий работы, необходимой температуры, чувствительности регистрирующего прибора и характера исследований.

Следует отметить, что идеальной термопары не существует. Так, термопары из неблагородных металлов или сплавов, обладают высокой эдс, дешевы, но не жароупорны, легко окисляются, а жароустойчивые обладают способностью к перекристаллизации и хрупки; термопары из благородных металлов обладают многими очень ценными свойствами, в особенности химической устойчивостью и жаростойкостью, но они дороги, зависимость их термоэдс от температуры невелика и часто не прямолинейна.

Наиболее часто употребляется хромель-алюмелевая термопара. (Эта термопара используется в нашей установке). Она обладает большой стойкостью к окислению и пригодна для измерения температур от -150° до 1100°C . Чувствительность термопары составляет 4 мВ на градус. Изменение термоэдс с температурой происходит линейно. Продолжительность работы термопары на воздухе достигает 1000 часов при высоких T .

Для целей термографии термопары изготавливаются из тонких проволок. Обусловлено это тем, что с увеличением массы материала увеличивается тепловая инерция термопар, а также теплообмен по проволокам и соответственно увеличивается погрешность измерений.

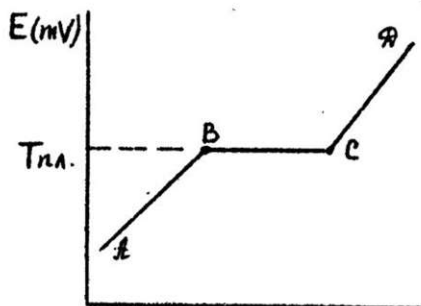
Работа I. Калибрование термопары.

При исследовании различного рода превращений в образце при его нагревании необходимо точно знать область температур, в которой происходит превращение, не в mV , а в градусах, поэтому прежде чем приступить к точным измерениям температуры с помощью термопары, ее необходимо прокалибровать (проградуировать). Градуировку термопар проводят по реперным точкам (эталонным веществам). Для этих веществ с высокой точностью определены температуры фазовых превращений. Эталонные вещества для калибрования термопары следует подобрать так, чтобы температуры их фазовых превращений охватывали предполагаемый интервал рабочих температур. Если предполагаемый интервал температур 100 - 700°C, то калибрование термопары удобно проводить по температурам плавления металлов:

Металл	In	Sn	Bi	Cd	Pb	Zn	Sb
$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	156,4	231,9	271	321	327,4	419,5	630

Сделав отсчеты по прибору, измеряющему ЭДС термопары, при исследовании плавления или кристаллизации указанных веществ, строим график зависимости ЭДС данной термопары от температуры. Из этого графика можно будет потом определять температуры, отвечающие любым показаниям измерительного прибора. Калибровочный график получают следующим образом. Сначала строят кривые нагревания (или охлаждения) металлов, выбранных в качестве эталонов. Начинать следует с более легкоплавкого металла, например, олова. Металл в тигле со вставленной пробиркой помещают в печь, в пробирку вводят термопару, чтобы ее спай находился в геометрическом центре образца, включают термомат холодного спая термопары и печь. Включают секундомер и проводят отсчет показаний гальванометра через каждые 30 секунд.

После плавления (о чем свидетельствует постоянство показаний гальванометра) снимают еще отсчеты в течение 5 минут и строят кривую нагревания металла в координатах ЭДС (mV) - время (мин).



Горизонтальный участок на кривой нагревания соответствует плавлению вещества. Экспериментальная кривая нагревания (охлаждения) может иметь разброс точек на горизонтальном участке ВС из-за неравномерного распределения температуры по объему образца. Для увеличения горизонтального участка следует брать большую массу образца.

Из кривой нагревания определяют показания прибора, соответствующие температуре плавления образца. Аналогичные опыты проводят с висмутом, кадмием, цинком и получают значения термоэдс термопары при $T_{пл}$ этих металлов (см. таблицу). Затем по оси абсцисс откладывают температуры плавления металлов, а по оси ординат показания прибора (термоэдс). Через полученные точки проводят прямую, которая является калибровочным графиком данной термопары. В качестве измерительного прибора ЭДС термопары могут быть использованы потенциометры, универсальные цифровые вольтметры, гальванометры. Можно использовать самопишущие потенциометры типа КС, на нем кривая нагревания записывается автоматически.

При работе следует обращать внимание на то, чтобы поверхность металлов была покрыта углем (для защиты от окисления). По указанию преподавателя калибровку термопары можно проводить и по кривой охлаждения. В таком случае опыты следует начинать с наиболее тугоплавкого вещества. Необходимо только иметь в виду, что жидкие металлы склонны к значительному переохлаждению, что может привести к погрешностям при калибровке.

Работа 2. Контрольный опыт.

По калибровочному графику установить температуру плавления неизвестного чистого вещества. Как в работе I, снимаем кривую нагревания неизвестного вещества, находим показания прибора, соответствующие его плавлению и по калибровочному графику находим температуру плавления неизвестного вещества.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Определить число компонентов в системе NH_3 , HCl , NH_4Cl при очень низкой температуре при отсутствии взаимодействия и при более высокой, когда возможна реакция



при условии, что $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$

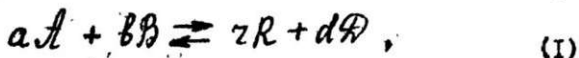
2. Выведите правило фаз Гиббса.
3. Чем отличается эвтектическая точка от перитектической?
4. Какие компоненты могут неограниченно растворяться в твердом состоянии?
5. Перечислите факторы, влияющие на растворимость при образовании твердых растворов внедрения и замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии, т. I, под ред. Я. И. Герасимова, "Химия", М., 1970, стр. 329-336, 355-360, 363-368, 381-387.
2. Практикум по физической химии, под ред. Н. К. Воробьева, "Химия", М., стр. 156-159, 171-180, 189-192.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса



при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, и вследствие этого состав системы со временем не изменяется. Равновесие устанавливается не потому, что процесс прекратился, а в результате протекания процесса одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью, т.е. равновесие имеет динамический характер.

Самопроизвольное протекание химических реакций связано с уменьшением изохорного (F) и изобарного (G) термодинамического потенциала. При исследовании химических процессов чаще пользуются величиной ΔG , которая показывает изменение изобарного потенциала системы при химическом превращении. ΔG является как бы индикатором реакционной способности веществ в процессах при $P = \text{const}$. Если в системе наступило истинное равновесие химическое, то дальнейшее изменение изобарного

потенциала происходить не будет, т.е. $\Delta G = 0$, $dG = 0$.

Если все реагирующие вещества подчиняются законам идеального газа, то величина изменения изобарного потенциала может быть подсчитана по уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_R^2 \cdot P_{\text{Ж}}^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2)$$

где K_p — константа равновесия, зависящая только от температуры; $P_R, P_{\text{Ж}}, P_A, P_B$ — начальные парциальные давления, при которых газы вступили в реакцию. При равновесии $\Delta G = 0$. Следовательно, согласно уравнению (2)

$$K_p = \left(\frac{P_R^2 \cdot P_{\text{Ж}}^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right)_{\text{равн.}} \quad (3)$$

Как видно из уравнения (3), константой химического равновесия называется отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных парциальных давлений исходных веществ. Давления всех веществ взяты в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Химическое сродство веществ можно охарактеризовать величиной стандартного изобарного потенциала реакции при условии, что парциальные давления всех веществ, участвующих в реакции, равны $1,013 \cdot 10^5$ н/м², т.е. величиной ΔG° . Из уравнения (2) следует, что

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p + (2+d-a-b)RT \ln 1,013 \cdot 10^5 = -RT \ln K_p + (4) + 95728 \Delta n \cdot T$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в результате реакции.

Константу равновесия можно выражать не только через равновесные парциальные давления (уравнение 3), но и через равновесные концентрации:

$$K_c = \left(\frac{C_R^2 \cdot C_{\text{Ж}}^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \right)_{\text{равн.}} \quad (5)$$

где C_i^k — равновесная концентрация каждого вещества.

Аналогичное уравнение используется для реакций, протекающих в жидкой фазе.

Величина K_c связана с изменением стандартного изохорного

потенциала реакции соотношением $\Delta F = -RT \ln K_c$. Если реакция протекает в растворах, то изменение объема можно пренебречь и считать, что ΔF приблизительно равно ΔG . Расчет стандартного сродства в этом случае можно производить по уравнению

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (6)$$

Для реакций, проходящих в газовой фазе, связь между величинами K_p и K_c можно установить, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона

$$P_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT = C_i RT$$

После подстановки этого уравнения в уравнение (3) получим

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (7)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

В свою очередь, парциальное давление связано с общим давлением P и мольной долей вещества N_i соотношением

$$P_i = N_i \cdot P \quad (8)$$

Используя эту формулу, можно записать для константы равновесия (3) другое выражение

$$K_p = \frac{N_R^z \cdot N_{\Phi}^d}{N_A^a \cdot N_B^b} \cdot P^{\Delta n} \quad (9)$$

где N_R, N_{Φ}, N_A, N_B — мольные доли, выражающие концентрацию вещества через отношение числа его молей к общему числу молей всех веществ

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (10)$$

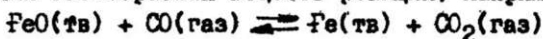
Обозначая соотношение

$$\frac{N_R^z \cdot N_{\Phi}^d}{N_A^a \cdot N_B^b} = K_N \quad (11)$$

получим

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta n} \quad (12)$$

В некоторых случаях реакция может происходить между веществами, находящимися в различных фазах (гетерогенные реакции). При выражении константы равновесия реакции через парциальные давления веществ нужно учитывать, что парциальное давление каждого из твердых или жидких реагирующих веществ (если они не образуют растворов) является величиной постоянной. Эти постоянные величины давлений пара вводятся в константу равновесия и она будет определяться только равновесным парциальным давлением газообразных веществ реакции. Например, для реакции



константа равновесия запишется так:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

Расчет константы равновесия реакции при любой температуре может быть произведен на основании термодинамических данных. Используя уравнение (6) и известное термодинамическое соотношение

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (13)$$

получим

$$-RT \ln K_p = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (14)$$

Энтальпия и энтропия процесса являются функциями температуры и могут быть подсчитаны с учетом величины ΔC_p° по уравнениям

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ \cdot dT \quad (15)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (16)$$

где ΔC_p° — алгебраическая сумма молярных теплоемкостей реагентов, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Подставив значения ΔH_T° и ΔS_T° из уравнений (15) и (16) в уравнение (14), получим уравнение

$$-RT \ln K_p = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (17)$$

Расчет константы равновесия может быть произведен с различ-

ной степенью точности. Интерес представляют три приближения. В первом приближении полагают, что $\Delta C_p^\circ = 0$. В этом случае выражение (17) имеет вид

$$-RT \ln K_p = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (18)$$

Во втором приближении полагают, что изобарная теплоемкость не является функцией температуры. Для расчета ΔC_p° процесса можно использовать стандартные значения теплоемкостей веществ при 298 К.

$$-RT \ln K_p = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ (T - 298) - T \Delta C_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{298} \quad (19)$$

Точность расчета увеличивается, если в формулу (19) вместо $\Delta C_{p,298}^\circ$ подставить $\Delta \bar{C}_p$, где $\Delta \bar{C}_p$ — алгебраическая сумма произведений средних теплоемкостей участников реакции на стехиометрические коэффициенты. При точных расчетах определение величины $\Delta \bar{C}_p$ производят с учетом зависимости теплоемкостей веществ от температуры (по степенным рядам).

На практике часто приходится решать обратную задачу: на основании экспериментально определенных значений констант химического равновесия рассчитывать термодинамические параметры реакции ΔG° , ΔH° , ΔS° .

Расчет ΔG° может быть произведен по уравнению (3)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

Для расчета ΔH° и ΔS° процесса можно воспользоваться уравнением изотермы химической реакции. Преобразуем уравнение (14) к виду

$$\lg K_p = \frac{\Delta S_T^\circ}{2,3R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{2,3RT} \quad (20)$$

Так как в узком температурном интервале величины ΔS_T° и ΔH_T° практически не зависят от температуры, то в координатах $\lg K_p = f(T)$ зависимость (20) является уравнением прямой линии. По тангенсу угла наклона этой прямой может быть рассчитано среднее значение теплового эффекта реакции в исследуемом интервале температур:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{\Delta H_T^\circ}{2,3R}$$

Расчет стандартной энтропии может быть произведен по урав-

нению (20) с использованием соответствующих значений температуры и константы равновесия.

В тех случаях, когда известны два значения константы химического равновесия при двух температурах, обычно пользуются аналитическим методом расчета. Записав уравнение (20) для температур T_1 и T_2 и вычитая из одного уравнения второе, получим

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H_T^\circ}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (21)$$

где ΔH_T° — средний тепловой эффект в данном температурном интервале. Химическое равновесие является динамическим процессом оно смещается в ту или иную сторону при изменении внешних условий. Значительное влияние на константу равновесия, а, следовательно, и на состояние равновесия оказывает температура. Это влияние может быть установлено по уравнению (20). Повышение температуры вызывает уменьшение абсолютной величины второго члена этого уравнения, поэтому характер влияния повышения температуры зависит от знака энтальпии химической реакции. Так, если $\Delta H^\circ < 0$ (процесс экзотермический), то с ростом температуры значение константы равновесия реакции и выход продуктов уменьшается.

Кроме температуры, на состояние химического равновесия может оказывать влияние давление, а также добавка инертных газов. Эту зависимость легко найти, если написать выражение для выхода одного из продуктов реакции (I), например, вещества D. Используя уравнение (9) и (10), можно написать

$$K_p = \frac{n_R^z \cdot n_D^d \cdot P_{\text{общ}}^{\Delta n}}{n_A^a \cdot n_B^b \cdot (\sum n_i)^{\Delta n}},$$

откуда

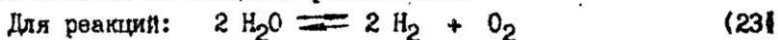
$$n_D^d = K_p \frac{n_A^a \cdot n_B^b \cdot (\sum n_i)^{\Delta n}}{n_R^z \cdot P_{\text{общ}}^{\Delta n}} \quad (22)$$

Из уравнения (22) видно, что изменение давления или добавка инертных примесей (увеличение общего числа молей $\sum n_i$) будут по-разному влиять на сдвиг равновесия, в зависимости от Δn данной реакции (Δn — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов при газообразных веществах в уравне-

нии реакции).

Если реакция протекает с увеличением числа молей газообразных веществ, то увеличение давления в системе уменьшает, а добавка инертных примесей (при $P = \text{const}$) увеличивает выход продуктов

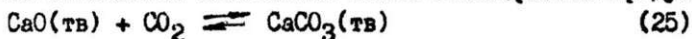
Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HCl}$ $\Delta n = 0$, поэтому изменение давления и введение инертных примесей не будут оказывать влияния на смещение равновесия.



$$\Delta n = 3 - 2 = 1 \quad (24)$$

поэтому повышение давления уменьшает выход конечных продуктов, а введение инертных примесей - увеличивает.

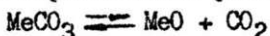
Обратные закономерности будут наблюдаться для реакций с отрицательным изменением количества молей газообразных продуктов:



$$\Delta n = 0 - 1 = -1; \quad (\Delta n < 0) \quad (26)$$

В общей форме направление сдвига равновесия при изменении внешних условий определяется с помощью принципа Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону того процесса, который уменьшает это воздействие.

Рассмотрим химическое гетерогенное равновесие, например, равновесие образования и разложения карбонатов металлов



Константа равновесия в этом случае будет определяться величиной P_{CO_2} . Действительно

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \frac{P_{\text{MeO}}}{P_{\text{MeCO}_3}}$$

Где P_{MeO} и P_{MeCO_3} - давления насыщенного пара веществ.

Но давление насыщенного пара вещества в присутствии его конденсированной фазы при постоянной температуре постоянно. Поэтому соотношение $P_{\text{MeO}}/P_{\text{MeCO}_3}$ есть величина постоянная, которую можно ввести в константу равновесия.

Если $\Delta H^\circ = 0$, т.е. химическая реакция идет без теплового эффекта, константа равновесия не зависит от температуры

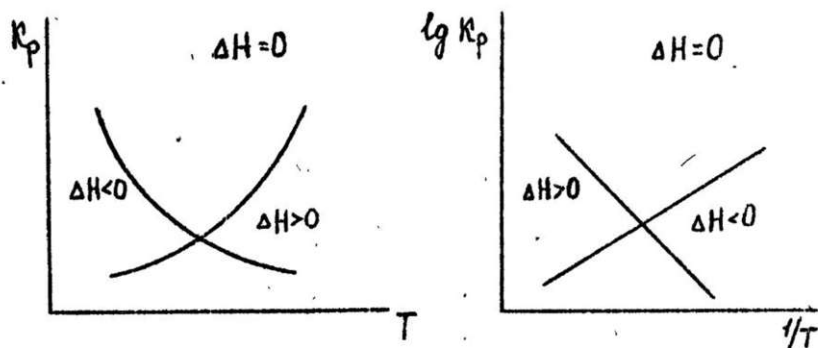
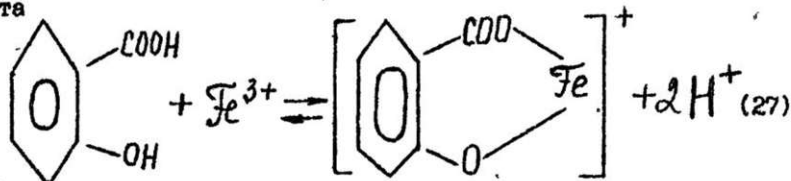


Рис. I. Зависимость константы равновесия реакции от температуры и логарифма константы равновесия реакции от обратной температуры.

Работа I. Определение константы равновесия и термодинамического потенциала реакции салициловой кислоты с хлорным железом.

Экспериментальная часть

В кислых растворах при pH=2-2,5 между катионом трехвалентного железа и салициловой кислотой происходит реакция, в результате которой образуется комплексный катион фиолетового цвета



При расчете константы равновесия данной реакции необходимо найти равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции.

Определение концентрации окрашенного комплексного иона может производиться колориметрическим методом. Исходя из концентрации комплексного иона и исходной концентрации салициловой кислоты и Fe^{3+} рассчитывают равновесные концентрации указанных веществ.

Для образования устойчивого окрашенного комплексного иона данного типа в раствор необходимо дополнительно ввести опреде-

ленное количество ионов водорода. Практически это удобно осуществить, приготавливая исходные растворы таким образом, чтобы концентрация H^+ в них была одинаковой. Это значение концентрации H^+ может быть использовано в качестве равновесного при расчете константы равновесия.

Экспериментальная часть работы сводится к определению концентрации комплексных ионов в различных смесях. Определение концентрации окрашенного вещества $[C_6H_4-COO-Fe]^+$ можно вести путем измерения оптической плотности раствора (Д), представляющей собой логарифм отношения интенсивностей падающего светового потока I_0 и потока, прошедшего через раствор I , $(D = \lg \frac{I_0}{I})$. Для этого необходимо предварительно построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от его концентрации.

Измерение оптической плотности обычно производят на фотоэлектрическом колориметре (ФЭК).

Принцип колориметрического определения концентрации железосалицилатного комплекса основан на законе Ламберта-Бера, согласно которому оптическая плотность раствора (Д) при постоянной толщине поглощающего слоя (ℓ) прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества в растворе (С).

Ход работы. Выполнение работы нужно начать с приготовления растворов, необходимых для определения константы равновесия и построения градуировочного графика. Следует учесть, что соотношения концентраций $FeCl_3$ и салициловой кислоты для каждой из этих задач должны быть различными, так как для подавления диссоциации комплекса при построении градуировочного графика требуется значительный избыток салициловой кислоты.

1. Для определения величины константы K_c следует приготовить две пары исходных растворов хлорного железа и салициловой кислоты, имеющих одинаковый порядок концентраций. Концентрацию $FeCl_3$ следует варьировать в интервале $0,3 \cdot 10^{-3} - 0,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (точную концентрацию $FeCl_3$ указывает преподаватель). Концентрация раствора салициловой кислоты в каждой паре должна быть такой, чтобы в сумме с соответствующей концентрацией раствора $FeCl_3$ она составляла 10^{-3} моль/л. Приготовление растворов следует производить в мерных колбочках на 50 мл, исходя из стандартного раствора $FeCl_3$ в 0,005М растворе HCl и 0,001М раствора салициловой кислоты в 0,005М растворе HCl .

Для того, чтобы во всех исследуемых растворах поддерживать практически постоянную концентрацию ионов водорода, необходимую для протекания реакции комплексообразования, в качестве растворителя во всех случаях использовать 0,005M раствор HCl. Исследуемые смеси можно получить, сливая по 10 мл соответствующих растворов FeCl_3 и салициловой кислоты. После этого можно приступить к колориметрированию смесей, так как за время приготовления в них успело установиться равновесие. Методика определения оптической плотности описана в инструкции прилагаемой к прибору.

2. Для построения градуировочного графика следует приготовить смеси, содержащие 10–20-кратный избыток салициловой кислоты по сравнению с количеством FeCl_3 . В присутствии большого количества салициловой кислоты можно считать, что практически все ионы Fe^{3+} связаны в комплекс и формальная молярность раствора FeCl_3 совпадает с концентрацией комплексного иона в растворе. Для приготовления смесей можно использовать наиболее концентрированный из приготовленных растворов FeCl_3 в 0,005M HCl и 0,01M раствор салициловой кислоты в 0,005M HCl. Смеси готовят смешивая по 10 мл салициловой кислоты и соответственно по 10, 8, 6, 4, 2 мл раствора FeCl_3 . Для каждой смеси нужно подсчитать концентрацию комплексного иона (при расчете учесть разбавление исходного раствора FeCl_3 до общего объема смеси).

Например, если для приготовления смеси взято 10 мл 0,01M раствора салициловой кислоты и 5 мл $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л FeCl_3 , то определение концентрации комплекса производится следующим образом:

исходный объем FeCl_3 – 5 мл;
общий объем – 15 мл.

По формуле $C_1 V_1 = C_2 V_2$ находим условную концентрацию FeCl_3 после разбавления

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{0,6 \cdot 10^{-3} \cdot 5}{15} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Так как практически все железо связано в комплекс, то концентрация комплекса равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Определив оптическую плотность каждого раствора, строят градуировочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации комплекса.

3. По градуировочному графику легко определить концентрацию железо-салицилового комплекса всех исследуемых смесей и подсчитать равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции (27).

При определении равновесных концентраций хлорного железа и салициловой кислоты необходимо учесть, что уменьшение концентрации каждого вещества обусловлено двумя причинами:

а) разбавлением раствора (объем раствора каждого исходного вещества увеличивается до общего объема смеси);

б) взаимодействием компонентов с образованием комплексного иона.

Концентрацию иона водорода можно принять равной концентрации соляной кислоты. Дополнительным количеством водородных ионов, образующихся при диссоциации салициловой кислоты, можно пренебречь. Для каждой исследуемой смеси нужно подсчитать константу равновесия. Исходя из среднеарифметического значения константы равновесия следует подсчитать стандартное сродство ΔG° .

Вопросы и задачи для самопроверки.

1. Почему при приготовлении исходных растворов FeCl_3 и салициловой кислоты в качестве растворителя используется 0,005M HCl , а не вода?

2. Смешали 2 мл 0,001M раствора FeCl_3 в 0,005M растворе HCl и 8 мл 0,01M раствора салициловой кислоты в 0,005 M растворе HCl . Подсчитать концентрацию железосалицилового комплекса в растворе.

3. В смеси, полученной при смешении 5 мл 0,0063M раствора FeCl_3 в 0,005M растворе HCl и 10 мл 0,0037M раствора салициловой кислоты в 0,005M растворе HCl , концентрация железосалицилового комплекса оказалась равной 0,002M. Найти равновесные концентрации всех веществ, участвующих в реакции.

4. Имеются 0,001M и 0,01M растворы хлорного железа и раствора салициловой кислоты таких же концентраций (концентрация HCl во всех растворах равна 0,005M). Смеси приготовлены путем сливания равных объемов растворов FeCl_3 и салициловой кислоты. Для таких из полученных смесей можно подсчитать концентрацию железосалицилового комплекса, не используя численного значения константы равновесия реакции.

П р и л о ж е н и е

I. Инструкция по пользованию фотоэлектроколориметром.

1. Измерения с помощью ФЭКа следует начинать спустя 30 мин после включения прибора. До включения прибора в сеть, а также при смене кювет и светофильтров переключатель I* чувствительности гальванометра должен стоять в положении "0".

2. При непродолжительных перерывах в работе не рекомендуется перекрывать световые пучки, а также выключить прибор.

3. Рабочие грани кювет должны тщательно протираться. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков граней (ниже уровня жидкости в кювете). Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих гранях приводит к получению неверных результатов измерений.

4. После замены одного светофильтра другим измерение следует производить не ранее, чем через 3-5 мин.

Измерение оптической плотности раствора производится по правому барабану.

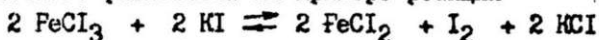
В правый и левый пучки света помещают кюветы с растворителем — дистиллированной водой. Индекс правого барабана (рукоятка 2) устанавливают на нулевое деление шкалы оптической плотности (красная шкала), вводят нужный светофильтр поворотом рукоятки 3.

При малой чувствительности гальванометра (переключатель I в положение "1") устанавливают его стрелку на нуль поворотом рукоятки 4 грубой настройки фотометрических клиньев. Затем переключателем I переводят гальванометр на большую чувствительность (положение "2") и вновь подводят стрелку на нуль с помощью рукоятки 5 тонкой настройки клиньев.

Снова поставив переключатель чувствительности гальванометра I в положение "0", устанавливают в правом кюветодержателе кювету с исследуемым раствором. Переводят гальванометр на малую чувствительность (положение "1"), стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения. Вращением измерительного барабана 2 устанавливают стрелку на нуль при малой чувствительности (положение "1"), а затем при большей чувствительности гальванометра (положение "2" на переключателе I). Величину оптической плотности раствора отсчитывают по красной шкале правого барабана.

Работа 2. Изучение равновесия гомогенной реакции в растворе.

В данной работе следует ознакомиться с основными свойствами обратимых реакций и с одним из методов исследования химического равновесия на примере реакции



Последовательность выполнения работы.

Взять четыре сухие колбы с притертыми пробками емкостью 100 мл. Пронумеровав колбы, налить в них следующие количества растворов точной концентрации

Растворы	1 Колба 1	1 Колба 2	1 Колба 3	1 Колба 4
0,03М FeCl ₃ , мл	50	-	55	-
0,03М KI, мл	-	50	-	45

Затем колбы поместить на 30 мин в водяной термостат при температуре $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Приготовить для титрования восемь конических колб емкостью 100 мл. В каждую колбу налить 35–50 мл дистиллированной воды и поставить их для охлаждения на лед. Слить вместе содержимое колб 1 и 2, а через 10 минут после этого содержимое колб 3 и 4. Момент сливания растворов отметить по часам. Колбы плотно закрыть пробками и установить в термостат. Через 25 минут от момента смешения из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отобрать пипеткой 15 мл раствора слить в охлажденную колбу для титрования. За время отбора считать момент сливания раствора из пипетки в колбу для титрования.

Время отбора пробы отмечать с точностью до 1 мин. Сразу после сливания выделившейся иод титровать 0,015М раствором гипосульфита с известным титром. Раствор гипосульфита прибавлять до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавить несколько капель раствора крахмала и титровать раствором гипосульфита до исчезновения синего окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования не учитывается. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть исследуемым раствором.

Через 30 минут после отбора пробы из каждой колбы взять

снова 15 мл раствора и титровать гипосульфитом. Затем через 40 минут отобрать третью пробу и т.д. Одинаковое число миллилитров гипосульфита, израсходованное на титрование иода в двух последовательно взятых пробах из каждой колбы, указывает на достижение равновесия в реакции.

Расчет ведут следующим путем.

1. Концентрация иода C_{I_2} в состоянии равновесия будет

$$C_{y_2} = C_{Na_2S_2O_3} \frac{1}{2} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

где $C_{Na_2S_2O_3}$ — молярность раствора гипосульфита; V_1 — количество гипосульфита, израсходованное на титрование иода в момент равновесия, мл; V_2 — количество взятой пробы, мл.

2. Концентрация ионов Fe^{2+} будет равна удвоенной концентрации иода, так как по уравнению реакции образуется одна молекула иода и два иона Fe^{2+} , следовательно, $C_{Fe^{2+}} = 2C_{y_2}$

3. Концентрация Fe^{3+} при равновесии равна разности начальной концентрации ионов Fe^{3+} и равновесной концентрации, так как из уравнения реакции прирост концентрации Fe^{2+} равен убыли концентрации Fe^{3+}

$$C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} - C_{Fe^{2+}}$$

или

$$C_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} - 2C_{y_2}$$

Содержание $FeCl_3$ вычисляется из концентрации исходного раствора и степени разбавления его при смешении растворов

$$C_{FeCl_3} = C_{FeCl_3}^0 \frac{a}{a+b}$$

где $C_{FeCl_3}^0$ — начальная концентрация раствора $FeCl_3$, моль/л, a и b — количества растворов $FeCl_3$ и KI , соответственно взятых для проведения реакции.

4. Концентрация ионов I^- вычисляется по уравнениям

$$C_{y_1} = C_{K_2} - 2C_{y_2}$$

$$C_{K_2} = C_{K_2}^0 \frac{b}{a+b}$$

где $C_{K_2}^0$ — концентрация исходного раствора, моль/л.

В такой же последовательности проводят опыт при другой температуре (например $40^\circ C$). Расчет K_c производят отдельно для двух взятых растворов при двух температурах. Экспериментальные и расчетные данные записать в таблицу по образцу:

Номер пробы	Колба 1		Колба 2		Вещество	Колба	Колба	Колба	Колба
						1/2	1/2	1/2	1/2
Время отбора пробы						Начальная концентрация при T_1	Равновесная концентрация при T_1	Начальная концентрация при T_2	Равновесная концентрация при T_2
Количество гипосульфита, израсходованное на титрование, мл									
Время отбора пробы									
Количество гипосульфита, израсходованное на титрование, мл									

ИЗОТЕРМА ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ.

Рассмотрим, как строится изотерма взаимной растворимости для случая, когда тройная система распадается на две равновесные жидкие фазы. Это возможно, когда система состоит из двух взаимно нерастворимых компонентов и третьего неограниченно растворимого в каждом из первых двух. Зная свойства веществ, составляющих намеченную для исследования тройную систему, можно легко решить, каков будет общий вид искомой диаграммы растворимости. Предвидение, хотя бы самое общее, конечных результатов позволяет вести работу в порядке, допускающем значительную экономию как времени, так и реактивов.

Еще до работы следует нарисовать ориентировочно положение области расслаивания на треугольнике Гиббса. Если, например, даны вода (а), этиловый спирт (В) и бензол (С), то известно, что вода и бензол при комнатной температуре очень слабо взаимно растворимы, тогда как этиловый спирт неограниченно растворим и в воде и в бензоле. Следовательно, область расслаивания должна захватывать практически всю сторону АС треугольника (см. рис.). Этиловый спирт может в некоторой степени одновременно растворять как воду, так и бензол, а потому некоторая область площади треугольника вблизи вершины В должна отвечать трехкомпонентному раствору. Если при этом учесть, что по сто-

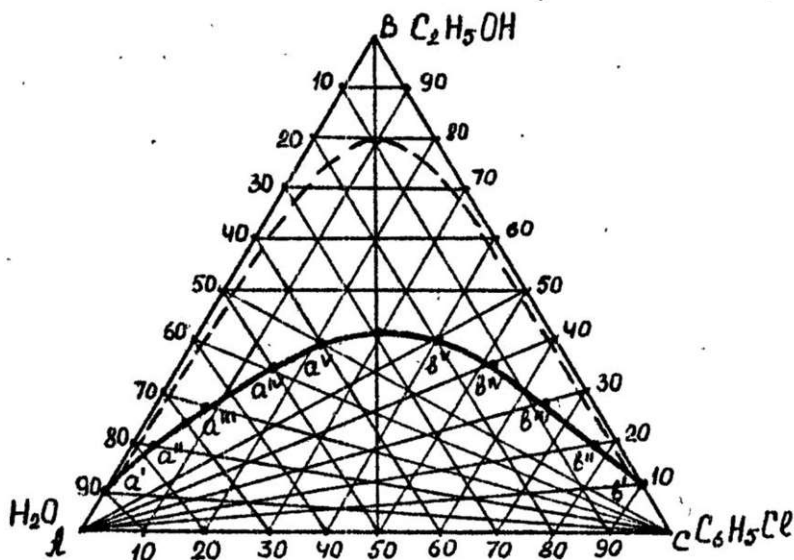


Рис. Пример построения области составов трехкомпонентной системы, при которой система расслаивается с образованием 2-х фаз.

ронам АВ и ВС имеет место неограниченная растворимость, то граница области расслаивания должна иметь вид примерно как у кривых, нанесенных пунктирной и сплошной линиями на рис.

Исходя из этих соображений, для первой серии титрований готовятся растворы, содержащие по объему, по весу или в мольных долях (в зависимости от задания преподавателя) 90% А и 10% В, 80% А и 20% В, 70% А и 30% В, 60% А и 40% В, 50% А и 50% В. Ниже будет рассмотрен пример, когда состав выражается в объемных процентах.

При титровании каждого из приготовленных растворов, например 90% А и 10% В компонентом С состав раствора изменяется по прямой, соединяющей вершину С треугольника и точку I на стороне АВ (состав этой точки 90% А и 10% В), отвечающую составу исходной двойной смеси. После добавления некоторого количества компонента (С) наблюдается помутнение раствора вследствие образования второй фазы. Состав тройной системы, отвечающей первым признакам помутнения, на рис. помечен точкой (αI).

Положение точки aI определяется следующим образом. Находим, какой процент от общего объема составляет объем добавленного компонента C .

$$\% C = \text{число мл}(C) / (\text{число мл}(A) + \text{число мл}(B) + \text{число мл}(C)) \times 100\%$$

Таким образом, искомая точка лежит на пересечении прямой, соединяющей точку I и вершину C и линии, параллельной стороне AB , отвечающей числу процентов компонента C . Таким образом находим положение следующих точек aII , $aIII$ и т.д. Линия, проведенная по этим точкам, представляет собой участок границы области расслаивания. Форма полученной кривой показывает, что после пятого титрования найдено около половины границы области расслаивания и титровать бинарные смеси, еще более богатые компонентом (B) уже нет смысла, так как либо будет расходоваться слишком много компонента (C) , либо вообще линия, соединяющая точку исходного состава на стороне AB с вершиной C , не будет пересекать область расслаивания, например, линия CX на рис.

Поэтому следует переходить к серии растворов BC с составом 90% C и 10% B , 80% C и 20% B , 70% C и 30% B , 60% C и 40% B , 50% C и 50% B и вести титрование компонентом A до первого помутнения. При этом получается вторая ветвь кривой расслаивания.

Если первые 5 титрований показывают, что ожидается кривая, подобная пунктирной кривой на рис. то, конечно, надо продолжить в сторону еще большего содержания компонента B . Поэтому после I серии титрований (5 опытов) результаты следует нанести на треугольник, чтобы определить тип кривой расслаивания.

Практическое выполнение работы

Количество компонентов отмеривают с помощью бюретки. Титрование ведется в обычных пробирках, общий объем титруемой двойной смеси берется 3 мл. Титрование ведется с точностью до одной капли. Содержимое пробирки после каждого добавления компонента, находящегося в бюретке, энергично взбалтывается и затем полученный раствор рассматривается на темном фоне при боковом освещении. При этом делается заметным появление даже очень незначительной мути. Записав количество компонента, пошедшего на титрование, для проверки добавляют из бюретки еще две-три капли, чтобы убедиться в быстром помутнении раствора от добавления избытка третьего компонента.

Выше было описано титрование однородных растворов до начала расслаивания. Ту же кривую расслаивания можно получить, исходя из бинарных смесей взаимно нерастворимых компонентов (А) и (С), т.е. из двухфазных систем, и титруя компонентом (В) до исчезновения второй фазы, т.е. до исчезновения мути. Подобная кривая является прекрасной проверкой первой кривой. По степени сходимости первой и второй кривых студенты могут судить о качестве своей работы. Обычно для проверки первой кривой можно ограничиться тремя точками, полученными титрованием двухфазной системы.

Плоские треугольные диаграммы описывают фазовые превращения в зависимости от состава при постоянной температуре и постоянном давлении. Исследование ведется в открытой аппаратуре при атмосферном давлении, которое в течение эксперимента изменяется незначительно. Работая при комнатной температуре, можно обойтись без термостата. При работе с агрессивными и летучими жидкостями эксперимент следует проводить в вытяжном шкафу. Исследование тройных смесей с очень летучими компонентами требует специальной закрытой аппаратуры. В учебных задачах берутся тройные системы из высококипящих жидкостей испарением которых можно пренебречь. Однако при каждом взбалтывании рекомендуется закрывать (!!) пробирку корковой пробкой.

Наиболее удобны для исследования при комнатной температуре следующие системы:

1. Вода - ксилол - ацетон
2. Вода - хлороформ - этиловый спирт
3. Вода - хлороформ - гексан
4. Вода - четыреххлористый углерод - этиловый спирт
5. Вода - бензол - ацетон
6. Вода - четыреххлористый углерод - пропиловый спирт
7. Вода - четыреххлористый углерод - изопропиловый спирт
8. Вода - бензол - изопропиловый спирт
9. Вода - циклогексан - пропиловый спирт
10. Вода - циклогексан - изопропиловый спирт

Опытные данные сводятся в таблицу.

Исходная смесь А и В ! Компонент С ! Тройная смесь после титров,

Компонент	Компонент	Расход на	А	В	С
мл.об.% А	В об.%мл	титр.мл	об.%	об.%	об.%

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Любая реакция в любое физико-химическое превращение обычно сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла. Существует несколько видов теплот растворения и разбавления.

Интегральной теплотой растворения ΔH_m называют теплоту, сопровождающую растворение 1 моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы получился раствор определенной концентрации m . Величина наблюдаемого теплового эффекта определяется свойствами растворяемого вещества и природой растворителя и может изменяться в достаточно широких пределах. Теплота растворения твердых веществ с атомной и молекулярной решеткой обычно близка к теплоте плавления.

Для электролитов теплоты растворения являются суммой двух тепловых эффектов: поглощение теплоты при разрушении кристаллической решетки и выделение теплоты при сольватации ионов молекулами растворителя. Интегральная теплота растворения является функцией концентрации раствора $\Delta H_m = f(m)$. Интегральная теплота растворения при $m \rightarrow 0$, т.е. "бесконечном разбавлении" называется первой теплотой растворения $\Delta H_{m \rightarrow 0} = \Delta H_0$ а при насыщении ($m = S$ (растворимости) называется полной теплотой растворения.

Дифференциальная теплота растворения соответствует добавлению 1 моля растворенного вещества к бесконечно большому количеству раствора концентрации

В очень разбавленных растворах $\Delta \bar{H}_m$ практически совпадает с первой интегральной теплотой растворения ΔH_0 . В концентрированных растворах они нередко различаются не только величиной, но и знаком. Важной величиной является дифференциальная теплота растворения в насыщенном растворе $\Delta \bar{H}_m = f(m)$ при $m = S$, которой иначе называют "последней теплотой растворения". Зависимость растворимости от температуры определяется знаком этой величины.

Рассмотрим равновесное растворение твердого вещества в растворителе. $A(тв) + \text{растворитель} \rightleftharpoons A(\text{насыщенный раствор})$
Если X_2 - мольная доля вещества A в насыщенном растворе, то константа равновесия для рассматриваемого процесса $K = X_2$, если

пренебречь изменением концентрации растворителя.

Тогда, воспользовавшись уравнением изобары Вант-Гоффа, получим соотношение

$$\frac{\partial \ln x_2^{\text{н.к.}}}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{насыщ.}}}{RT^2}$$

где $\Delta \bar{H}_{\text{насыщ.}}$ — дифференциальная теплота растворения вещества А в насыщенном растворе, рассчитанная при допущении, что коэффициент активности растворенного вещества в насыщенном растворе равен единице при всех температурах. Если рассматривать достаточно концентрированные растворы, то следует концентрацию заменить на активность

$$\frac{\partial \ln a_{2, \text{нас.}}}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{насыщ.}}}{RT^2}$$

Это уравнение может быть получено и другим путем.

Запишем выражение для химического потенциала растворенного вещества:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

и воспользуемся уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta G) \right]_p$$

Так как в насыщенном растворе имеется равновесие между компонентами в твердой фазе и в растворе, то $\mu_{2, \text{нас.}} = \mu_T$

$$\mu_{2, \text{нас.}} - \mu_T = \mu_2^0 + RT \ln a_{2, \text{нас.}} - \mu_T = 0; RT \ln a_{2, \text{нас.}} = \mu_2^0 - \mu_T = \Delta G^0$$

Если при расчете a_2 в качестве стандартного состояния второго компонента принята чистая жидкость, то μ_2^0 соответствует этому состоянию, а $\Delta G^0 = \mu_2^0 - \mu_T$ равно изменению функции

$$G \text{ для плавления одного моля вещества. Отсюда по уравнению Гиббса-Гельмгольца } -RT \ln a_{2, \text{нас.}} = \Delta H_{2, \text{пл.}} + T \left[-R \ln a_{2, \text{нас.}} - RT \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, \text{нас.}} \right] \text{ и } \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right)_{p, \text{нас.}} = \frac{\Delta H_{2, \text{пл.}}}{RT^2}$$

Растворение твердого вещества в жидкости можно представить как два последовательно протекающих процесса: 1) плавление твердого вещества; 2) смешение двух жидкостей. В случае идеальных растворов теплота второго процесса равна нулю и величина $\Delta H_2 \text{ раств.}$ равна теплоте плавления твердого вещества и не зависит от выбора растворителя.

В неидеальных растворах $\Delta H_2 \text{ раств.} \neq \Delta H_2 \text{ пл.}$ и $a_2 = \gamma_2 x_2$, т.к. $\gamma_2 \neq 1$.

Для таких растворов

$$\frac{\partial \ln x}{\partial T} = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} - \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_{р, нас.} = \frac{\Delta \bar{H}_{рассв.}}{RT^2}.$$

Проинтегрировав уравнение

$$\frac{\partial \ln a_2}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{рассв.}}{RT^2}$$

в пределах от температуры плавления T_0 и $a_2=1$ до $T < T_0$ и текущего значения активности a , получаем:

$$\ln a_2 = - \frac{\Delta \bar{H}_{рассв.}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = - \frac{A}{T} + B$$

или, если рассматривать малорастворимые вещества (разбавленные растворители), то

$$\ln \frac{x''}{x'} = \frac{\Delta \bar{H}_{рассв.}}{R} \left(\frac{T'' - T'}{T'' T'} \right)$$

откуда можно определить дифференциальную теплоту растворения

Отношение мольных долей x''/x' можно заменить на отношение других единиц концентраций. Таким образом, зависимость $\ln a_2$ от $1/T$ выражается прямой линией, тангенс угла наклона α , которой связан парциальной теплотой растворения соотношением:

$$\Delta \bar{H}_p = -R \operatorname{tg} \alpha$$

Экспериментальная часть.

Для нахождения растворимости труднорастворимых электролитов удобно воспользоваться определением электропроводности растворов. Удельной электропроводностью раствора (κ) называется электропроводность 1 см^3 раствора, помещенного между параллельными электродами площадью 1 см^2 при расстоянии между ними 1 см . Если рассматривается объем раствора, который содержит эквивалент электролита, то его электропроводность называется эквивалентной и связана с удельной соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C},$$

где C — концентрация раствора в экв/л.

Поскольку рассматриваются растворы труднорастворимых соединений, то они по своему поведению приближаются к бесконечно

разбавленным растворам электролитов, для которых по закону Кольрауша эквивалентная электропроводность электролитов равна сумме подвижностей катиона и аниона (последние величины могут быть взяты из справочника). Тогда

$$C = \frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda_{\infty}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda_A + \lambda_K} \text{ (для бинарного электр.)}$$

Для измерения R воспользуемся мостом переменного тока Р-38, который позволяет измерять сопротивление $R = \rho \cdot \frac{l}{S} f$, где ρ - удельное сопротивление, $\rho = \frac{1}{\kappa}$, а l - расстояние между электродами сосуда по измерению электропроводности, а S - площадь их поверхности, а f - фактор, зависящий от геометрических особенностей сосуда. Т.к. l , f , S постоянны для данного сосуда, то можно написать $\kappa = \frac{K}{R}$, где K - постоянная сосуда. Величину K определяют по электропроводности стандартных растворов KCl.

$$K = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl} = \kappa_{KCl} \cdot \frac{l}{L_{KCl}},$$

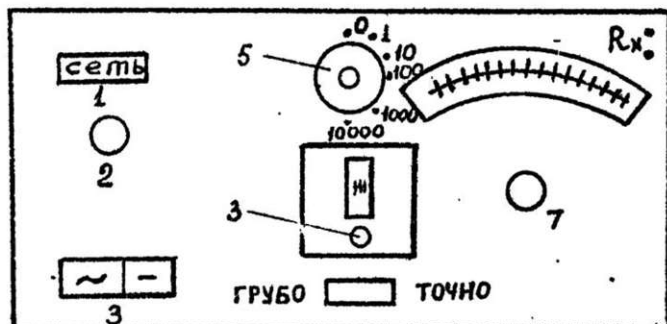
где κ_{KCl} - удельная электропроводность стандартного раствора KCl (справочные таблицы). Т.к. электропроводность электролитов сильно зависит от температуры, необходимо термостатировать сосуд, т.е. все измерения должны соответствовать определенной температуре (указание преподавателя), поддерживаемой в термостате.

Для измерения R подключают электроды к клеммам R_x моста переменного тока Р-38. Устанавливают нуль прибора, поворачивая соответствующий переключатель в положение "установка нуля", добиваясь с помощью корректора при положении переключателя гальванометра 3 в положение "точно", чтобы стрелка гальванометра пришла в нулевое положение, затем переводят переключатель гальванометра в положение "грубо" и уравнивают мост вращением рукоятки плеча сравнения 5 и реохорда 7, устанавливая стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем переводят переключатель в положение "точно", опять уравнивают мост, и производят отсчет значений сопротивления, умножая показания плеча сравнения 5 на показания шкалы реохорда.

После определения постоянной сосуда приступают к измерению сопротивления растворов труднорастворимой соли. Однако, чтобы провести правильные измерения этой величины, необходимо учиты-

вать электропроводность воды. Электропроводность воды может быть определена из справочника.

Если электропроводность воды определяется экспериментально, обратить внимание на то, чтобы сосуд был тщательно вымыт, а вода была свежерегенанной. Проведя определение $R_{\text{H}_2\text{O}}$ для дистиллированной воды, снова заменяют воду в сосуде и повторяют определение до получения совпадающих результатов. Рассчитывают $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}}$ по формуле: $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K}{R_{\text{H}_2\text{O}}}$



Определение константы электролитического сосуда и удельной электропроводности дистиллированной воды

№ п/п	Электролит	Показание плеча сравн.	Отсчет по шкале	R_x	$\mathcal{E}$ электр.	K приб.	$\mathcal{E}$ H_2O
1.	KCl						
2.	KCl						
3.	Вода						
4.	Вода						

Далее приступают к определению растворимости соли, для чего помещают колбу с раствором и осадком труднорастворимой соли в термостат и выдерживают 10-15 минут, после чего электроды ополаскивают раствором соли и наливают в сосуд столько раствора, чтобы электроды были полностью погружены в раствор, термостатируют сосуд 10-15 минут, и определяют электропроводность раствора. $\mathcal{E}_{p-pa} = \frac{K}{R_{p-pa}}$

Рассчитывают растворимость соли по уравнению

$$C = \frac{(\alpha_{p-pa} - \alpha_{H_2O}) \cdot 1000}{\lambda_{+}^{+} + \lambda_{-}^{-}} \quad \text{г-экв/л}$$

Определение растворимости..... при температуре ...°C

№ п/п	R	m	R _x	α_{p-pa}	$\alpha_{p-pa} - \alpha_{H_2O}$	$\lambda^{+} + \lambda^{-}$	$\frac{\text{г-экв/л}}{C}$

После определения растворимости соли при одной температуре повторяем все определения K , α_{H_2O} , $\alpha_{p-pa} - \alpha_{H_2O}$, C еще для четырех различных температур по заданию преподавателя.

Далее рассчитывает дифференциальную теплоту растворения, построив график зависимости $q = \ln C / [\frac{1}{T}]$ и определив также тангенс угла наклона на прямой к оси $1/T$.

Ответственный за выпуск Мечковский Людвиг Антонович
Подписано к печати 15.12.95г. Заказ 547.
Тираж 200 экз. Формат бумаги 60х84/16. Объем печ.л.
Бумага № 3. Бесплатно.
Отпечатано на ротапринте БГУ.
220050 г.Минск, Бобруйская 7.