

Курунина Г.М.

**Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая химия» для
студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»**

Волжский

2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г.М. Курунина

Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая химия» для
студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Электронное учебное пособие



2018

1

УДК 544(07)
ББК 24.5я73
К 938

Р е ц е н з е н т ы:

Филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования «Национальный исследовательский
университет «МЭИ» в г. Волжском,
профессор кафедры «Технология воды и топлива», к.х.н., с.н.с.
Гончарова Л. К.,
начальник ОТК ОАО «Эктос-Волга»
Тюленцева Л.Е.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Курунина, Г. М.

Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая химия» для
студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие
процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»
[Электронный ресурс] : учебное пособие / Г. М. Курунина ; ВПИ
(филиал) ВолгГТУ. - Электрон. текстовые дан. (1 файл: 737 Кб). –
Волжский, 2018. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул.
экрана.

ISBN 978-5-9948-2813-7

В пособии описан ход выполнения лабораторных работ, а также приведен
краткий теоретический материал, который может быть использован студентами как
для подготовки к лабораторным работам, так и для отчета; дан перечень вопросов к
отчету лабораторных работ, указан список литературы. Учебное пособие
предназначено для студентов, изучающих дисциплину «Физическая химия»,
обучающихся на очной и заочной формах обучения по направлению подготовки
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии». Профиль подготовки «Машины и аппараты
химических, нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств».

Ил. 23, табл. 8, библиограф.: 9 назв.

ISBN 978-5-9948-2813-7

© Волгоградский
государственный
технический университет, 2018
© Волжский политехнический
институт, 2018

Оглавление

		Стр.
1	Правила по технике безопасности	4
2	Лабораторная работа № 3. Изучение термодинамических параметров при равновесии в системе жидкость-пар	4
2.1	Лабораторная работа № 8 Изучение взаимной растворимости трёхкомпонентных систем	9
2.2	Фазовое равновесие	11
3	Лабораторная работа № 6. Перегонка бинарных смесей.	23
3.1	Растворы	26
4	Лабораторная работа № 10. Изучение скорости реакции иодирования ацетона	39
4.1	Химическая кинетика	44
5.	Лабораторная работа № 14 Исследование гальванического элемента Даниэля-Якоби	49
5.1	Гальванические элементы	52
	Список рекомендуемой литературы	64

1. Правила по технике безопасности при выполнении лабораторных работ

1. Прежде чем приступить к лабораторным работам изучите методики их проведения, получите разрешение (допуск) преподавателя на выполнение работы.

2. Выполнение той или иной работы разрешается только на специально оборудованном рабочем месте. Хождение по лаборатории, не связанное с проведением эксперимента, запрещается.

3. Осторожно обращайтесь со всеми приборами и установками. При небрежном отношении прибор может быть выведен из строя, а сосуд разбит. В случае каких - либо неисправностей в работе установки сообщите о них преподавателю или лаборанту. Не пытайтесь самостоятельно их устранить.

4. В случае попадания на руку кислоты или щёлочи немедленно смыть их под краном струей воды.

5. Использованные растворы сливать в специальную ёмкость с надписью «Слив».

6. При выполнении работы соблюдайте максимальную осторожность. Помните, что невнимательность, небрежность, поверхностное ознакомление с применяемыми приборами и оборудованием могут повлечь за собой несчастные случаи.

7. Доложите преподавателю о полученных результатах. Рабочее место по окончании работы приведите в порядок и сдайте дежурному или лаборанту.

2. Лабораторная работа № 3

Изучение термодинамических параметров при равновесии в системе жидкость-пар

Цели работы:

1. Ознакомление с явлениями фазового превращения на примере процесса кипения жидкостей.

2. Ознакомление с динамическим методом определения давления насыщенного пара.

3. Изучение зависимости температуры кипения от давления насыщенного пара.
4. Построение диаграммы равновесия в координатах «температура - состав».
5. Проведение качественной оценки полярности жидкости по величине энтропии.

Необходимые приборы, посуда и реактивы:

- 1) Двугорловая колба – 30 см³ – 1 шт;
- 2) Термометр 0 – 100 °С с ценой деления 0.1° – 1 шт;
- 3) Обратный холодильник – 1 шт;
- 4) Насос Камовского;
- 5) Электроплитка;
- 6) Манометр;
- 7) Исследуемые жидкости: ацетон, этанол, четыреххлористый углерод;
- 8) Фарфоровые кипелки.

Основные методы измерения давления насыщенного пара могут быть разбиты на три группы.

1. Статистические методы основаны на непосредственном измерении давления насыщенного пара при данной температуре. (Эти методы применяются при исследовании летучих жидкостей).

2. Динамические методы основаны на определении температур кипения при различных внешних давлениях. (Эти методы применяются при исследовании жидкостей средней летучести). Зависимость давления от температуры находят, доводя жидкость до кипения при различных внешних давлениях и определяя температуру кипения. В этом случае независимой переменной (ее устанавливает экспериментатор) является внешнее давление, а зависимой – температура кипения (устанавливаемая без вмешательства экспериментатора).

3. Для труднолетучих жидкостей применяют высокочувствительные мембранные манометры или рассчитывают давление пара по скорости испарения вещества в вакууме.

В данной работе используется динамический метод измерения давления насыщенного пара. Определение зависимости температуры кипения от давления производится на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Порядок выполнения работы

1. В двугорловую колбу (4) через отверстие, предназначенное для подключения обратного холодильника, залейте исследуемую жидкость так, чтобы резервуар термометра находился на небольшом расстоянии (1-2 мм) от поверхности жидкости и не касался ее; для устранения локальных перегревов и облегчения процесса парообразования в колбе должны находиться 2-3 кусочка фарфора (“кипелки”).

2. Подсоедините обратный холодильник (7) к колбе (4) и проверьте герметичность системы.

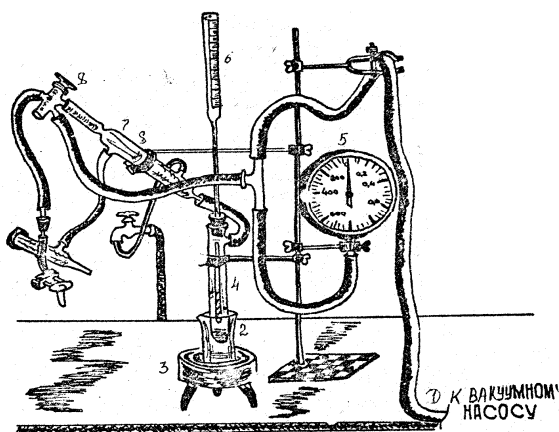


Рисунок 1 – Схема установки для определения давления насыщенного пара легколетучих жидкостей

1 – насос Камовского, 2 – стакан, 3 – электроплитка, 4 – двугорловая колба, 5 – манометр, 6 – термометр, 7 – обратный холодильник, 8 – трехходовой кран.

3. Включите электронагреватель (плитку) (3) и нагрейте жидкость до температуры, указанной преподавателем.

4. При помощи насоса Камовского (1) создайте разрежение (60 кПа). Понижение давления в системе определяется по манометру (5).

5. Проведите наблюдение за изменением температуры кипения по термометру (6) при заданном давлении в системе. Дождавшись равномерного кипения жидкости и прекращения подъема температуры, снимите показания термометра.

6. Переход к следующему состоянию равновесия «жидкость – пар» осуществляется повышением в системе давления на 10 кПа при помощи крана (8). Кипение в этот момент прекращается и начинается подъем температуры. Увеличение давления насыщенного пара производится интервалами в 10 кПа до тех пор, пока оно не сравняется с внешним давлением. В каждом интервале снимите показания манометра и термометра при кипении жидкости и внесите их в табл. 1.

7. Слейте исследуемый раствор в склянку, из которой взяли данную жидкость.

8. Налейте в колбу вторую исследуемую жидкость и проведите с ней эксперимент, описанный выше; все полученные данные внесите в табл. 1

Таблица 1

№/п	t, °С	T, °К	$\frac{1}{T}$	Давление			
				Измеренное ($P_{\text{изм}}$), Па	Атмосф. ($P_{\text{атм}}$), мм.рт.ст., Па	Истин. ($P_{\text{ист}}$), Па	ln P
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Жидкость № 1</i>							
1				60			
....7			0			
<i>Жидкость № 2</i>							
1				60			
....7			0			

Порядок расчета

1. Заполните табл. 1, учитывая, что манометр показывает разрежение в системе, а не давление насыщенного пара. Давление насыщенного пара определяется как разность между атмосферным давлением (показания барометра) и показанием манометра: $P_{\text{ист}} = P_{\text{атм}} - P_{\text{измер}}$.

При расчете давления, следует все значения привести в единую систему единиц. **Внимание:** $1 \text{ мм. рт. ст.} = 133,322 \text{ Па}$.

2. Рассчитайте теплоту испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ для всех указанных температур, принимая за T_1 значение первого опыта, а за T_2 все остальные температуры. Рассчитайте среднее значение теплоты кипения жидкости.

3. Постройте графики в координатах $P = f(T)$ и $\ln P = f(1/T)$.
4. Для всех опытов вычислите изменение энтропии ΔS по уравнению (14) и графическим методом (11) и энергию Гиббса ΔG (13).
5. Из графика $P = f(T)$ экстраполяцией определите температуру кипения жидкости при нормальных условиях и сравните её с величиной, указанной в справочнике.
6. Из графика $\ln P = f(1/T)$ найдите значение тангенса угла наклона прямой линии и графическим способом определите теплоту кипения жидкости (11).
7. Рассчитайте теплоту испарения жидкости по правилу Трутона (15) для всех опытов; найдите среднее значение этой величины.
8. Полученные результаты занесите в табл. 2.

Таблица 2

№ п/п	Т, °К	Энтальпия, кДж/моль			ΔS , Дж/моль град	ΔG , Дж/моль	Полярность жидкости
		ΔH аналит.	ΔH графич.	ΔH , по Трутону			
1	2	3	4	5	6	7	8
Жидкость 1							
1							
...7							
Жидкость 2							
1							
...7							

9. Проведите анализ экспериментальных и расчетных данных.

Рассчитайте ошибку по формулам:

$$D_1 = \frac{\Delta H_{ан.} - \Delta H_{гр}}{\Delta H_{ан}} 100 \%. \quad D_2 = \frac{\Delta H_{ан.} - \Delta H(по\ Трутону)}{\Delta H_{ан}} 100 \%.$$

10. Сделайте соответствующие выводы по проделанной работе.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определения следующим понятиям: система, гомогенная и гетерогенная системы, фаза, фазовое равновесие, плавление, кристаллизация, испарение, кипение, конденсация, сублимация (возгонка), полиморфные превращения, теплота кипения, энергия Гиббса, энтропия, энтальпия, температура кипения, нормальная температура кипения.
2. Начертите диаграмму состояния чистого вещества. Какая точка на

- диаграмме называется тройной? Чем она отличается от точки плавления?
3. Каковы признаки и свойства гетерогенного фазового равновесия?
 4. Каковы основные условия фазового равновесия?
 5. Выведите уравнение Клаузиуса - Клапейрона.
 6. Напишите дифференциальную форму уравнения Клаузиуса - Клапейрона для фазовых превращений и проинтегрируйте его.
 7. По каким формулам можно рассчитать теплоту испарения?
 8. Сформулируйте правило Трутона. Как качественно оценивают полярность жидкости? Какие жидкости называются ассоциированными?
 9. По каким формулам определяют энергию Гиббса и изменение энтропии?
 10. Напишите уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процессов испарения, конденсации, плавления, кристаллизации, сублимации, полиморфного превращения.

2.1 Лабораторная работа № 8

Изучение взаимной растворимости трёхкомпонентных систем

Цель работы:

Изучение взаимной растворимости жидкостей в трехкомпонентных системах с одной парой неограниченно растворимых жидкостей и построение диаграммы трехкомпонентной системы.

Необходимые посуда и реактивы :

- 1) Четыреххлористый углерод (бензол, толуол, хлороформ, ксилол);
- 2) Ацетон (метанол, этанол, уксусная кислота); 3) Дистиллированная вода;
- 4) Микробюретка на 5 мл- 1 шт; 5) Градуированные пробирки с притертой пробкой на 10 мл – 9 шт. 6) Груша – 2 шт; 7) Пипетка на 5 мл – 2 шт.

Порядок выполнения работы

1. В градуированных пробирках с притертыми пробками готовят двухкомпонентную систему из двух неограниченно смешивающихся жидкостей, состав которых представлен в табл.3:

Таблица 3

№ колбы	Исходные компоненты, мл			Содержание компонентов, в объем. %		
	А	В	С	А	В	С
1						
2....						

Суммарный объем двухкомпонентной системы равен 5 мл. В качестве компонента А можно использовать четыреххлористый углерод, в качестве

компонента B – ацетон, а качестве компонента C - воду. Состав двухкомпонентной системы рассчитывается по формуле:

$$\omega_{OB}(A) = \frac{X_{мл}(A)}{5_{мл}} \cdot 100\% .$$

2. Растворы титруют из микробюретки дистиллированной водой до появления мути. После каждой добавленной капли колбу закрывают пробкой и тщательно встряхивают. Если муть, исчезающая при отстаивании, появляется при повторных встряхиваниях, значит титрование окончено. Результаты титрования занесите в таблицу. Состав системы, отвечающий началу расслоения, рассчитывается по формуле:

$$\omega_{OB}(C) = \frac{X_{мл}(C)}{5_{мл} + X_{мл}(C)} \cdot 100\% .$$

3. Строят треугольник концентраций. При этом, в соответствии со свойствами треугольника, длина высоты составляет 100% . При построении треугольника надо помнить, что длина высоты не равна длине стороны, а составляет примерно 87 % от неё, следовательно, длина стороны 100 мм, а высота 87 мм. Для нанесения точек на треугольник Гиббса следует каждую точку линии AB , соответствующую составу смеси A и B в рассчитанных выше соотношениях, соединить с вершиной треугольника C . В соответствии со свойствами треугольника Гиббса каждая точка на этих линиях будет характеризоваться постоянным соотношением компонентов A и B .

4. На стороне треугольника AC откладывают объемные проценты воды, соответствующие появлению мути на линиях, проведенных от вершины к основанию при том или ином соотношении компонентов A и B . Через точки, соответствующие объемным процентам воды, проводят прямые, параллельные стороне AB . В соответствии со свойствами равностороннего треугольника на этих линиях концентрация воды будет постоянной. Пересечения этих линий с соответствующими лучами, проведенными из вершины C , дают точки, по которым строится кривая, разделяющая гомогенную и гетерогенную области.

5. Отчет о работе представляют в виде таблицы и диаграммы взаимной растворимости трехкомпонентной системы, построенной по экспериментальным данным в треугольнике концентраций Гиббса.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определения следующим понятиям: система, фаза, компонент, число компонентов, число независимых компонентов, диаграммы состояния, фазовые равновесия, кривая растворимости.
2. Вывод правила фаз Гиббса.
3. Диаграмма состояния воды.
4. Физико-химический анализ. Принципы непрерывности и соответствия.
5. Как изображается состав трехкомпонентной системы?
6. Сущность определения состава компонентов по методу Гиббса.
7. Сущность определения состава компонентов по методу Розебома.
8. Объясните принцип построения объемной и плоской диаграмм «состав - свойство» при $p = \text{const}$.
9. Пользуясь правилом фаз, сопоставьте, какими геометрическими образами передается равновесие одной, двух, трех, четырех фаз соответственно в тройной системе.
10. Объясните свойства треугольника концентраций Гиббса, смысл различных точек и линий треугольника.
11. Покажите гомогенные и гетерогенные области на полученной в работе диаграмме состояния трехкомпонентной системы.
12. В каком направлении движется фигуративная точка при добавлении к системе одного из компонентов?
13. Объемная диаграмма трехкомпонентной системы.
14. Что называется изолинией? Изобразите её на объемной диаграмме состояния трехкомпонентной системы с одной эвтектикой.

2.2 Фазовое равновесие

Фазовыми равновесиями называют равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами, а только лишь осуществляется переход из одной фазы в другую. К фазовым равновесиям относятся процессы испарения, конденсации, плавления, кристаллизации, сублимации, растворения и полиморфных превращений.

Компонентом называется однородное вещество, которое, будучи выделенным из системы, может существовать как угодно долго. Например,

раствор поваренной соли состоит из двух компонентов: воды и хлорида натрия.

Число степеней свободы системы (S) определяется числом термодинамических параметров, которые можно произвольно менять, не нарушая фазового равновесия в системе. К таким параметрам относятся температура, давление и концентрация. Число степеней свободы определяет вариантность системы. Если $S = 0$, то система называется безвариантной или нонвариантной, если $S = 1$ - моновариантной и, если $S = 2$ - бивариантной.

Фаза – это совокупность гомогенных частей гетерогенной системы с одинаковыми физическими и химическими свойствами по всему объему. Одна фаза от другой отделена поверхностью раздела, на которой свойства меняются скачкообразно.

Примеры: вода \leftrightarrow лед; вода \leftrightarrow пар; насыщенный раствор \leftrightarrow осадок.

Уравнение (1) называется **правилом фаз Гиббса**, вывод данного правила можно посмотреть в литературе [9].

$$S = K - \Phi + 2 \quad (1)$$

Если система конденсированная, т.е. отсутствует газовая фаза, в числе переменных величин будет отсутствовать давление и **правило фаз Гиббса для конденсированных систем** будет иметь вид:

$$S = K - \Phi + 1. \quad (2)$$

2.2.1 Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для агрегатных превращений

Процесс перехода системы из одной фазы в другую называется **фазовым превращением**.

К фазовым превращениям относятся: плавление (тв \rightarrow ж); кристаллизация (ж \rightarrow тв); конденсация (п \rightarrow ж); кипение, испарение (ж \rightarrow п); сублимация (возгонка) (тв \rightarrow п); полиморфные превращения ($\alpha \rightarrow \beta$).

Фазовые превращения осуществляются при постоянной температуре:

$t_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 78 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}}(\text{льда}) = 0 \text{ }^\circ\text{C}$:
 $T_{\text{ф.п.}} = \text{const}$

Температура фазового превращения зависит от давления. Зависимость температуры от давления для фазовых превращений была установлена Клапейроном в 1834 году и обоснована Клаузиусом в 1850 году и получила название **уравнение Клаузиуса-Клапейрона для агрегатных превращений.**

Дифференциальная форма уравнения Клаузиуса – Клапейрона имеет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T(V_2 - V_1)} \quad (3)$$

где $T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового перехода, V_1, V_2 – объемы фаз до и после фазового перехода, $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – тепловой эффект фазового перехода.

Рассмотрим уравнение Клаузиуса - Клапейрона для частных случаев:

Для процессов кипения и испарения:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}(V_2 - V_1)} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп.}}(V_2 - V_1)} \quad (4)$$

где V_2 – объём пара, V_1 – объём жидкости, $\Delta H_{\text{исп}}$ – тепловой эффект испарения, $\Delta H_{\text{кип}}$ – тепловой эффект кипения, $T_{\text{кип}}$ – температура кипения, $T_{\text{исп}}$ – температура испарения.

Для процессов плавления и кристаллизации:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}(V_2 - V_1)} \quad (5)$$

где V_2 – объём жидкости, V_1 – объём твёрдого тела, $\Delta H_{\text{пл}}$ – скрытый тепловой эффект плавления, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления.

Для процессов сублимации (возгонки)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{T(V_2 - V_1)} \quad (6)$$

где V_2 – объём пара, V_1 – объём твёрдого вещества, $\Delta H_{\text{субл}}$ – тепловой эффект сублимации, $T_{\text{субл}}$ – температура сублимации.

Для процессов полиморфного (аллотропного) превращения

Например, α -форма железа переходит в β -форму:

$$\text{Fe} (\alpha) \longrightarrow \text{Fe} (\beta)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(V_{\beta} - V_{\alpha})} \quad (7)$$

где $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ – тепловой эффект полиморфного превращения, $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ – температура полиморфного превращения, $(V_{\beta} - V_{\alpha})$ – изменение объёма данного вещества при полиморфном (аллотропном) превращении.

Рассмотрим процесс фазового перехода на примере кипения.

Кипение – это фазовый переход жидкости в пар, когда процесс парообразования происходит не только с поверхности, но и изнутри жидкости путем образования пузырьков пара при $T = \text{const}$, при $P_{\text{пара}} = P^0_{\text{внеш}}$.

Испарение – это процесс фазового перехода на границе «жидкость – пар», или процесс парообразования со свободной поверхности жидкости.

Температура кипения – это температура, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению.

Нормальная температура кипения – это температура, при которой давление насыщенного пара равно нормальному давлению.

$$P_{\text{нас. пара}} = P_{\text{внеш}}$$

Выведем уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процессов кипения и испарения: 1 моль пара занимает объём равный 22,4 л, а 1 моль жидкой воды – 18 мл или 0,018 л, отсюда видно, что $V_{\text{пара}} \gg V_{\text{жид}}$.

Следовательно, в уравнении Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T(V_{\text{пара}} - V_{\text{жид}})}$$

объёмом жидкости можно пренебречь из-за её малой величины

$\Delta V = V_{\text{пара}}$ и тогда:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{V_{\text{пара}} \cdot T}$$

А из уравнения Менделеева – Клапейрона $PV = nRT$ находим объём.

Для одного моль вещества $n = 1$ моль $PV = RT$, отсюда:

$$V_{пара} = \frac{RT}{p}$$

полученное уравнение подставим в уравнение Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{T \cdot \frac{RT}{p}}$$

Разделим переменные:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} dT$$

И получим уравнение, которое называется **дифференциальная форма уравнения Клаузиуса - Клапейрона для процессов кипения и испарения:**

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} dT \quad (8)$$

Интегрируем полученное уравнение для 2-х состояний:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2} dT$$

сделав ряд соответствующих преобразований, получаем **интегральное уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процессов кипения и испарения:**

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{исп}(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (9)$$

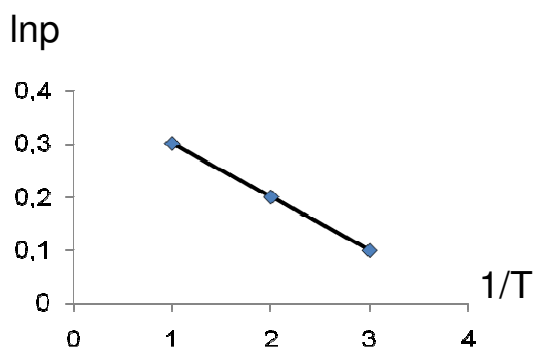
Отсюда можно определить тепловой эффект процесса кипения или испарения:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1}$$

Если провести неопределенное интегрирование дифференциальной формы уравнения Клаузиуса – Клапейрона, то получим уравнения:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (10)$$

Получили уравнение прямой в координатах $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$



Используя линейную зависимость $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для двух давлений и температур можем найти тангенс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln P_2 - \ln P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

далее можно рассчитать тепловой эффект испарения жидкости графическим путем по формуле

$$\Delta H_{исп(жп)} = -R \operatorname{tg} \alpha \quad (11)$$

Определив теплоту кипения вещества аналитически (9) и графически (11), можно рассчитать приращение энтропии в процессе кипения:

$$S_1 - S_c = \Delta S = \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} \quad (12)$$

и изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (13)$$

Кроме того, теплоту кипения можно определить по **правилу Трутона**, которое гласит: *энтропия агрегатных превращений есть величина постоянная, зависящая от вида процесса и природы вещества*. Так при испарении неполярных жидкостей, при нормальной температуре кипения энтропия определяется уравнением:

$$\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} \approx 89,12 \text{ Дж/моль К.} \quad (14)$$

$T_{кип}$ - температура кипения при нормальных условиях.

Используя правило Трутона можно рассчитать тепловой эффект процесса испарения по формуле:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta S_{\text{исп}} \cdot T_{\text{исп}} = 89,12 \cdot T_{\text{кип}}. \quad (15)$$

Эмпирическое правило Трутона достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным для неполярных жидкостей (углеводороды), но не выполняется в отношении полярных (ассоциированных) апротонных и протонных жидкостей (вода, органические кислоты, ацетон). **Ассоциированными**, называются жидкости, в которых молекулы объединяются в ассоциаты за счёт полярности и (или) образования водородных связей. В случае ассоциированных жидкостей постоянная Трутона ΔS имеет более высокое значение, что связано с затратой дополнительной энергии на разрушение ассоциатов. Таким образом, оценить полярность жидкости можно, сравнивая теплоту испарения, вычисленную по уравнению Трутона (15), с экспериментально найденной величиной по уравнению Клапейрона-Клаузиуса (9).

2. 2. 2 Фазовое равновесие однокомпонентных систем

Однокомпонентная система представляет собой индивидуальное вещество, которое может присутствовать одновременно в разных фазах. Если $K = 1$, а параметры P и T – переменные, то правило фаз $S = K - \Phi + 2$ будет выглядеть $S = 3 - \Phi$.

Фазовое состояние системы в зависимости от внешних условий и состава системы определяется при помощи диаграмм состояния, или фазовых диаграмм.

Рассмотрим диаграмму состояния воды (однокомпонентная система), на которую из внешних факторов действуют температура и давление.

Остановимся на области, где вода находится в одной из фаз – речь идет об областях (фазовых полях), ограниченных кривыми АОВ (твердое), ВОС (жидкое) или АОС (газообразное) (рис.2).

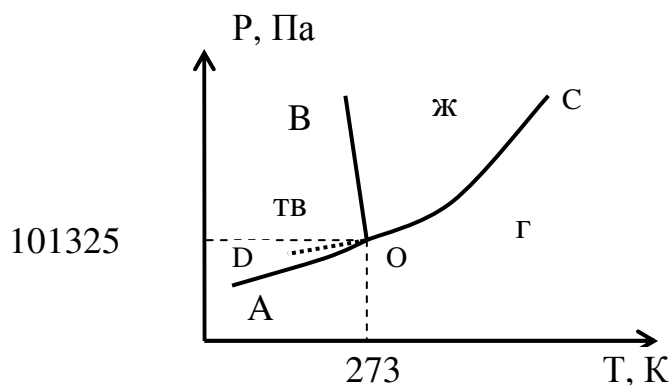


Рисунок 2 - Диаграмма состояния воды

В соответствии с правилом Гиббса $S = K - \Phi + 2$.

$S = 1 - 1 + 2 = 2$, т.е. система бивариантна.

Следовательно, в пределах границ обозначенных областей можно изменять и температуру и давление, не изменяя вида и числа фаз. Причем такие изменения могут быть одновременными независимыми друг от друга.

Кривые OB, OD и OA характеризуют равновесное состояние двухфазной системы:

OB – равновесие твердой и жидкой фаз, т. е. представляют собой зависимость температуры затвердевания от давления, и характеризует процессы плавления и кристаллизации;

OC – равновесие жидкой и газовой фаз, т. е. представляют собой зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры и характеризуют процессы испарения и конденсации;

OA – равновесие твердой и газовой фаз, т. е. представляют собой зависимость давления насыщенного пара над твердой водой от температуры и характеризуют процессы сублимации (возгонки) и десублимации.

Двухфазные системы согласно формуле Гиббса имеют одну степень свободы $S = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$, т. е. на данных участках системы моновариантны. Не изменяя числа и вида фаз, можно в известных пределах произвольно менять или температуру или давление, но не одновременно оба параметра. С изменением одного из этих параметров, например, температуры

другой параметр (давление) тоже изменяется, но в соответствии с изменением первого таким образом, чтобы соотношение этих параметров определялось положением линий ОА, ОВ или ОС.

В общем случае для однокомпонентной системы, когда в равновесии находятся две фазы, а число степеней свободы равно единице ($S = 1$), можно изменить давление при определенной температуре (или температуру при определенном давлении), т. е. две фазы будут находиться в равновесии только при одном фиксированном параметре.

Наклон линии ОВ вправо от вертикальной линии типичен для веществ, которые расширяются при плавлении. Линия ОВ имеет небольшой наклон, что свидетельствует о том, что с повышением давления температура плавления льда понижается. Эту же зависимость можно установить, применив уравнение Клаузиуса-Клапейрона, поскольку мольный объем воды в твердом состоянии больше мольного объема жидкой воды, то $dT/dV < 0$.

Подобное явление объясняется большей плотностью воды по сравнению с плотностью льда. Согласно принципу Ле - Шателье - Брауна, равновесие системы «вода – лед» при увеличении давления сместится в сторону воды, имеющей большую плотность и меньший удельный объем. Если при повышении давления понизить температуру, то равновесие сместится в сторону образования льда.

Снижение плотности воды при затвердевании – аномальное явление. У подавляющего большинства веществ плотность твердой фазы больше, чем жидкой, а с ростом давления равновесие смещается в сторону образования твердой фазы в противоположном направлении по сравнению с водой.

Точка **О** называется тройной; трехфазная система становится инвариантной, т. е. число степеней свободы в соответствии с формулой Гиббса $S = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ равно нулю. Существует только единственное сочетание температуры и давления, при котором все три фазы воды находятся в равновесии: температура равна 273,16 К (0,0098°C), а давление – 610,48 Па (4,579 мм. рт. ст.)

Любое изменение температуры или давления приведет к изменению числа фаз и система из трехфазной превратится в двух- или даже в однофазную.

Кривая ОД, обозначенная на диаграмме штрих – пунктирной линией, характеризует неустойчивое (метастабильное) состояние переохлажденной воды в области устойчивого состояния льда. Переохлажденная вода образуется при осторожном охлаждении чистой воды до температур ниже 0,01°С, не содержащей твердых взвешенных частиц пыли или ионов, которые служат центрами кристаллизации. Внесение кристаллов воды в такую жидкость вызывает мгновенную кристаллизацию - нестабильное состояние переходит в стабильное.

Таблица 4 - Анализ диаграммы состояния воды с учетом правила фаз Гиббса

Поле, линия, точка	Вариантность системы	Число и природа фаз, находящихся в равновесии
Точка О – тройная точка	0	Ф=3 жидкая вода- лед- пар
Любая точка на линии ОВ (на кривой плавления)	1	Ф=2 жидкая вода- лед
Любая точка на линии ОС (на кривой испарения)	1	Ф=2 жидкая вода - пар
Любая точка на линии ОА (на кривой возгонки)	1	Ф=2 лед- пар
Любая точка на плоскости АОВ	2	Ф=1 лед
Любая точка на плоскости ВОС	2	Ф=1 жидкая вода
Любая точка на плоскости АОС	2	Ф=1 пар

2.2.3 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

Для трехкомпонентной системы правило фаз выражается уравнением:

$$C = 3 + 1 - \Phi, \quad C = 5 - \Phi. \quad (16)$$

Из этого уравнения видно, что максимальная вариантность системы равна четырем. Обычно рассматривают условные равновесия, принимая давление

или температуру постоянными. Тогда вариантность системы понижается до трех, и диаграмма состояния будет представлять собой объемную фигуру.

$$C = 4 - \Phi. \quad (17)$$

Для построения диаграммы состояния тройной системы важное значение имеет способ изображения состава.

Если состав трехкомпонентной системы выразить в виде равностороннего треугольника, вершины которого – чистые вещества, стороны – бинарные системы, а любая точка внутри треугольника соответствует трехкомпонентной системе.

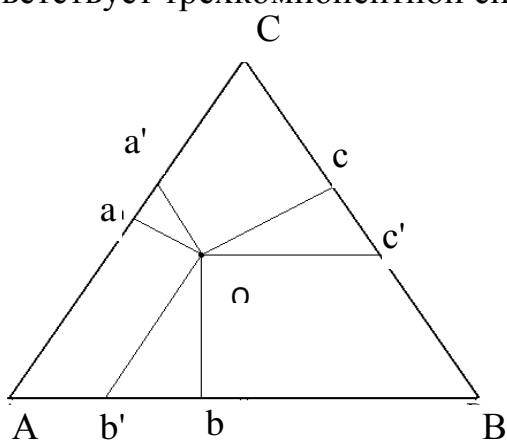


Рис. 3. Треугольник Гиббса для выражения состава трехкомпонентной системы

Содержание компонентов в трехкомпонентной системе можно определить двумя способами: Эти методы основаны на свойствах равностороннего треугольника:

1. **Метод Гиббса.** Метод Гиббса основан на том, что, если из любой точки внутри треугольника провести перпендикуляр к его сторонам, то сумма длин этих перпендикуляров будет равна высоте треугольника.

Чтобы определить состав трехкомпонентной системы методом нужно из данной точки провести линии, перпендикулярные к сторонам треугольника (см.рис.3), то сумма отрезков $aO + bO + cO = h$ (высоте треугольника). Тогда массовую долю любого компонента можно определить по формуле:

$$\omega(A) = \frac{cO}{h} \cdot 100\% \quad (18)$$

Для определения состава данного вещества необходимо брать отрезок, расположенный на противоположной стороне от вершины треугольника, на которой находится данное вещество в чистом виде.

2. Метод Розебома. Метод Розебома основан на следующем свойстве треугольника: если через данную точку провести прямые, параллельные сторонам треугольника, то сумма полученных отрезков будет равна стороне треугольника.

Чтобы определить состав трехкомпонентной системы методом Розебома нужно из данной точки провести линии, параллельные сторонам треугольника (см. рис.3), сумма отрезков $a'O + b'O + c'O = AB$ (длине стороны треугольника). Тогда массовую долю любого компонента можно определить по формуле:

$$\omega(A) = \frac{c'O}{AB} \cdot 100\% \quad (19)$$

Кроме того, для определения состава тройной системы используют **сокращенный метод Розебома**. Сущность его заключается в следующем: через фигуративную точку проводят две линии, параллельные боковым сторонам треугольника. Поведенные прямые делят основание на три отрезка, центральная часть показывает состав компонента С, часть, находящаяся впереди его – содержание компонента В, а позади – компонента А.

Свойства равностороннего треугольника.

1. Линии, параллельные одной из сторон треугольника, являются геометрическим местом точек, отображающих составы с постоянным содержанием того вещества, который указан на противоположной вершине (см.рис.4). Например, на линии SP лежат точки, соответствующие смесям, в которых содержание A и B меняется, содержание же вещества C одинаково (в данном случае выражается длиной отрезка MC').

2. Точки, лежащие на прямой, проведенной внутри треугольника через его вершину, изображают системы с постоянным отношением концентраций двух веществ, указанных на других вершинах треугольника (рис.4).

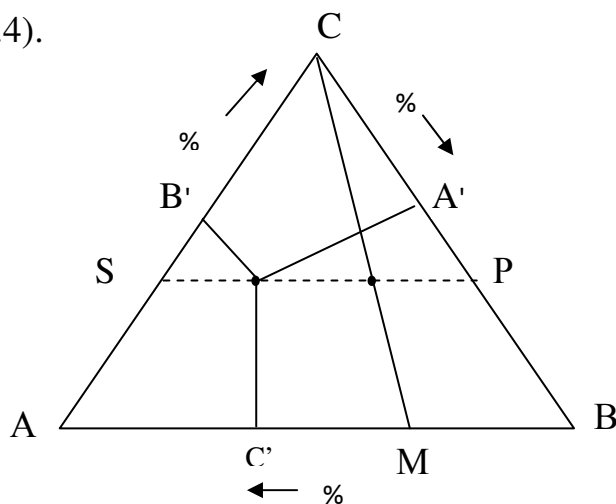


Рис. 4. Треугольник Гиббса для выражения состава трехкомпонентной системы

При этом содержание третьего компонента в системе тем больше, чем ближе расположена точка, отображающая состав, к соответствующей вершине. На противоположной стороне концентрация третьего компонента равна нулю.

3. Лабораторная работа № 6 Перегонка бинарных смесей.

Цель работы:

1. Определение состава растворов, температур кипения;
2. Построение диаграммы равновесия «жидкость - пар» бинарной системы в координатах «температура - состав».

Необходимые приборы, посуда и реактивы:

- 1) Эбулиоскоп – 1 шт;
- 2) Термометр- 1 шт;
- 3) Электроплитка –1шт;
- 4) Сосуд для отбора конденсата – 1 шт;
- 5) Смеси: хлороформ-ацетон; четыреххлористый углерод – ацетон; этиловый спирт - четыреххлористый углерод.

Порядок выполнения работы

1. Для определения состава растворов необходимо определить температуру кипения растворов и чистых веществ, а также состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью определённого состава при температуре кипения, для чего измеряют показатели преломления чистых веществ и всех растворов известного состава.

2. Измерение температуры кипения производится на установке, изображённой на рис. 5, в которой ртутный резервуар термометра обрызгивается каплями кипящей жидкости, т.е. находится в термическом контакте как с паром, так и с жидкостью.

3. В перегонный куб (рис.5) заполняют исследуемой жидкостью объемом 4-6 мл., нагревают на электроплитке с асбестовой сеткой. В сосуде находятся несколько кусочков пемзы или фарфора для равномерного кипения. Обратный холодильник можно вращать на шлифе таким образом, что при вертикальном положении он служит обратным холодильником, а при повороте вниз может быть использован для отбора дистиллята. Для контроля процесса служит термометр.

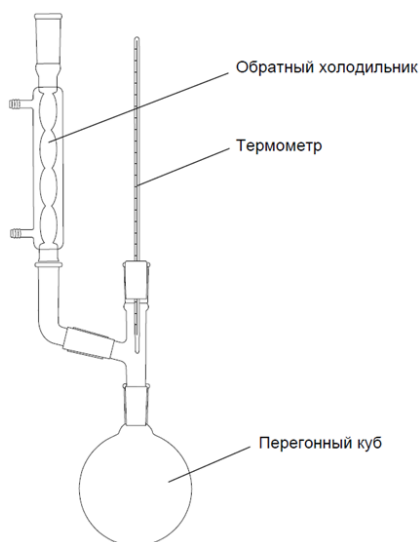


Рисунок 5 - Схема установки для перегонки жидкой смеси

Раствор нагревают при вертикально поставленном холодильнике до установления постоянной температуры кипения, после чего поворачивают холодильник и отбирают пробу в количестве 4-5 капель дистиллята, которая тут же анализируется на рефрактометре. Призмы рефрактометра необходимо перед каждым определением осторожно осушить фильтровальной бумагой и слегка протереть.

4. Далее опыт повторяют со следующими составами. Отработанные смеси сливаются в «слив».

5. Состав пара определяют, измеряя показатель преломления собранного дистиллята и пользуясь кривой зависимости показателя

преломления от состава. На оси абсцисс откладывают состав в мольных %, на оси ординат - температуры кипения чистых жидкостей и исследуемых растворов. Каждой температуре (кроме температур чистых жидкостей) будут соответствовать две точки, определяющие состав жидкости и состав равновесного с ней пара. Соединяя соответствующие точки, получают две кривые: жидкости и пара.

6. Экспериментальные данные сводят в табл. 5.

Таблица 5

Номер пробы	Температура кипения, °С			Показатель преломления		Состав жидкости, %	Состав пара, %
	до отбора пробы	после отбора пробы	средняя	жидкость	дистиллят		
1	2	3	4	5	6	7	8
1....3							

Порядок расчета.

1. Для жидкого состава бинарной системы строят график в координатах «показатель преломления – состав» (прямую проводят по методу наибольшего приближения к точкам).

2. Показатель преломления дистиллята отмечают на оси ординат, сносят на построенную прямую линию, а затем на ось абсцисс. Точка укажет состав паровой фазы. Таким образом, поступают со всеми системами. Полученные значения заносят в графу 8 табл. 5.

3. Получив таким образом для каждой температуры два состава (жидкости и пара), строят график в координатах «температура кипения – состав».

4. Определите тип диаграммы, проанализируйте ее (подпишите фазовые поля, укажите линию пара и жидкости, рассчитайте число степеней свободы).

5. При указанной преподавателем температуре и соответствующей точке определите массовую долю жидкой и паровой фаз.

6. Сделайте соответствующие выводы.

Контрольные вопросы:

1. Дайте определение следующим понятиям: система, фаза, компонент, химический потенциал, раствор (насыщенный, ненасыщенный), кипение, испарение, дистиллят, парциальные давления.
2. Какие растворы называются идеальными и неидеальными? При каких условиях они образуются? Чем объясняются положительные и отрицательные отклонения от идеальности (закон Рауля)?
3. Какие жидкие смеси называются азеотропными? Приведите конкретные примеры азеотропных смесей.
4. Каков порядок определения состава пара над раствором?
5. Сформулируйте законы Коновалова. Какое значение они имеют для техники разделения жидких смесей на отдельные компоненты?
6. Изобразите схематически изобарическую диаграмму «температура кипения – состав» и разберите применение правило фаз к равновесному переходу жидкой смеси в пар.
7. В чем сущность простой и фракционной (дробной) перегонки?
8. На чем основан принцип разделения смесей в ректификационных колоннах?
9. Объясните, как меняется состав жидкой и паровой фазы при охлаждении бинарной жидкости для точки на диаграмме, указанной преподавателем.
10. Объясните правило рычага.

3.1 Растворы

Раствором называется многокомпонентная однородная система, состоящая из двух или нескольких компонентов, состав которой может непрерывно и произвольно меняться в довольно широких пределах. **Растворенным веществом** называется то вещество, которое находится в недостатке, а растворителем то, что находится в избытке. **Растворение** – это процесс самопроизвольный, идущий с убылью свободной энергии Гиббса и с увеличением энтропии ΔS .

Любой процесс растворения протекает в две стадии:

- 1) разрушение первичной структуры под действием молекул растворителя;
- 2) диффузия растворенного вещества в объеме растворителя.

В настоящее время растворы классифицируются по нескольким признакам:

1) По агрегатному состоянию: газообразные (воздух); жидкие (растворы кислот, солей и оснований); твердые (стекло, сталь, чугун).

2) По концентрации: растворы могут быть насыщенными, ненасыщенными и пересыщенными, концентрированными и разбавленными.

3) По способу взаимодействия между растворителем и растворенным веществом (истинные и реальные).

Насыщенным называется раствор, содержащий в своем составе столько растворенного вещества, что дальнейшее его прибавление приводит к образованию осадка. Если концентрация раствора меньше концентрации насыщенного раствора, то он называется **ненасыщенным**. При определенных условиях можно добиться такого состояния, когда концентрация будет выше концентрации насыщенного раствора, такой раствор называется **пересыщенным** и является метастабильным. **Предельно разбавленными** называются растворы, в которых концентрация растворенного вещества бесконечно мала.

Количественной характеристикой растворов является концентрация. Она показывает соотношение между количеством растворенного вещества и количеством растворителя.

Опытным путем установлено, что давление пара растворителя над раствором нелетучих или малолетучих веществ всегда ниже давления пара над чистым растворителем при одной и той же температуре.

Так как давление пара жидкости зависит от температуры, то его зависимость от состава системы изучается при постоянной температуре.

При заданной температуре общее давление P раствора равно сумме парциальных давлений P_A и P_B обоих компонентов (**закон Дальтона**):

$$P = P_A + P_B. \quad (20)$$

Опыт показывает, что на зависимость общего и парциальных давлений от концентрации раствора N влияют индивидуальные физико-химические

свойства компонентов. Поэтому вид кривых $p=f(N)$, $p_i=f(N_i)$ и соответствующие им диаграммы меняются в зависимости от этих свойств.

3.1.1 Идеальные растворы

Опытным путем установлено, что давление насыщенного пара над раствором всегда меньше, чем давление пара растворителя над чистым растворителем. Равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье- Брауна смещается в сторону конденсации вещества растворителя А, то есть в сторону уменьшения давления насыщенного пара P_A . Кривые давления пара чистого растворителя и растворов представлены на рис. 6. Очевидно, что чем меньше мольная доля компонента в растворе, тем меньше парциальное давление его насыщенных паров над раствором. Понижение давления пара растворителя над раствором обусловлено, во-первых, результатом уменьшения общей концентрации молекул растворителя в поверхностном слое раствора, так как здесь находятся не только молекулы растворителя, но и молекулы растворенного вещества. Поэтому в единицу времени с единицы поверхности раствора в пар переходит меньшее количество молекул растворителя, чем в случае чистого растворителя. Во-вторых, уменьшению давления пара растворителя над раствором способствует процесс гидратации (сольватации), приводящий к образованию более или менее больших комплексных частиц, затрудняющих процесс испарения. Чем больше концентрация раствора, тем больше отклонение, тогда можно записать.

Французский химик Франсуа Мари Рауль в 1882-1886 г.г. установил зависимость между относительным понижением давления пара растворителя над раствором и составом раствора, позже эта зависимость получила название **закона Рауля**: относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного (**1 формулировка**).

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B \quad (21)$$

Приведя уравнение к общему знаменателю, и сделав соответствующие математические преобразования, получаем **2 формулировку закона Рауля**: парциальное давление компонента в растворе прямопропорционально его мольной доле.

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A, \quad (22)$$

$$P_B = P_B^0 \cdot N_B \quad (23)$$

Тогда для предельно разбавленных растворов, $v_A \gg v_B$, получаем:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{v_B}{v_A}. \quad (24)$$

Если растворенное вещество является электролитом, то в уравнение вводится **изотонический коэффициент**:

$$i = 1 + \alpha(K-1), \quad (25)$$

где i - изотонический коэффициент, α - степень диссоциации, K – число ионов, на которые распадается электролит.

Для идеальных растворов:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = i \frac{v_B}{v_A + v_B}. \quad (26)$$

Для разбавленных растворов:

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = i \frac{v_B}{v_A}. \quad (27)$$

Первый закон Рауля

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A, \quad (28)$$

Растворы двух летучих веществ, подчиняющиеся закону Рауля во всей области концентраций от $N_A^{\mathcal{K}} = 0$ до $N_A^{\mathcal{K}} = 1$, называются **идеальными растворами**. **Идеальными** называются растворы, образование которых из компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии в любых соотношениях, не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении

идеальных газов. Этот тип растворов встречается редко. Идеальные растворы могут образовывать вещества, молекулы которых сходны по полярности, строению, химическому составу и, следовательно, взаимодействуют между собой с такой же силой F_{A-B} , с какой взаимодействуют молекулы в чистых компонентах ($F_{A-B} = F_{A-A} = F_{B-B}$). Именно этим можно объяснить зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором только от концентрации, а также тот факт, что **идеальные растворы** образуются из жидких компонентов без выделения и поглощения теплоты ($\Delta H = 0$) и без изменения объема ($V = 0$), т. е. объем полученного раствора равен сумме объемов компонентов, $\Delta S = \Delta S_{ид}$. Растворы, образованные без изменения объема и энтальпии компонентов, близких по свойствам, часто называют **совершенными**. Изотермическая диаграмма P-N для идеальных растворов изображена на рис. 6. В соответствии с уравнениями (20,22,23) она состоит из трех прямых.

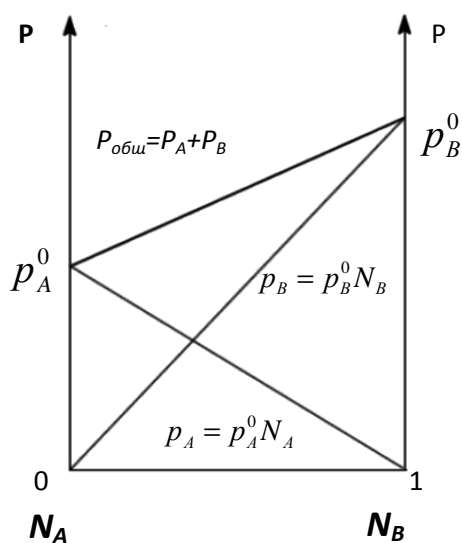


Рисунок 6 - Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава для идеального раствора

Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

Если компоненты бинарного раствора летучи, то пар над раствором будет содержать оба компонента: относительное содержание компонентов в парах будет, как правило, отличаться от содержания их в растворе; пар

относительно богаче тем компонентом, температура кипения которого ниже. Рассмотрим идеальный бинарный раствор, состоящий из компонентов А и В, неограниченно растворимых друг в друге. Среди растворов особенно интересны такие, для которых во всей области концентраций соблюдается простейшая линейная зависимость парциальных и общего давлений пара от концентрации. К таким системам относятся, например, системы бензол - толуол, гексан - гептан, смеси других изомерных углеводородов.

3. 1.2 Растворы с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля

С идеальными растворами на практике приходится встречаться довольно редко. К идеальным растворам можно отнести системы: бензол – толуол, гексан – гептан, дибромэтилен – дибромпропилен, ацетон – четыреххлористый углерод. Эти системы, как правило, состоят из веществ, имеющих близкие физико-химические свойства.

В реальных системах наблюдаются отклонения от закона Рауля, вызываемые взаимодействием молекул.

Если в растворе силы притяжения между однотипными молекулами А - А и В - В сильнее, чем между различными молекулами А - В, то можно $F_{В-В} > F_{А-В} < F_{А-А}$, а в растворе происходит распад ассоциированных молекул одного или обоих компонентов; число молекул в растворе становится больше числа молекул в чистых компонентах. Реальность этого процесса подтверждается тем, что при образовании раствора наблюдается расширение системы ($V > 0$) и поглощение теплоты ($\Delta H > 0$), которая затрачивается на разъединение ассоциированных молекул в чистых компонентах. Вследствие увеличения числа частиц в растворе парциальные давления и общее давление пара оказываются больше рассчитанных по закону Рауля. Подобные отклонения получили название **положительных отклонений** от закона Рауля. Положительные отклонения проявляются у жидкостей с большими различиями в дипольных моментах и склонных к ассоциации. При положительных отклонениях кривые парциальных давлений жидкости

располагаются выше прямых линий, соответствующих идеальному случаю. При достаточно сильных отклонениях от закона Рауля на кривой общего давления появляется максимум.

В этом случае диаграмма «давление – состав» имеет вид, изображенный на рис. 7. Пунктирные линии на диаграмме соответствуют идеальной системе и даны для наглядной оценки характера отклонений.

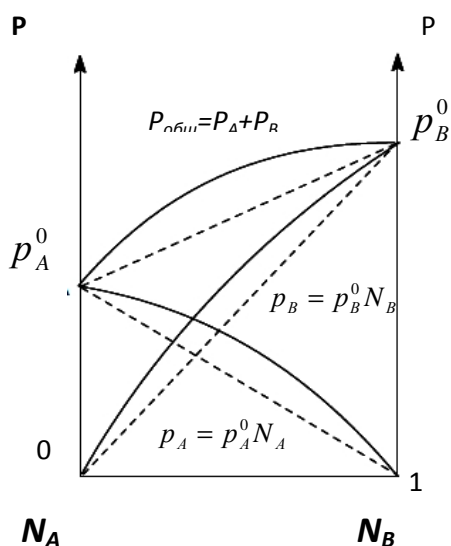


Рисунок 7 - Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава для случая положительных отклонений от закона Рауля

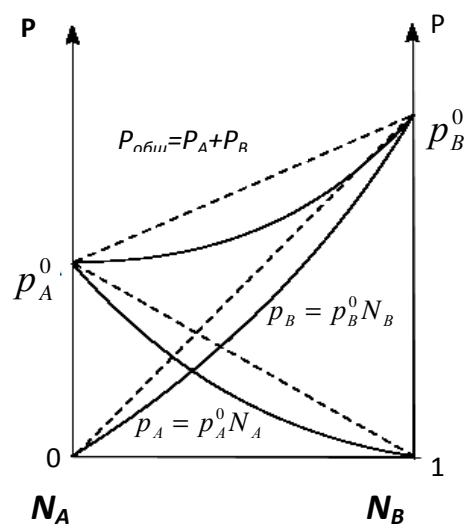


Рисунок 8 - Зависимость общего и парциальных давлений пара от состава для случая отрицательных отклонений от закона Рауля

Если $F_{B-B} < F_{A-B} > F_{A-A}$, то разные виды молекул стремятся к взаимодействию типа притяжения (сольватация, комплексообразование, взаимодействие диполей и т. д.). Такие системы склонны к взаимодействию и образование раствора сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$), уменьшением объема ($\Delta V < 0$). Поэтому теплота испарения компонентов в таких растворах оказывается большей, чем у чистых компонентов, а давление насыщенного пара меньше, чем у идеальных растворов. Уменьшение числа частиц в растворе по сравнению с их числом в чистых растворителях приводит к уменьшению парциальных давлений пара компонентов и общего давления пара системы (**отрицательные отклонения** от закона Рауля). Диаграмма «давление – состав» имеет вид, изображенный на рис. 8.

В некоторых системах, где компоненты сильно отличаются по своей химической природе, но имеют близкие давления насыщенного пара, отклонения от закона Рауля выражаются особенно резко. Тогда на кривой общего давления пара системы появляется точка максимума (при положительных отклонениях) или минимума (при отрицательных отклонениях), соответствующая определенному составу смеси. Независимо от знака отклонений эти точки называются **экстремальными** или просто **экстремумами**. Жидкие смеси, состав которых соответствует экстремумам, называются **азеотропными**, или **нераздельно кипящими смесями**.

3.1.3 Законы Д. П. Коновалова

Связь между изменением состава равновесных фаз и изменением давления и температуры впервые была рассмотрена в работах академика технологического и горного институтов в Петербурге Д. П. Коновалова. Он исследовал зависимость давления насыщенного пара над раствором от состава раствора, законы были сформулированы в 1881-84 г.г. и были названы его именем.

Перегонка – общепринятый способ разделения смеси жидкостей на составные части. Часто этот метод применяют для выделения какого-либо компонента из сложной смеси. Перегонка основывается на том, что состав пара над жидкой системой, как правило, неодинаков с составом жидкости, взятой для разделения.

В результате исследований были сделаны два важнейших вывода, которые впоследствии подтвердились термодинамическим путем и получили название **законов Д. П. Коновалова**.

Первый закон Коновалова. В общем случае относительное содержание данного компонента в паре отличается от относительного содержания этого компонента в равновесном с ним жидком растворе. **В паре содержится больше того компонента, добавление которого в раствор повышает общее давление пара.**

На различии составов раствора и равновесного с ним пара основано разделение растворов с помощью метода перегонки. Для рассмотрения равновесия в таких системах удобно пользоваться диаграммами состояния в координатах: давление пара – состав или температура кипения – состав.

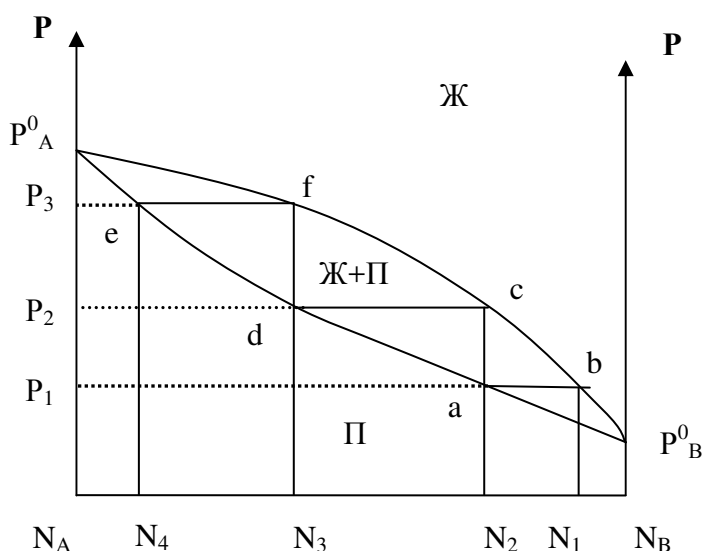


Рисунок 9 -
Диаграмма состояния
системы 1-го типа в
координатах «давление -
состав»

Рассмотрим диаграммы состояния бинарного жидкого раствора, летучие компоненты которого неограниченно растворимы друг в друге и не образуют азеотропную смесь (системы 1-го типа). Для построения диаграммы состояния на одном графике откладываются две зависимости: зависимость давления насыщенного пара от состава раствора пара (рис. 9) и зависимость температуры кипения раствора от состава раствора (рис. 10).

Рассмотрим диаграмму состояния, изображённую на рис. 9. Кривая « P_A^0 f c b P_B^0 » представляет собой зависимость давления насыщенного пара от состава раствора (линия ликвидуса); **над** кривой находится область, отвечающая жидкой фазе. Кривая « P_A^0 e d a P_B^0 » представляет собой зависимость давления насыщенного пара от состава пара (линия пара); **под** кривой находится область, отвечающая газообразной фазе. Область **между** кривыми – это область гетерогенности системы (**насыщенный или влажный пар**).

Как видно из диаграммы, жидкому раствору состава N_1 отвечает равновесный пар состава N_2 (точки **b** и **a**), давление которого равно P_1 ;

раствору состава N_2 отвечает равновесный пар состава N_3 (точки **c** и **d**) давление которого равно P_2 раствору состава N_3 – равновесный пар состава N_4 (точки **f** и **e**) давление которого равно P_3 . Таким образом, увеличение концентрации компонента А приводит к увеличению общего давления пара, и в соответствии с 1-м законом Коновалова равновесный пар содержит больше компонента А, чем раствор.

Рассмотрим, как изменяется состав пара и жидкости с повышением давления. Начинаем повышать давление в системе состава N_2 . Состав первого пузырька пара, подвергшегося конденсации, имеет состав N_2 (точка **a**), состав первой капли жидкости определится составом N_1 (точка **a**). Дальнейшее увеличение давления будет приводить к изменению состава как жидкой, так и паровой фазы. Состав жидкой фазы будет меняться по линии ликвидуса от точки **b** до точки **c**, а состав паровой фазы по линии пара от точки **a** до точки **d**. Состав последней капли жидкости определится составом N_2 (точка **a**), а состав последнего пузырька пара, подвергшегося конденсации имеет состав N_3 (точка **d**).

При рассмотрении процесса перегонки жидкости при постоянном давлении используется диаграмма состояния в координатах «температура кипения – состав», изображённая на рис. 9.

На диаграмме имеется три фазовых поля; Ж (жидкость), П (пар), Ж+П (жидкость+пар). Жидкость и пар являются однофазными полями, система двухкомпонентна. Число степеней свободы определяют по правилу фаз Гиббса: $C = K - \Phi + 1$.

В однофазных полях число степеней свободы равно 2, а в двухфазной области оно равно 1. Кривая « T_A с T_B » представляет собой зависимость температуры кипения от состава раствора (линия жидкости); **под** кривой находится область, отвечающая жидкой фазе. Кривая « T_A а T_B » представляет собой зависимость температуры кипения раствора от состава пара (линия пара); **над** кривой находится область, отвечающая газообразной фазе. Область, расположенная **между** кривыми, является областью

гетерогенности системы. Поскольку двухфазная система при постоянной температуре моновариантна, то каждой произвольно выбранной температуре будут соответствовать вполне определенные составы обеих фаз; они находятся на кривых пара и жидкости (точки **a** и **c**).

Данная диаграмма состояния, как и представленная на рис.8, она позволяет не только определить состав равновесных фаз при любой температуре, но и рассчитать их относительные количества. Проведем при температуре T в двухфазной области конноду **a - c**. **Коннодой** называется линия, проведенная параллельно оси состава в двухфазной области. Поставим на конноде фигуративную точку **v**. Точка делит прямую линию на две части, которые и соответствуют количественному соотношению жидкой и паровой фаз. Определение количественного состава пара и жидкости проводится по правилу рычага. Относительные массы их можно определить по уравнению:

$$\frac{m(\text{ж})}{m(\text{п})} = \frac{av}{vc} \quad (29)$$

Если состав исходной смеси изображается точкой C (рис. 10), то кипение начнется тогда, когда температура достигнет C' , и состав первых порций пара изобразится точкой D' . При дальнейшей перегонке температура жидкости будет повышаться, а жидкость обогащаться компонентом A ; если жидкость не отделять от пара, то при температуре C'' состав ее отображается точкой F , а состав пара – точкой J . Если же пар непрерывно отделять от жидкости и конденсировать, то состав жидкости в остатке будет характеризоваться точкой, лежащей между F и J , а состав пара – точкой между D и J .

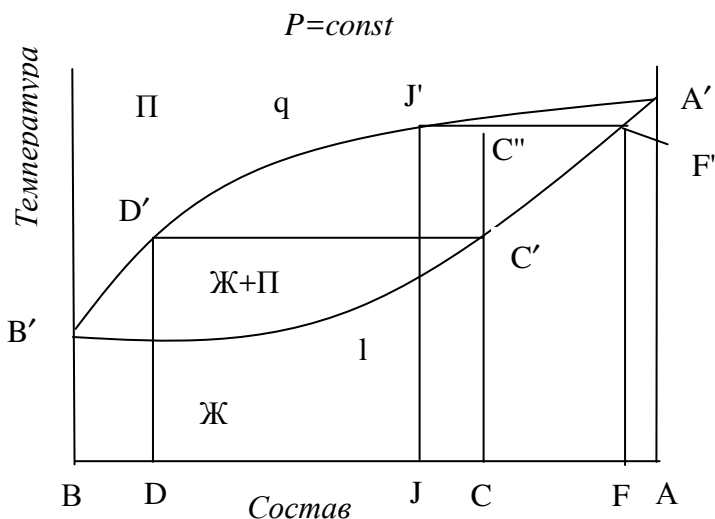


Рис. 10 - Диаграмма «состав-температура кипения» двойной жидкой системы без экстремума

Продолжая перегонку с непрерывным отбором пара, можно, в конце концов, получить небольшие количества почти чистого вещества A в остатке, а в отгоне – конденсат, состав которого близок к составу, соответствующему точке C .

Второй закон Коновалова используется для реальных растворов образующих азеотропные смеси, т.е. для растворов, характеризующихся положительными или отрицательными отклонениями от закона Рауля.

В экстремальных точках состав жидкого раствора одинаков с составом пара, находящегося в равновесии с раствором.

На диаграммах, изображенных на рис. 11 -12, видим те же поля фаз и те же кривые, что и на рис. 6. Разница заключается лишь в том, что на рис. 11-12 имеются экстремумы в точке m , где кривые жидкости и пара касаются одна с другой. Если возьмем жидкую азеотропную смесь (точка m на рис. 11) и станем понижать давление над ней, то в точке m начнет образовываться пар (кипение при заданной постоянной температуре).

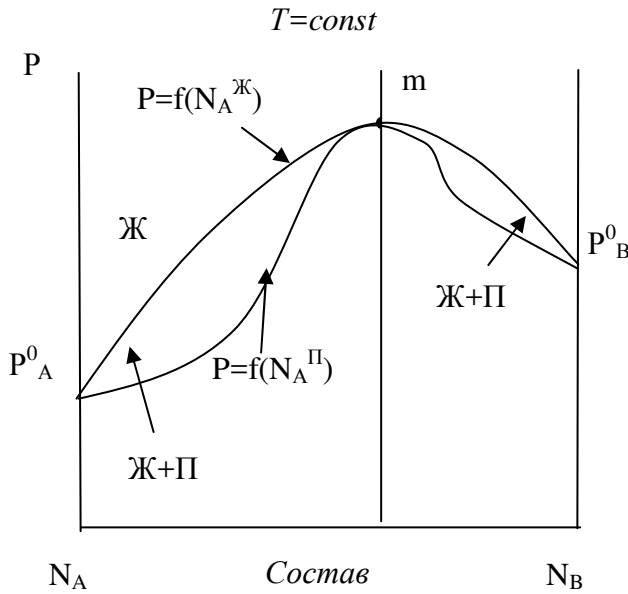


Рисунок 11 - Диаграмма «состав-давление пара» двойной жидкой системы с максимумом

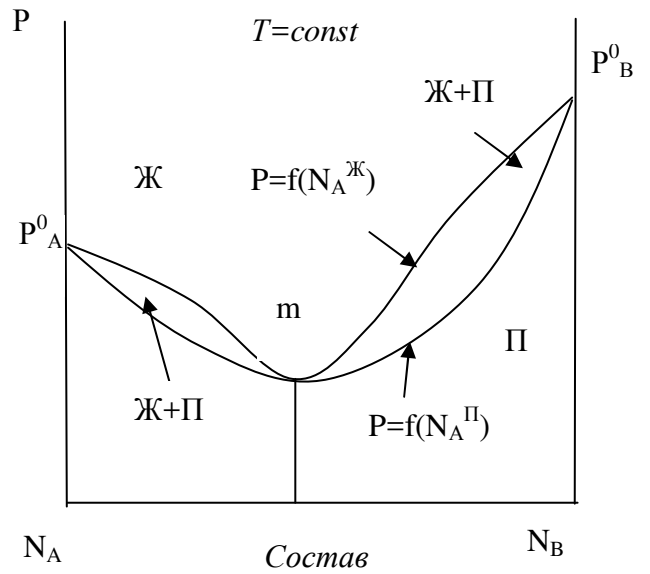


Рисунок 12 - Диаграмма «состав-давление пара» жидкой двойной системы с минимумом

В соответствии со вторым законом Коновалова пар и жидкость в этой точке будут иметь одинаковый состав. В отличие от любых других смесей в системе азеотропная смесь при дальнейшем понижении давления переходит в пар без изменения состава. Аналогичные рассуждения можно провести и для диаграммы 12.

Изобарные диаграммы «температура кипения - состав» (называемые также диаграммами $N - T$) по внешнему виду напоминают как бы «обратные» диаграммы «давление пара- состав».

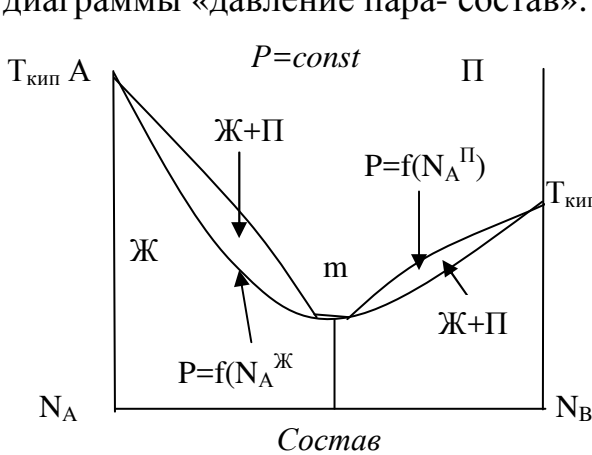


Рис. 13 - Диаграмма «состав-температура кипения» двойной жидкой системы с минимумом

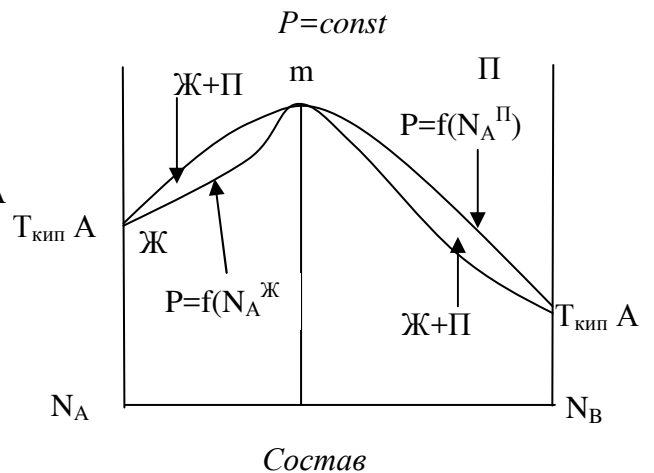


Рис. 14 - Диаграмма «состав-температура кипения» двойной жидкой системы с максимумом

Это объясняется тем, что изменение давления пара и изменение температуры кипения как бы обратны одно другому: жидкость закипает при более высокой температуре, давление ее пара при этом меньше (сравни, например, рис. 11 и 12).

В отличие от диаграммы P - N на диаграммах T - N кривая жидкости расположена ниже кривой пара. Соответственно этому поле жидкости находится ниже кривой жидкости, а поле пара – выше кривой пара. Во всем остальном диаграммы давления пара и температур кипения сходны между собой, так как они отражают равновесие между одними и теми же: жидким раствором и паром. Следует обратить внимание на то, что если в системе давление пара максимальное (рис. 11), то температура кипения при том же составе минимальна (рис. 13), и наоборот, минимуму давления пара (рис. 12) соответствует максимум температуры кипения (рис. 14).

Применительно к диаграмме T - N справедливы **законы Коновалова:**

1) для двойной жидкой системы пар по сравнению с жидкостью богаче тем компонентом, прибавление которого понижает температуру кипения смеси;

2) экстремуму на кривой точек кипения двойной жидкой системы отвечает жидкая и парообразная фазы с одинаковым составом.

4. Лабораторная работа № 10

Изучение скорости реакции иодирования ацетона

Цель работы:

1. Определение константы скорости иодирования ацетона при двух температурах.
2. Расчет энергии активации и температурного коэффициента константы скорости реакции.

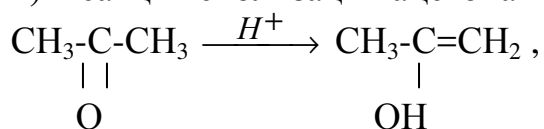
Необходимые приборы, посуда и реактивы: 1) Термостат – 1 шт.; 2) Мерная колба на 250 мл – 2шт.; 3) Пипетка Мора на 25 мл – 2 шт.; 4) Микропипетка на 5 мл – 1 шт.; 5) Мерный цилиндр на 25 мл – 1шт.; 6) Коническая колба – 2 шт.; 7) Бюретка для титрования – 1 шт.; 8) Ацетон, 1н раствор соляной кислоты, тиосульфат натрия – 0,01н, бикарбонат калия

(натрия) – 0,1 н, раствор крахмала, раствор иода в 4% растворе иодида калия, дистиллированная вода.

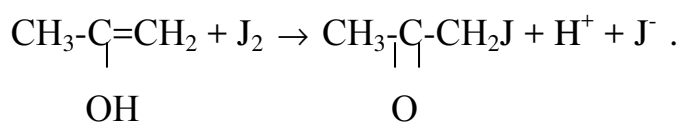
Механизм иодирования ацетона

Иодирование ацетона является сложной реакцией, протекающей в две последовательные стадии:

1) Реакция енолизации ацетона



2) Взаимодействие йода с енольной формой ацетона



Первая стадия протекает медленно, вторая быстро и практически до конца. Кинетику сложных последовательных реакций определяет наиболее медленная стадия. Поэтому скорость иодирования лимитируется скоростью енолизации, которая пропорциональна концентрации ацетона и водородных ионов, являющихся катализатором.

Как видно из уравнения второй стадии реакции, водородные ионы являются одним из продуктов реакции, и их концентрация в ходе реакции возрастает. Реакции, в которых катализатором является один из продуктов реакции, называется **автокаталитическими**. Поскольку в первой стадии иод не участвует, то скорость реакции не зависит от его концентрации.

Реакция идет по второму порядку. Ее кинетическим уравнением является уравнение

$$-\frac{dC}{d\tau} = K C_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} \cdot C_{\text{H}^+} \quad (30)$$

Введем в уравнения обозначения:

a – начальная концентрация ацетона, моль/л, b – начальная концентрация ионов водорода, моль/л, x - убыль концентрации ацетона, моль/л.

Тогда концентрации в момент времени (τ) будут равны:

$$C_{(CH_3)_2CO} = \frac{a-x}{V}; \quad C_{H^+} = \frac{b+x}{V}, \quad (31)$$

Концентрация ионов H^+ растет в ходе реакции в той мере, в какой убывает концентрация ацетона.

Найдем производную концентрации ацетона по времени

$$\frac{dC}{d\tau} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{d\tau}, \quad (32)$$

Сделав преобразования получим выражение:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a-x)(b+x), \quad (33)$$

интегрирование, которого дает формулу для расчета константы скорости

$$K = \frac{1}{\tau(a+b)} \cdot \ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)}. \quad (34)$$

Порядок выполнения работы

1. Работа выполняется двумя студентами. Один студент проводит реакцию при комнатной температуре, а другой – при температуре 35 - 40 °С.

Для создания и поддержания повышенной температуры служит термостат. Он снабжен мотором с мешалкой и двумя нагревателями. Один из нагревателей автоматически выключается при достижении заданной температуры. На панели термостата имеются тумблеры для включения и выключения мешалки и нагревателя. В начале работы следует включить нагреватель и мешалку в положение 1.

2. Каждый из студентов наливает пипеткой Мора 25 мл раствора иода в 4 % растворе КJ в мерную колбу на 250 мл, добавляет 25 мл 1н раствора HCl и доливают дистиллированной водой до уровня примерно на 5 мл ниже метки. Одну из колб помещают на 15-20 мин. в термостат.

3. В каждую колбу микропипеткой вливают 1,9 мл ацетона.

4. Момент вливания ацетона отмечается по часам как начало реакции. Объем в колбах быстро доводят водой до метки. Растворы тщательно перемешивают и пипетками Мора отбирают по 25 мл раствора для титрования. Отбор проб из второй колбы, производят, не вынимая ее из термостата.

5. Пробу переносят в коническую колбу для титрования, содержащую 25 мл 0,1н раствора NaHCO_3 , (чтобы затормозить реакцию) и добавляют 2-3 капли раствора крахмала (индикатора), затем титруют 0,01н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного обесцвечивания. При этом протекает реакция тиосульфата натрия с непрореагировавшим иодом с образованием тетрасульфата натрия: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$.

6. Рекомендуется отобрать три пробы через каждые ~10 минут, две пробы – через 15 мин. и три пробы – через 20 мин., при этом отмечается время от начала опыта.

7. Результаты измерений занести в табл. 6.

Обработка экспериментальных данных

1. Рассчитайте концентрацию растворов ацетона и соляной кислоты.

Масса (m) такого объема ацетона равна 1,5 г. По массе ацетона рассчитывается его начальная концентрация **a** (моль/л) из формулы:

$$a = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V_{\text{колбы}}}$$

где M – молярная масса ацетона г/моль; $V_{\text{колбы}}$ – объем колбы, мл.

Начальная концентрация соляной кислоты (**b**) рассчитывается, исходя из кратности ее разведения (1:10) при приготовлении реакционной смеси.

Убыль концентрации ацетона (**x**) рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{V_0 - V_\tau}{25} \cdot \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2},$$

где V_t - количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование данной пробы, мл; V_0 - количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование первой пробы; $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - нормальность раствора.

2. Рассчитайте константу скорости иодирования ацетона, вначале для комнатной температуры, затем для повышенной.

3. Результаты расчетов занесите в табл. 6.

Таблица 6 –Результаты измерений

Номер измерения	Температура опыта Т, К	Время от начала опыта, τ мин.	V, мл р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	a	b	x	K
1							
...							
							$K_{\text{cp}} =$

4. Определите среднее значение константы скорости реакции при каждой из температур.

5. Определите энергию активации аналитическим методом.

6. Постройте график в координатах $\ln k = f(1/T)$ и определите по нему энергию активации графическим методом.

7. Определите температурный коэффициент и сделайте вывод о подчиненности реакции правилу Вант-Гоффа.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения следующим понятиям: порядок реакции, температурный коэффициент, константа скорости химической реакции, энергия активации, истинная и средняя скорость реакции, молекулярность, период полураспада, полный порядок реакции и порядок по определяемому веществу, простые и сложные реакции, обратимые и необратимые реакции, лимитирующая стадия.
2. Выведите формулы для расчета периода полураспада для реакции I , II, III порядков.
3. Способы определения порядка реакции.
4. Основные положения и основное уравнение теории активных столкновений.
5. Анализ диаграммы состояния: энергия системы – ход реакции, экзо -, эндо - термические реакции, энергия активации, тепловой эффект.

6. Графический и аналитический способ расчета энергии активации химической реакции.
7. Как читается правило Вант-Гоффа? Что представляет собой температурный коэффициент? В каких пределах он изменяется? Какие уравнения отражают правило Вант-Гоффа?
8. Какие кинетические уравнения использовали для расчета константы скорости реакции иодирования ацетона? Какую роль в этой реакции выполняют ионы водорода?
9. Механизм реакции иодирования ацетона. Какая стадия является лимитирующей и почему?
10. Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме и его интегрирование в определенной форме.

4.1 Химическая кинетика

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

<p>Средняя скорость определяется как отношение изменения концентрации вещества к промежутку времени, за которое оно произошло:</p>	$v_{cp} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$
<p>Истинная скорость реакции – это первая производная концентрации по времени; она определяется соотношением:</p>	$v = \pm \frac{dC}{d\tau}$

В ходе реакции концентрация исходных веществ убывает, поэтому перед дробью стоит знак минус, а концентрация продуктов реакции возрастает (знак плюс).

На скорость химической реакции влияют многие факторы: природа реагирующих веществ и их концентрация (давление), температура, природа растворителя, степень измельчения, присутствие катализаторов. Рассмотрим действие этих факторов.

4.1.1 НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ 1, 2, 3 и n-го ПОРЯДКА

К реакциям первого порядка относятся большинство мономолекулярных реакций, а также многие бимолекулярные реакции, называемые псевдомономолекулярными.

Псевдомономолекулярными называются бимолекулярные реакции, протекающие в условиях, когда одно из реагирующих веществ находится в таком большом избытке, что его концентрация в ходе реакции практически не изменяется. Псевдомономолекулярными являются реакции, протекающие с участием растворителя (гидролиз в водном растворе, этерификация в спиртовом растворе и т.д.). Сводная таблица констант скоростей для реакций первого, второго и третьего порядков, а также периода полураспада для этих порядков представлена в табл. Полный вывод вышеназванных констант и периодов полураспада можно посмотреть в учебном пособии [7].

	Обозначение	Константа скорости	Период полураспада
1	Для реакции 1-го порядка	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$
2	Для реакции 2-го порядка	$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$
3	Для реакции 3-го порядка	$k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$
4	Для реакции n-го порядка	$k_n = \frac{1}{(n-1)\tau} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{k_n(n-1) \cdot C_0^{n-1}}$

Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химической реакции возрастает с повышением температуры. График зависимости скорости реакции от температуры представлен на рис. 15.

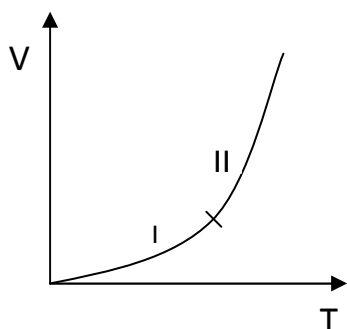


Рисунок 15 – Зависимость скорости реакции от температуры

В узком температурном интервале $[0 \div 400^{\circ}\text{C}]$ эта зависимость описывается правилом Вант-Гоффа. Графическая зависимость скорости реакции от температуры выражается экспонентой, которую можно разбить на две области:

I – медленное изменение скорости реакции с ростом температуры – это и есть **область применения правила Вант-Гоффа**,

Согласно **правилу Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.**

Количественной характеристикой увеличения скорости реакции является температурный коэффициент (γ):

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}. \quad (35)$$

Правило Вант-Гоффа может быть записано в виде:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (36)$$

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (37)$$

или, учитывая, что скорость реакции изменяется обратно пропорционально

времени ее протекания, т.е.:
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} ,$$

получим:

$$\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{T_2 - T_1}{10} \ln \gamma. \tag{38}$$

$\gamma = 2 \div 4$ (подчиняется правилу).

II – наблюдается резкое увеличение скорости с ростом температуры, где реакции не подчиняются правилу Вант-Гоффа, и здесь действуют другие закономерности.

На втором (II) участке, справедлива экспоненциальная зависимость Аррениуса.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{39}$$

продифференцируем по температуре и получаем уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \tag{40}$$

После интегрирования получаем уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$d \int_{k_1}^{k_2} \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \tag{41}$$

Если проинтегрировать уравнение Аррениуса (18) в неопределенных пределах, то получим уравнение, согласно которому можно определить энергию активации графически.

получаем уравнение прямой

$$\ln k = \frac{-E}{R} \cdot \frac{1}{T} + const. \quad (42)$$

Строим график зависимости $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

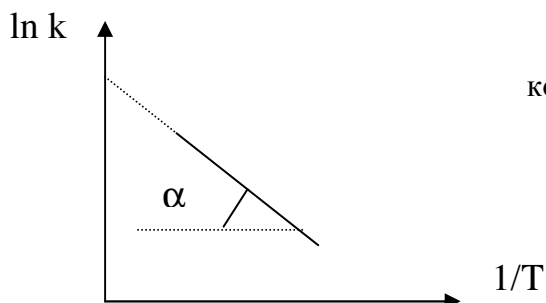


Рисунок 16 - Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры

Получаем формулу для расчета энергии активации реакции графическим способом:

$$E = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (43)$$

Рассмотрим изменение энергии в ходе химической реакции.

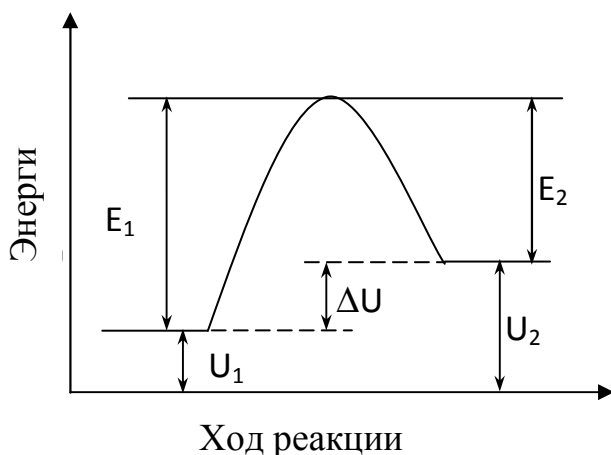
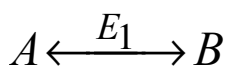


Рисунок 17 - Изменение энергии в ходе химической реакции.



В ходе процесса реакция, а точнее вещества должны преодолеть так называемый **энергетический барьер** – величина его называется **энергией активации**, и представляет собой тот минимальный запас энергии по сравнению со средней энергией теплового движения, которое нужно сообщить исходным веществам, чтобы произошла химическая реакция.

Дополнительная энергия для активации молекул может быть получена различными способами: повышением температуры, действием электрических разрядов, действием рентгеновским излучением, действием радиации.

5. Лабораторная работа 14

Исследование гальванического элемента

Даниэля-Якоби

Цель работы:

1. Изучение метода измерения ЭДС гальванического элемента.
2. Изучение влияния концентрации электролита на величину электродного потенциала.
3. Сравнение экспериментально найденных величин потенциалов и ЭДС с вычисленными по уравнению Нернста.

Необходимые приборы, посуда и реактивы: прибор комбинированный цифровой Щ-300 – 1 шт., сосуды для электролитов – 5 шт., электроды (цинковый, медный) – 1 шт., электрод сравнения – 1 шт., солевой мостик - 1 шт; растворы: $ZnSO_4$ 0,1М, 0,001 М; $CuSO_4$ 0,1М, 0,001 М; KCl, насыщенный.

Порядок выполнения работы

Измерение ЭДС проводится с помощью цифрового вольтметра, в основе работы которого лежит компенсационный метод (см. стр. 14), основанный на том, что сравнивают два значения ЭДС – одно с неизвестным (искомым) значением, а другое с известным (стандартным) значением ЭДС. В качестве стандартного элемента, в приборе используется нормальный элемент Вестона (см. стр. 60). Для включения прибора необходимо нажать кнопку сеть, на передней панели вольтметра. Перед началом измерения прибор необходимо прогреть в течении 15 минут.

Работа состоит из двух частей: измерение ЭДС гальванических элементов и определение потенциалов цинкового и медного электродов в растворах с концентрацией 0,1 и 0,01 моль/л.

1. Измерение ЭДС гальванических элементов.

Составьте гальваническую цепь из двух полуэлементов. Каждый полуэлемент состоит из металлического электрода, опущенного в раствор

своей хорошо растворимой соли соответствующей концентрации. Стеклянные сосуды промойте сначала небольшими порциями соответствующего раствора, после чего наполните их тем же раствором (на каждом сосуде указана природа раствора и его концентрация). Наполнение стеклянного сосуда должно производиться таким образом, чтобы уровень раствора в отростке был примерно на 5 мм выше его тонкой части. В сосуд с раствором погрузите подготовленный металлический электрод. Гальванические элементы составляют в соответствии со схемой, представленной в табл.2. Соединение полуэлементов производят с помощью солевого мостика, представляющего собой П-образную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия. Металлические контакты проводников полуэлементов подключите к соответствующим клеммам цифрового вольтметра. Если прибор дает показания с отрицательными значениями ЭДС, то следует сделать его переполюсовку. Результаты измерений и вычислений занесите в табл. 7. Совпадение экспериментально найденных значений ЭДС элементов и вычисленных по уравнению Нернста подтверждает правильность механизма возникновения электродного потенциала и применимость второго начала термодинамики к описанию равновесия на границе раздела металл-раствор.

Таблица 7

Элемент	$E_x, В$	$E_{теор.}, В$	Ошибка измерения, %
1) (-) Zn ZnSO ₄ KCl Cu SO ₄ Cu (+) 0,01 М нас. р-р 0,01 М			
2) (-) Zn ZnSO ₄ KCl Cu SO ₄ Cu (+) 0,01 М нас. р-р 0,1 М			
3) (-) Zn ZnSO ₄ KCl Cu SO ₄ Cu (+) 0,1 М нас. р-р 0,01 М			
4) (-) Zn ZnSO ₄ KCl Cu SO ₄ Cu (+) 0,1 М нас.р-р 0,1 М			

2. Определение потенциалов цинкового и медного электродов.

Определение потенциалов отдельных электродов производят с помощью элементов, состоящих из исследуемых электродов и электрода сравнения,

например, нормального водородного, каломельного или хлорсеребряного, потенциал которых известен. В данной работе используется хлорсеребряный электрод, потенциал которого равен **0, 222 В**.

Для экспериментального определения потенциалов изучаемых электродов составляют цепи с хлорсеребряным электродом по схеме (табл. 8). Измеряют ЭДС полученного элемента. Зная потенциал электрода сравнения и ЭДС гальванического элемента, вычисляют потенциал исследуемого электрода. При расчете необходимо обратить внимание на знак заряда электрода, так как ЭДС равна разности между потенциалами положительного и отрицательного электродов. Например, в хлорсеребряно-цинковом элементе:



цинковый электрод является отрицательным, а хлорсеребряный положительным и ЭДС элемента равна:

$$E = \varphi_{XC} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}, \quad (44)$$

Откуда $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{XC} - E.$ (45)

В медно-хлорсеребряном элементе:



медный электрод приобретает положительный заряд, а хлорсеребряный – отрицательный по отношению к медному, поэтому ЭДС элемента определяется по формуле:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{X.C.}, \quad (46)$$

откуда $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{X.C.} + E.$ (47)

Результаты измерений и вычислений занести в табл.8.

Таблица 8

Гальванический элемент	Конц. электролита, М	ЭДС элемента $E_X, В$	$\varphi, В$ опытный	$\varphi, В$ вычисленный	% ошибки
(-) Zn ZnSO ₄ KCl AgCl Ag (+) 0,1 М					
(-) Zn ZnSO ₄ KCl AgCl Ag (+)					

0,01 M					
(+) Cu CuSO ₄ KCl AgCl Ag (-) 0,1 M					
(+) Cu CuSO ₄ KCl AgCl Ag (-) 0,01 M					

Обработка экспериментальных данных

Работа может быть рассчитана двумя способами (по указанию преподавателя), с учетом ионной силы, через активность и без учета ионной силы, через концентрацию.

1. Рассчитайте величину электродного потенциала через концентрацию по уравнению Нернста (4).
2. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента (48).
4. Рассчитайте величину электродного потенциала по величине измеренной ЭДС (45,47).

5. Вычислите ошибку по формуле: $D = \frac{E_{\text{теор}} - E_{\text{пр}}}{E_{\text{теор}}} \cdot 100\%$.

6. Вычислите ошибку по формуле: $D = \frac{\varphi_{\text{теор}} - \varphi_{\text{пр}}}{\varphi_{\text{теор}}} \cdot 100\%$.

5.1 Гальванические элементы

Гальваническим элементом называется система, состоящая из двух электродов, разделенных электролитами, в которой происходит преобразование химической энергии в электрическую за счет окислительно-восстановительной реакции.

Электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента называется измеренная разность потенциалов между двумя электродами.

Электродный потенциал

ЭДС элемента равна алгебраической сумме всех электрических скачков потенциалов на границах раздела фаз. Если пренебречь небольшим скачком потенциала в месте соприкосновения двух растворов электролитов (*диффузионным потенциалом*), то ЭДС будет включать лишь электродные скачки потенциалов $E = \varphi_2 - \varphi_1$. Принято считать, что скачок потенциала в

направлении от раствора к твердому электроду является положительным, в обратном направлении – отрицательным. Например, для элемента Даниэля – Якоби:



$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}. \quad (48)$$

Как видно, в общем случае ЭДС элемента состоит из двух неизвестных величин. Так как абсолютные значения электродных потенциалов определить невозможно, то для нахождения ЭДС необходимо знать хотя бы относительные их значения. Международным соглашением установлена так называемая **водородная шкала**. По этой шкале за потенциал, равный нулю, принимается потенциал **нормального водородного электрода**, по отношению к которому измеряются потенциалы других электродов.

Потенциал любого электрода зависит от концентрации ионов, которые участвуют в электродной реакции. Эта зависимость устанавливается при помощи **уравнения Нернста**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a. \quad (49)$$

где φ^0 – нормальный потенциал данного электрода; R – газовая постоянная; T – температура; z – валентность ионов; F – число Фарадея; a – активность потенциалобразующих ионов в растворе.

Из уравнения видно, что если $a = 1$ г.ион, то $\varphi = \varphi^0$, следовательно, **нормальным потенциалом называется такой потенциал электрода, когда активность потенциалопределяющих ионов в растворе равна единице.**

Нормальный электродный потенциал (φ^0) зависит от температуры, природы электрода и растворителя.

Уравнение Нернста можно легко получить термодинамическим путем.

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a ,$$

где φ^0 – нормальный (стандартный) электродный потенциал.

Для стандартных условий T = 25 °C уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg a . \quad (50)$$

Так как в качестве нулевого электрода избран нормальный водородный электрод, абсолютный потенциал которого фактически равен нулю, становится понятным, что в водородной шкале знаки нормальных электродных потенциалов могут быть как положительными, так и отрицательными. Например, нормальный электродный потенциал цинкового электрода равен (- 0,763 В), а медного электрода – (+ 0,337 В). Следует подчеркнуть, что знаки плюс и минус показывают, что потенциал данного электрода более положителен или более отрицателен по сравнению с потенциалом нормального водородного электрода.

5.1.2. Классификация электродов

Электроды, в зависимости от устройства и типа электродной реакции, делятся на электроды первого, второго и третьего рода, последние называются окислительно-восстановительными или редокс-электродами.

Электроды первого рода

Электроды I рода называются металлические электроды, опущенные в раствор своей хорошо растворимой соли и обратимые относительно катиона. Например: $Zn|ZnSO_4$, $Al|AlCl_3$, $Fe|FeSO_4$.

К электродам I рода относится нормальный водородный электрод (НВЭ), обратимый относительно катиона водорода (рис. 18).

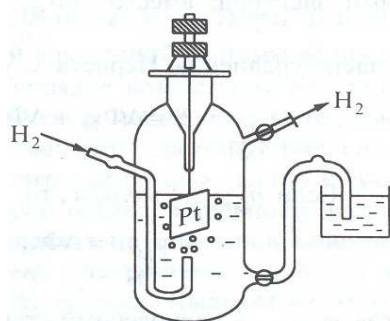


Рис. 18- Схема устройства нормального водородного электрода

Нормальный водородный электрод устроен следующим образом: платиновую пластину, электролитически покрытую слоем платиновой черни, погружают в раствор серной кислоты, содержащей ионы H^+ в количестве 1 г-ион/л. Через раствор пропускают водород, при этом он в большом количестве поглощается платиной, вследствие чего поверхность пластинки покрывается газообразным водородом. Равновесный электродный потенциал устанавливается на границе: газообразный водород на платиновой пластинке – ион водорода в растворе. Схему водородного электрода можно записать следующим образом: $(Pt) H_2 | \text{раствор } (a_{H^+})$.

Его потенциал определяется уравнением:

$$\varphi_{H^+ / \frac{1}{2}H_2} = \varphi_{H^+ / \frac{1}{2}H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}}, \quad (51)$$

при $p_{H_2} = 1$ атм, уравнение примет вид:

$$\varphi_{H^+ / \frac{1}{2}H_2} = \varphi_{H^+ / \frac{1}{2}H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+},$$

при $25^\circ C$ и $a_{H^+} = 1$ г-ион/л уравнение имеет вид:

$$\varphi_{H^+ / \frac{1}{2}H_2} = \varphi_{H^+ / \frac{1}{2}H_2}^0 = 0B. \quad (52)$$

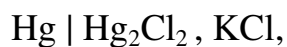
Электроды второго рода

Электроды II рода называются металлы, покрытые слоем своей малорастворимой соли и опущенные в раствор хорошо растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью, и обратимыми вокруг аниона. Эти электроды можно рассматривать обратимыми как по отношению к катиону, так и по отношению к аниону. Поэтому их потенциал можно выразить через активности катиона или аниона. Примерами электродов второго рода являются каломельный, хлорсеребряный и меркурсульфатный электроды.

На рис. 19 представлена схема каломельного электрода. Он состоит из металлической ртути, покрытой слоем пасты из каломели и раствора KCl,

насыщенного относительно каломели Hg_2Cl_2 . В дно каломельного электрода для контакта с раствором впаяна платина.

Каломельный электрод записывается следующим образом:



и на нем протекает следующая электродная реакция:



Потенциалы каломельного электрода, измеренные относительно нормального водородного электрода при различных концентрациях раствора KCl и температуре 18°C и 25°C , представлены ниже в приложении в табл. 1. При постоянной температуре концентрация ионов ртути в растворе постоянна, что и обеспечивает устойчивость величины потенциала каломельного электрода.

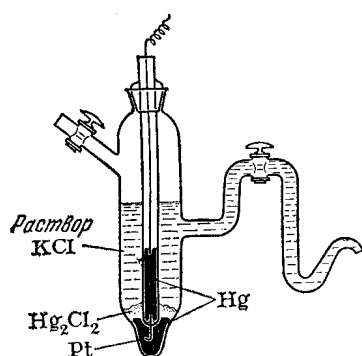


Рис. 19- Схема устройства каломельного электрода

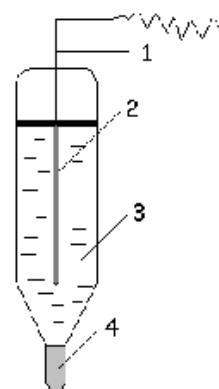


Рис. 20- Схема хлорсеребряного электрода

Каломельный электрод легко можно изготовить в лабораторных условиях, причем придать ему любую форму. Каломельный электрод очень устойчив в работе, но обладает единственным недостатком – наличием в его составе ртути.

Хлорсеребряный электрод в настоящее время является более распространенным электродом, его схема представлена на рис. 20. Хлорсеребряный электрод представляет собой стеклянную трубку, внутри которой помещена серебряная проволока (1), покрытая плохо растворимой

солью хлорида серебра AgCl (2) и погруженная в насыщенный раствор хлорида калия (3). Солевой мостик представлен узким отверстием, заполненным асбестом (4).

Хлорсеребряный электрод записывается следующим образом:



Электродная реакция имеет вид:



Если рассматривать хлорсеребряный электрод как электрод I рода, обратимый по отношению к катиону, то его потенциал может быть вычислен по уравнению:

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (53)$$

Так как ионы Ag^+ поступают из труднорастворимой соли AgCl , которая диссоциирует по уравнению: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, концентрацию ионов серебра можно найти из произведения растворимости:

$$PP = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-). \quad (54)$$

Отсюда:

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{PP}{a(\text{Cl}^-)}. \quad (55)$$

Подставляем уравнение (18) в уравнение (17) и получаем:

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{PP}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Преобразовываем уравнение:

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln PP - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

обозначая:

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln PP = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{AgCl}}^0, \quad (56)$$

получаем уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{Ag/AgCl} = \varphi_{Ag/AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-},$$

или при 25 °С: $\varphi_{Ag/AgCl} = \varphi_{Ag/AgCl}^0 - 0,0591 \lg a_{Cl^-}.$ (57)

Потенциал хлорсеребряного электрода постоянен и равен **0,222 В**.

Нормальный водородный электрод, хлорсеребряный, каломельный и меркурсульфатный отличаются постоянством потенциала и поэтому употребляются в качестве **электродов сравнения**. С другими электродами они составляют гальванические элементы, в которых потенциал одного электрода необходимо определить, а потенциал другого электрода известен. Измерив ЭДС составленного таким образом элемента, можно определить потенциал изучаемого электрода.

Хлорсеребряный электрод в настоящее время является самым распространенным электродом, так как обладает следующими достоинствами: держит постоянный потенциал в течение очень длительного времени, механически устойчив, работает в присутствии окислителей и восстановителей, может применяться в реакциях нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

К его недостаткам можно отнести погрешности, возникающие в случае, если анализируемый раствор содержит ионы Cl^- и (или) Ag^+ .

Электроды третьего рода.

(Окислительно-восстановительные (ред - окс) электроды)

Окислительно-восстановительными называются *Pt* электроды, опущенные в смесь окислителя и восстановителя. Платина не принимает участия в электродной реакции, а лишь посредничает в передаче электронов от окислителя к восстановителю. Примером такого электрода может служить электрод: $Pt | Fe^{2+}, Fe^{3+}$. При сочетании такого электрода с другим происходит окисление ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} или восстановление ионов Fe^{3+} в Fe^{2+} . В сущности, отличие такого электрода от других, заключается в том,

что здесь продукты окисления или восстановления остаются в растворе, а не выделяются на электродах.

Электродный потенциал такого электрода описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = \varphi^0_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \quad (58)$$

Если $a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}}$, то $\varphi_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = \varphi^0_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$, тогда потенциал редокс-системы, наблюдаемый при равенстве концентраций (активностей) окисляемой и восстановленной форм, является нормальным окислительно-восстановительным потенциалом.

Среди ред – окс электродов широкое применение получил хингидронный электрод, использующийся для определения концентрации водородных ионов в растворе. Хингидронный электрод представляет собой платиновую пластинку, опущенную в раствор, содержащий эквимольную смесь хинона и гидрохинона.

5.1.3. Измерение ЭДС гальванического элемента

Для измерения ЭДС используется компенсационный метод, в основе которого лежит отсутствие силы тока в цепи. Принципиальная схема измерения ЭДС компенсационным методом приведена на рис. 21. Аккумулятор А (большая боковая цепь I) и гальванический элемент (малая боковая цепь II) соединены таким образом, что через участок реохорда АК ток от них протекает в противоположных направлениях.

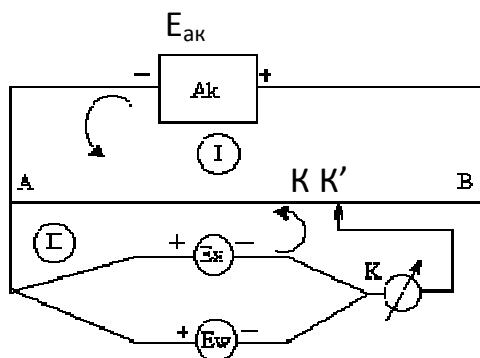


Рис. 21- Принципиальная схема измерения ЭДС компенсационным методом

Измерение ЭДС элемента X производится путем перемещения скользящего контакта К по реохорду АВ (метровая проволока однородного сечения), в результате чего добиваются такого положения, когда падение напряжения на участке АК будет равной 0 (показания гальванометра). Так как проволока реохорда прокалибрована, то в момент отсутствия тока:

$$E_x = E_A \frac{AK}{AB}, \quad (59)$$

где E_A – ЭДС аккумулятора.

Известно, что ЭДС аккумулятора со временем уменьшается, поэтому E_x , будучи величиной, зависимой от E_A , не может быть точно найдена. Чтобы устранить эту неточность, в малую боковую цепь (II) параллельно с исследуемым элементом включают **нормальный элемент Вестона**, ЭДС которого (E_N) мало зависит от температуры и равна 1,0183 В. Тогда, скомпенсировав ЭДС аккумулятора против E_W получим:

$$E_W = E_A \frac{AK'}{AB}. \quad (60)$$

Делим уравнение (23) на уравнение (22) и получаем уравнение, в котором исключена E_A :

$$E_x = E_W \frac{AK}{AK'}. \quad (61)$$

Элемент Вестона представляет собой две стеклянные пробирки, соединенные между собой (рис.22). В одно колено помещается ртуть, затем амальгама кадмия (10–13% кадмия в ртути), кристаллы $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$, в другое колено – ртуть, далее меркурсльфатная паста. Сосуд заполнен насыщенным раствором сульфата кадмия $CdSO_4$.

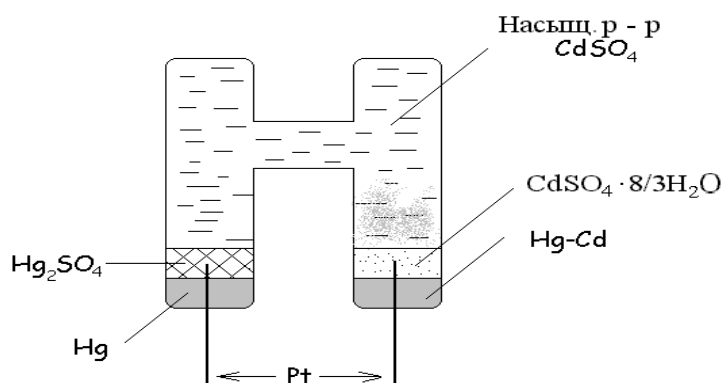
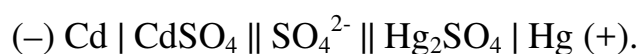
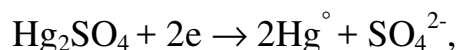


Рис. 22 - Устройство нормального элемента Вестона

В нижнюю часть пробирок впаяны платиновые проволочки для контакта. Элемент Вестона записывается следующим образом:



В нем протекают реакции: $\text{Cd}^\circ - 2e \rightarrow \text{Cd}^{2+}$,



Суммарная реакция: $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Cd}^\circ \rightarrow 2\text{Hg}^\circ + \text{CdSO}_4$.

Элемент Вестона не используется как источник тока. Он является нормальным гальваническим элементом. **Нормальными** называются гальванические элементы, которые имеют постоянную не изменяющуюся во времени и практически независимую от температуры ЭДС.

Примером гальванического элемента служит медно-цинковый элемент Даниэля - Якоби. Он состоит из медного и цинкового электродов, погруженных соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 . Схематически элемент Даниэля - Якоби записывается следующим образом:



Одна вертикальная черта обозначает границу раздела металл – раствор, две вертикальные черты - границу раздела двух жидких фаз.

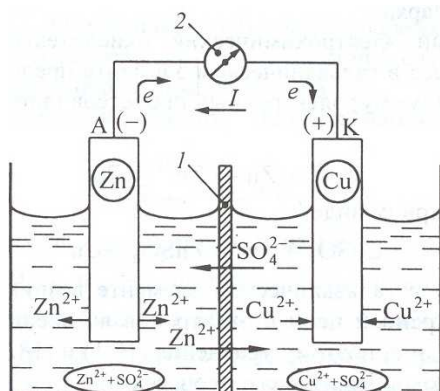
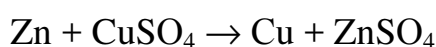
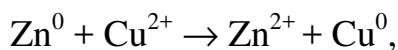


Рис.23 - Устройство элемента Даниэля - Якоби

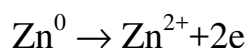
В элементе Даниэля - Якоби электрическая энергия получается в результате химической реакции:



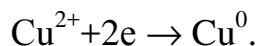
или в ионной форме:



которая складывается из окислительного процесса на отрицательном электроде:



и восстановительного процесса на положительном электроде:



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Zn}^{2+}} \quad (62)$$

и потенциал медного электрода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Cu}^{2+}} \quad (63)$$

Комбинируя потенциалы в соответствии со схемой гальванического элемента, рассчитывают ЭДС:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (64)$$

Контрольные вопросы

1. Дайте определение следующим понятиям: гальванический элемент, обратимые и необратимые гальванические элементы, электродный потенциал, диффузионный потенциал, стандартный электродный потенциал, электроды I и II рода, строение двойного электрического слоя.

2. Элемент Даниэля-Якоби: устройство, работа, химическая реакция.
3. Вывод уравнения Нернста для электродов I рода.
4. Вывод уравнения Нернста для электродов II рода.
5. Устройство, форма записи и работа каломельного электрода.
6. Устройство, форма записи и работа хлорсеребряного электрода.
7. Устройство, форма записи и работа водородного электрода. Чем водородный электрод отличается от нормального водородного электрода?
8. Схема измерения ЭДС гальванического элемента компенсационным способом.
9. Элемент Вестона: устройство, форма записи, химическая реакция, особенности.
10. Порядок экспериментального определения электродных потенциалов и ЭДС гальванических элементов.

Список рекомендуемой литературы

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. Школа, 2006.– 485 с.
2. Ерёмин В.В., Борщевский А.Я. Основы общей и физической химии. Долгопрудный: Интеллект, 2012. – 320 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – М.: Химия, 2000.– 230 с.
4. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учебн. для вузов /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. –М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М.Байрамов. под ред. В.В.Лунина. М.: изд. центр «Академия», 2003. – 256 с.
6. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия. Учебник для студ. высш. учеб. заведений / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В. В. Батраков. - М.: Академия, 2005. - 448 с
7. Курунина, Г.М. Химическая кинетика [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Г.М. Курунина; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Волгоград, 2016. - 55 с.
8. Электрохимия. Гальванические элементы: учеб. пособ.(гриф) . Доп. УМО вузов по образованию в области автоматизированного машиностроения (УМО АМ) / Г.И. Зорина, Г.М. Курунина, Г.М. Бутов, А.В. Синьков; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - 115 с.
9. Многовариантные задачи и тесты по термодинамике фазовых превращений: учеб. пособ.(гриф) . Доп. УМО вузов по образованию в области автоматизированного машиностроения (УМО АМ) / Г.М. Курунина, Г.И. Зорина, А.В. Синьков, Г.М. Бутов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2015. - 152 с.

Электронные образовательные ресурсы

- ❖ электронный учебно-методический комплекс по дисциплине "Физическая химия"
<http://umkd.volpi.ru/>
- ❖ <http://e.lanbook.com/books/>
- ❖ <http://library.vstu.ru/els/main.php>

Электронное учебное издание

Галина Михайловна Курунина

Лабораторный практикум по дисциплине «Физическая химия» для студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 19.

Подписано к использованию 28.03.2018. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,06.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.