

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»**

**Естественнонаучный институт
Кафедра «Химии»**

Утверждено на заседании кафедры
«Химии»
«30» января 2023г., протокол № 6

Заведующий кафедрой



В.А. Алферов

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине (модулю)
«Физическая химия»**

**основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы бакалавриата**

по направлению подготовки
18.03.01 Химическая технология

с направленностью (профилем)

Технология органического синтеза

Форма обучения: очная

Идентификационный номер образовательной программы: 180301-01-23

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний

Алферов В.А. зав. каф. химии, к.х.н., доцент
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)


(подпись)

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	6
1.1. Первый закон термодинамики. Применение первого закона термодинамики к отдельным процессам	6
1.2. Термохимия. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса. Следствия из закона Гесса	11
1.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Уравнение Кирхгофа	16
1.4. Калориметрия. Энтальпия нейтрализации и растворения	21
<i>Лабораторная работа №1. Определение энтальпии гидратации сульфата меди.....</i>	<i>29</i>
<i>Лабораторная работа №2. Определение энтальпии реакции нейтрализации.....</i>	<i>36</i>
<i>Лабораторная работа №3. Определение энтальпии диссоциации уксусной кислоты</i>	<i>42</i>
Рекомендации по обработке температурных данных.....	49
2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	51
2.1. Уравнение Нернста. Закон распределения.....	51
2.2. Правило фаз Гиббса Диаграммы состояния.....	57
2.3. Диаграммы плавокости двухкомпонентных систем.....	69
<i>Лабораторная работа №4. Закон распределения. Фазовое равновесие.....</i>	<i>82</i>

Лабораторная работа №5. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы «фенол – вода»	85
Лабораторная работа №6. Правило фаз. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы	88
3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ИЗОБАРА И ИЗОТЕРМА ВАНТ-ГОФФА	98
Лабораторная работа № 7. Химическое равновесие гомогенной реакции.....	103
4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДсорбция	107
Лабораторная работа №8. Адсорбция и химия поверхностных явлений	117
5. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. ЗАКОНЫ РАУЛЯ	121
Лабораторная работа № 9. Определение молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии.....	133
6. ИНДИВИДУАЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА».....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	144
Приложение 1. Градуировочные зависимости для определения концентрации йода	144
Приложение 2. Единицы измерения физических величин	149
Приложение 3. Физические постоянные	151
Приложение 4. Фазовые равновесия	152

Приложение 5. Диаграммы плавкости	155
Приложение 6. Эбулиоскопические E и криоскопические K постоянные некоторых растворителей.....	172
Приложение 7. Стандартные температуры фазовых переходов и их теплоты испарения и плавления	173
Приложение 8. Теплота сгорания некоторых веществ в стандартных условиях.....	174
Приложение 9. Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов в водных растворах	177
Приложение 10. Средняя теплоемкость простых веществ и соединений	202

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Первый закон термодинамики. Применение первого закона термодинамики к отдельным процессам

Химической термодинамикой называется раздел физической химии, который изучает энергетические эффекты химических реакций, возможность и направление самопроизвольного протекания процессов, а также состояние химического равновесия. Первый закон термодинамики является количественным выражением закона сохранения энергии применительно к процессам, связанным с превращением теплоты и работы.

Энергия (от греческого *energeia* – действие, деятельность) – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. Любая система обладает **полной энергией**, которую можно разделить на внешнюю и внутреннюю. **Внешняя энергия** системы складывается из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил. Остальная часть энергии системы называется **внутренней энергией**. Она складывается из кинетической энергии движения и потенциальной энергии взаимодействия всех частиц составляющих систему. Внутренняя энергия является **функцией состояния** системы – функция, изменение которой не зависит от пути процесса, а зависит только от конечного и начального состояния системы.

При взаимодействии системы с окружающей средой происходит обмен энергией. Существует две формы передачи энергии: работа и теплота.

Теплота Q – форма передачи энергия от более нагретого тела к менее нагретому за счет хаотического движения молекул, не связанная с переносом вещества и совершением работы.

Работа A – направленная (упорядоченная) форма передачи энергии от одного тела к другому за счет механического перемещения каких-либо масс, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества.

В отличие от внутренней энергии, теплота и работа не являются функциями состояния, их величины зависят от типа процесса, т.е. теплота и работа являются **функциями процесса**.

Согласно рекомендациям ИЮПАК, принято считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней, т.е. действует «эгоистический» принцип: положительно то, что увеличивает внутреннюю энергию системы.

Первый закон термодинамики является математическим выражением закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам. Он был установлен в результате экспериментальных и теоретических исследований, завершающим этапом которых явилось открытие энергетической эквивалентности теплоты и работы. Энергетическая эквивалентность теплоты и работы (т. е. возможность измерения и сравнения их количеств в одних и тех же единицах) была доказана Ю.Р. Майером (1842 г.) и, самое главное, опытами Дж. Джоуля (1843 г.).

В термодинамике применяется следующая формулировка закона сохранения энергии: теплота, поглощенная системой расходуется на изменение внутренней энергии и совершение системой работы.

$$Q = \Delta U + A$$

где Q – теплота, сообщаемая системе;

ΔU - изменение внутренней энергии системы;

A – работа, совершаемая системой.

Знак Δ (дельта) означает конечную разность свойства системы. Абсолютный запас внутренней энергии не известен, можно лишь определить изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое $\Delta U = U_2 - U_1$, где индексы 1 и 2 – символы конечного и начального состояния системы.

Рассмотрим пример: в эластичном и герметичном резиновом баллончике находится насыщенный раствор соли, нерастворенная соль в форме кристаллов и пар над раствором. Содержимое баллончика – это объект исследования или **термодинамическая система**. Все что находится вне системы составляет **окружающую среду**. Нагреем баллончик. В этом случае к системе подводится энергия в виде теплоты. В результате увеличивается температура системы с T_1 до T_2 . Повышение температуры вызовет изменение внутренней энергии. Кроме того, часть соли растворится и увеличится количества пара, т.е. произойдет перераспределение масс. За счет увеличения количества пара система совершит работу расширения ($A_{расш}$).

$$A_{расш} = p\Delta V$$

Где $A_{расш}$ – работа расширения

p – внешнее давление;

ΔV – изменение объема системы; $\Delta V = V_2 - V_1$.

И наконец, произойдет растяжение стенок резинового баллончика – система совершит работу по увеличению площади поверхности. Таким образом, первый закон термодинамики для представленного примера можно записать в следующем образом.

$$Q = \Delta U + p\Delta V + A_{max}' + M$$

где Q – теплота, сообщаемая системе;

ΔU - изменение внутренней энергии системы;

$p\Delta V$ - работа расширения;

A_{max}' - другие виды полезной работы, совершаемые системой (в данном случае растяжение стенок баллончика);

M – работа перераспределения масс в системе.

Рассмотрим первое начало термодинамики для простых химических реакций при отсутствии всех видов работ, кроме работы расширения ($A_{max}' = 0$ и $M = 0$) при изохорном и изобарном процессах.

1. Изохорный процесс: $V = const$; $\Delta V = 0$

Если объем системы в ходе процесса остается постоянным, то работа расширения не совершается, тогда первое начало термодинамики можно записать следующим образом:

$$Q_V = \Delta U$$

Q_V – теплота, поглощенная системой при $V = const$ равна изменению внутренней энергии и, следовательно, зависит только от начального и конечного состояния системы, т.е. в этих условиях становится функцией состояния.

Таким образом, *количество поглощенной теплоты при постоянном объеме идет на увеличение внутренней энергии.*

2. Изобарный процесс: $p = const$;

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

Группируем слагаемые с одинаковым индексом:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Так как p и V являются параметрами состояния системы, а U – функция состояния, то сумма $(U + pV)$ является также функцией состояния системы и ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояния. Эта функция называется **энтальпией** и обозначается символом H .

$$H = U + pV$$

Теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна изменению энтальпии системы:

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

Q_p - теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении;

ΔH - изменение энтальпии системы.

Из этого соотношения следует важный вывод: если провести химическую реакцию при постоянном давлении, тогда экспериментально измеренный тепловой эффект связан с изменением функции состояния, называемой энтальпией ($H = U + pV$).

Если энтальпия продуктов оказывается меньше энтальпии исходных реагентов, т.е. $\Delta H < 0$, реакцию называют **экзотермической**, реакция сопровождается выделением тепла.

Если энтальпия продуктов выше энтальпии реагентов т.е. $\Delta H > 0$, реакцию называют **эндотермической**, реакция сопровождается поглощением тепла.

1.2. Термохимия. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса.

Следствия из закона Гесса

Термохимия — один из разделов химической термодинамики, в котором изучаются тепловые явления, сопровождающие химические реакции. Изучение этих явлений имеет важное значение для термодинамических и технологических расчетов. Помимо этого, количественная оценка тепловых явлений позволяет получить очень важную информацию об энергии связей в молекулах. Основное понятие в термохимии – понятие теплового эффекта.

Тепловым эффектом реакции называется количество теплоты (кДж), выделяющееся или поглощающееся при необратимом протекании реакции, при постоянном давлении или объеме, если в системе не совершается никаких работ кроме работы расширения и продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

Тепловой эффект при $p = \text{const}$ обозначается Q_p , а при $V = \text{const}$ обозначается Q_v .

Согласно **закону Гесса**, тепловой эффект химических реакций, проведенных при постоянном объеме и постоянном давлении не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Для изобарных процессов тепловой эффект (Q_p) равен изменению энтальпии (ΔH), для изохорных (Q_v) — изменению внутренней энергии (ΔU):

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_v = \Delta U$$

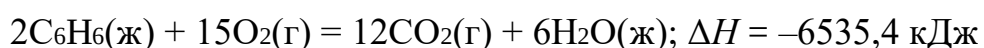
Чаще всего химические процессы проходят при постоянном давлении (изобарные процессы). При оценке тепловых эффектов реакции

часто используют стандартную теплоту образования вещества (энтальпию ΔH образования вещества).

Важным понятием в термохимии является *термохимическое уравнение*. Тепловой эффект зависит от агрегатного состояния реагентов. Поэтому в термохимии при написании химических уравнений указывают агрегатное (фазовое) состояние реагентов и тепловой эффект. Такое уравнение реакции называется термохимическим уравнением.

Значение изобарного теплового эффекта, обозначается ΔH и выражается в кДж. Слово «моль» в единице измерения теплового эффекта реакции не пишут, так как тепловой эффект относится к тем количествам веществ, которые указаны в уравнении реакции.

Пример термохимического уравнения:



Буквенным индексом обозначается фазовое состояние вещества:

т — твердое,

к — кристаллическое,

ам — аморфное,

ж — жидкое,

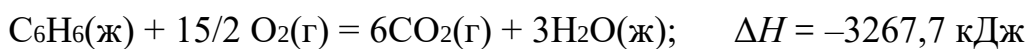
г — газообразное,

р — растворенное.

Указание фазового состояния очень важно, т.к. тепловой эффект одной и той же реакции меняется в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находятся вещества.

Термохимические уравнения можно складывать, вычитать, умножать и делить, как это делается с алгебраическими уравнениями. При этом соответствующим образом изменяются тепловые эффекты. В данном

примере можно разделить все стехиометрические коэффициенты и тепловой эффект на два; получаем новое термохимическое уравнение:



Тепловые эффекты химических реакций зависят от температуры, объема и давления. Для того, чтобы корректно сопоставлять результаты эксперимента необходимо принять определенные соглашения об уровне отсчета свойств веществ, т.е. выбрать некоторое **стандартное состояние**.

При выборе стандартного состояния температура не стандартизуется, учитывается только давление и физическое состояние вещества.

Для индивидуальных *кристаллических* и *жидких* веществ в качестве стандарта выбирают реальное состояние (наиболее устойчивую модификацию) при заданной температуре и давлении 1 бар.

Для индивидуальных *газов* за стандартное состояние принимают гипотетическое состояние при давлении 1 бар, обладающее свойствами бесконечно разреженного газа.

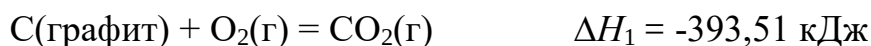
Энтальпия реакции между веществами находящимися в стандартных состояниях при температуре T , обозначают как ΔH°

Основной закон термохимии установлен русским химиком **Германом Ивановичем Гессом** (1840): при постоянном давлении или объеме тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути реакции, ее скорости и механизма.

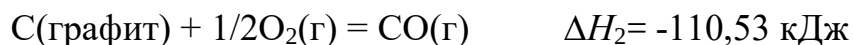
В термохимических расчетах используют **следствия из закона Гесса**:

Следствие 1. Тепловой эффект реакции равен сумме тепловых эффектов отдельных стадий этой реакции.

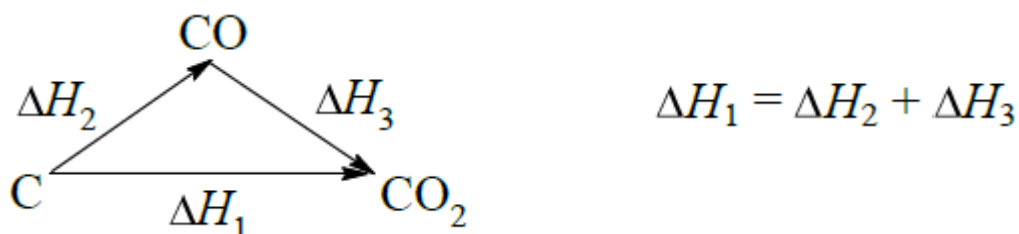
Поясним на примере окисления графита. Графит, реагируя с кислородом, может образовать оксид углерода (IV):



Эта же реакция может осуществляться другим путем с образованием промежуточного продукта – оксида углерода (II):



При помощи закона Гесса можно определить тепловой эффект одной из этих химических реакций. Для этого необходимо составить термохимическую схему для расчета тепловых эффектов:

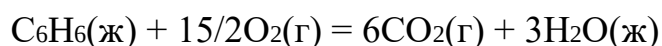


Таким образом, тепловой эффект (ΔH_1) по пути (1) равен сумме тепловых эффектов реакции (2) и (3).

Следствие 2. Стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных энтальпий образования ($\Delta H_{обр}^0$) ее продуктов за вычетом суммы стандартных энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов (ν)

$$\Delta H_{реак}^0 = \sum_{i=продукты} (\nu_i \cdot \Delta H_{обр,i}^0) - \sum_{j=реагенты} (\nu_j \cdot \Delta H_{обр,j}^0)$$

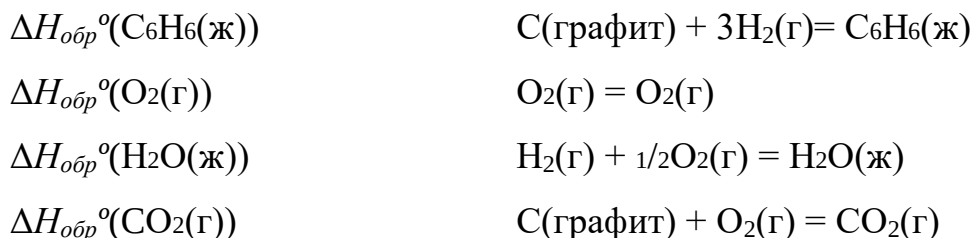
Например, для оценки стандартного теплового эффекта реакции:



$$\Delta H^0 = [3 \times \Delta H_{обр}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) + 6 \times \Delta H_{обр}^0(\text{CO}_2(\text{г}))] - [1 \times \Delta H_{обр}^0(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})) + 15/2 \times \Delta H_{обр}^0(\text{O}_2(\text{г}))]$$

Стандартной энтальпией образования вещества называется изобарный тепловой эффект образования одного моля вещества из простых веществ в стандартных состояниях.

Из определения следует, что *энтальпия образования простых веществ* в стандартных состояниях *принимается равной нулю*.



Стандартные энтальпии образования при температуре 298 К можно найти в справочнике [18] и в приложении 9.

Кроме прямого расчета теплового эффекта химической реакции и количества тепла в зависимости от количества прореагировавшего вещества возможен обратный расчет количеств вещества по количеству выделившейся или поглотившейся теплоты.

Значение закона Гесса: расчет тепловых эффектов химических реакций, не определяя экспериментально, позволяет вычислять тепловые эффекты медленно протекающих реакций, так как экспериментальные определения в таких случаях связаны с большой погрешностью; позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, которые практически не осуществимы.

1.3. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Уравнение Кирхгофа

Для нагревание различных веществ требуется разное количество теплоты. Итак, существует свойство вещества, определяющее его способность нагреваться, называемое *теплоемкостью*. Теплоемкостью называется отношение количества теплоты, сообщаемой системе в каком-либо процессе, к собственному изменению температуры:

$$C=Q/T$$

C – теплоемкость;

Q –теплота;

T – температура.

Теплоемкость может быть удельной и молярной.

Удельная теплоемкость вещества – показывает сколько теплоты нужно затратить, чтобы нагреть 1 кг вещества на один кельвин – размерность [Дж/кг К].

Молярная теплоемкость (C_p , C_v) – показывает сколько теплоты нужно затратить, чтобы нагреть 1 моль вещества на 1 К. Для каждого вещества в таблице указана стандартная молярная теплоемкость, $\Delta C_p^0_{298}$, [Дж/моль К].

Теплоемкость – экспериментально измеряемая экстенсивная величина. Теплоемкость меняется с температурой достаточно сложным образом, что обычно выражают эмпирическими зависимостями. Зависимость теплоемкости от температуры не является непрерывной и при температуре фазовых переходов изменяется скачкообразно (рис. 1.1).

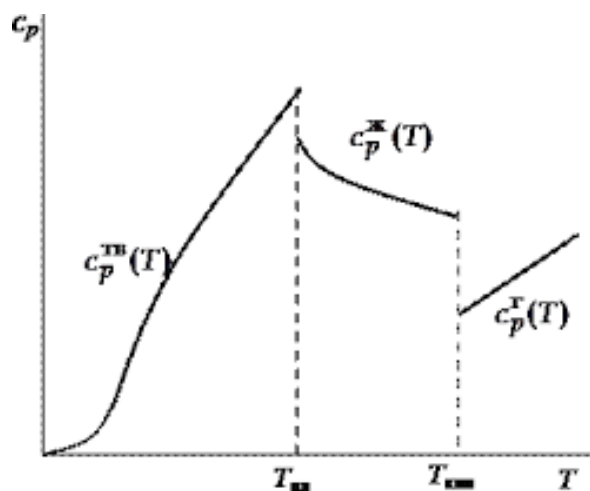


Рисунок 1.1. Зависимость изобарной теплоемкости вещества от температуры.

$C_p^{тв}(T)$ – зависимость изобарной теплоемкости вещества в твердом состоянии;

$T_{пл}$ – температура плавления;

$C_p^{ж}(T)$ – зависимость изобарной теплоемкости вещества в жидком состоянии;

$T_{кип}$ – температура кипения;

$C_p^г(T)$ – зависимость изобарной теплоемкости вещества в газообразном состоянии.

Различают теплоемкости при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_v):

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

C_p – изобарная теплоемкость;

C_v – изохорная теплоемкость;

U – внутренняя энергия;

H – энтальпия;

T – температура.

Графически изменение энтальпии при изменении температуры от T_1 до T_2 равно площади под кривой $C_p(T)$, а аналитически необходимо проинтегрировать последнее выражение в выбранном диапазоне температур.

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

При интегрировании необходимо учитывать скачкообразный характер изменения C_p при фазовых переходах (рис.1.1).

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{ф.н.}} C_p(1) dT + \sum \Delta H_{ф.н.} + \int_{T_{ф.н.}}^{T_2} C_p(2) dT$$

H_{T_2} – энтальпия образования вещества при температуре T_2 ;

H_{T_1} – энтальпия образования вещества при температуре T_1 ;

$T_{ф.н.}$ – температура фазового перехода, К;

$C_p(1)$ – зависимость теплоемкости от температуры в пределах агрегатного состояния 1;

$C_p(2)$ – зависимость теплоемкости от температуры в пределах агрегатного состояния 2;

$\sum \Delta H_{ф.н.}$ – сумма изменения энтальпий фазовых переходов.

Если при нагревании от T_1 до T_2 отсутствуют фазовые переходы, то выражение упрощается:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Интегрирование можно проводить в двух приближениях:

Приближение 1. В узком диапазоне температур зависимостью C_p от температуры можно пренебречь.

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$H_{T_2} = H_{T_1} + C_p(T_2 - T_1)$$

H_{T1} и C_p для расчётов берут из справочника (приложение 9).

Приближение 2. Для более точного расчета учитывается эмпирическая зависимость C_p от температуры.

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Для каждого вещества коэффициенты a, b, c приводятся в таблице для каждого интервала температур (приложение 9). Тогда для расчета энтальпии необходимо проинтегрировать следующее выражение:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT$$

Аналогичный подход используется для определения энтальпии реакции при температуре отличной от 298К. Если тепловой эффект рассчитан для стандартного состояния, то его величину при другой температуре (ΔH_T°) и в отсутствие фазовых переходов можно рассчитать по *уравнению Кирхгофа*:

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

где ΔH_{298}° — тепловой эффект реакции при 298 К (25 °С),

ΔH_T° — тепловой эффект реакции при температуре T ,

ΔC_p — разность молярных изобарных теплоемкостей продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов),

T — температура в Кельвинах.

Если считать теплоемкость независимой от температуры, то

$$\Delta C_p = \sum_{i=\text{продукты}} (v_i \cdot C_{p,i}) - \sum_{j=\text{реагенты}} (v_j \cdot C_{p,j})$$

Расчеты по уравнению Кирхгофа показывают, что в том интервале температур, который имеет практическое значение, изменение величины теплового эффекта реакции невелико — менее 2 %. Такая ошибка в термохимических расчетах допустима, поэтому можно пользоваться стандартными значениями энтальпий образования даже тогда, когда условия протекания процесса отличаются от стандартных. *Но необходимо помнить, что при расчетах тепловых эффектов при высоких температурах необходимо использовать уравнение Кирхгофа!*

Изменение давления отражается на тепловом эффекте реакции еще меньше, чем изменение температуры.

1.4. Калориметрия. Энтальпия нейтрализации и растворения

Для определения тепловых эффектов химических реакций, а также для измерений теплоемкостей служит специальный прибор — **калориметр** (от лат. *calor* — тепло). Принцип любого калориметрического измерения заключается в том, что создаются условия для частичной изоляции системы от окружающей среды, в системе проводится реакция и измеряется изменение температуры при протекании процесса (реакции). Важнейшими частями калориметра являются: калориметрический сосуд, емкость с калориметрической жидкостью, в которой растворяют исследуемое вещество и защитная оболочка, уменьшающая взаимодействие калориметра с окружающей средой. Способы изоляции системы могут быть различные, обычно применяется калориметр с изотермической оболочкой (изотермический калориметр). В крышке калориметра имеются отверстия, в которые помещаются вещества и датчик температуры.

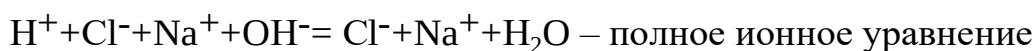
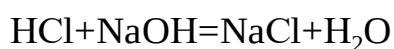
Совокупность частей калориметра, между которыми распределяется теплота, называется калориметрической системой. Поглощение или выделение тепла приводит к изменению температуры. По изменению температуры рассчитывают тепловые эффекты различных процессов или теплоемкости.

Тепловой эффект процесса, изменение температуры, теплоемкости и массы веществ, связаны между собой уравнением теплового баланса

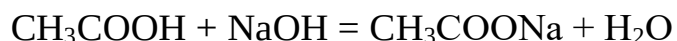
$$Q_p = \Delta H = -(m_1 C_{p_1} + m_2 C_{p_2} + \dots + m_n C_{p_n}) \cdot \Delta T$$

где m_i и C_{p_i} — масса и теплоемкость исследуемого вещества и частей калориметра, участвующих в теплообмене.

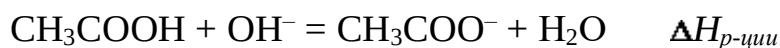
Реакции нейтрализации. При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется одинаковое количество теплоты (55,9 кДж/моль при 298 К). Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H^+ , кислоты и ионов OH^- основания образуются молекулы воды:



При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием или сильной кислоты слабым основанием тепловой эффект реакции будет зависеть от того, какая слабая кислота или слабое основание вступает в реакцию (другими словами от природы этих веществ). Это связано с тем, что слабые кислоты и основания существуют в растворах преимущественно в виде молекул. Например, при нейтрализации уксусной кислоты щелочью:



в действительности идет следующая реакция:



которой соответствует энтальпия ΔH , не равная энтальпии взаимодействия ионов водорода и гидроксид-иона, при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

В то же время реакцию нейтрализации уксусной кислоты щелочью можно представить в виде суммы двух процессов:

1) диссоциации кислоты



2) и нейтрализации возникающих при этом ионов H^+ :



Тогда, по первому следствию из закона Гесса, энтальпия реакции нейтрализации уксусной кислоты щелочью равна сумме энтальпий этих реакций:

$$\Delta H_{p\text{-ции}} = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{нейтр}}$$

Следовательно, если известны энтальпии реакций нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием, то по этим данным можно найти энтальпию реакции диссоциации слабой кислоты:

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H_{p\text{-ции}} - \Delta H_{\text{нейтр}}$$

Энтальпия нейтрализации, или теплота нейтрализации – это такое количество тепла, которое выделяется при взаимодействии 1 моль сильной кислоты с 1 моль сильного основания (щелочи). Это уравнение относится к взаимодействию любой сильной кислоты с любым сильным основанием.

Теплота растворения или энтальпия растворения

Растворение одного вещества в другом представляет собой сложный физико-химический процесс. *Растворами называют гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов, состав которой может непрерывно изменяться.*

При растворении в жидком растворителе твердое кристаллическое вещество проходит следующие стадии:

1. сольватацию частиц, находящихся на поверхности кристалла, частицами растворителя;
2. разрушение кристаллической решетки;

3. диффузию частичек растворяемого вещества в растворителе (смешение).

Взаимодействие молекул в жидком растворе может сопровождаться их распадом на ионы. Возможность и степень распада на ионы определяется природой растворенного вещества и природой растворителя. Распад на ионы связан либо с явлением *диссоциации* (разъединение), либо с явлением ионизации (образование ионов). Так, при растворении ионных соединений, имеет место диссоциация.

В результате взаимодействия между образовавшимися ионами и молекулами растворителя образуются *сольваты* (в водных растворах — гидраты). Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляет собой сольватную оболочку.

Сольватация — это химическое взаимодействие молекул растворителя с ионами или молекулами растворяемого вещества, сопровождающееся разрушением кристаллической решетки. Попадая в растворитель, частицы растворяемого вещества диффундируют (проникают) в объем растворителя. Распределение частичек растворяемого вещества в растворителе происходит в результате процессов конвективной диффузии.

Одно из следствий, вытекающих из **закона Гесса**, утверждает, что тепловой эффект процесса равен сумме тепловых эффектов его отдельных стадий.

Растворение сопровождается выделением или поглощением тепла. При растворении какого либо вещества разрушаются связи между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе и растворителе, что связано с затратой энергии и поглощением теплоты системой ($\Delta H_{\text{разр.}} > 0$). Одновременно протекает процесс сольватации, т. е. возникают связи между частицами растворяемого вещества и растворителя. Сольватация

сопровождается выделением теплоты системой ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$). Тепловой эффект третьей стадии (диффузия) незначителен ($\Delta H_{\text{дифф.}} \approx 0$). Общий энергетический эффект растворения, в зависимости от соотношения количеств выделяемой и поглощаемой энергии, может быть как положительным, так и отрицательным.

Таким образом, согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект растворения (а при $\delta A' \approx 0$, следовательно, теплота растворения) равен сумме теплот:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{сольв}} + \Delta H_{\text{разруш}}$$

Если $|\Delta H_{\text{сольв}}| > |\Delta H_{\text{разр}}|$, то $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ – экзотермическая реакция растворения (например, растворение в воде гидроксида натрия и других щелочей).

Если $|\Delta H_{\text{сольв}}| < |\Delta H_{\text{разр}}|$ теплота растворения положительная ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$) – эндотермическая реакция растворения (например, растворение в воде солей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4NO_3 и др. веществ).

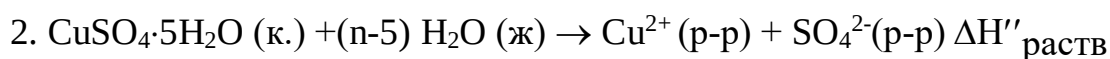
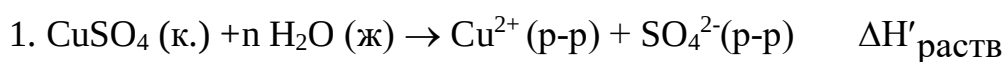
Истинный раствор – это гомогенная (однородная) система, состоящая из частичек растворителя и растворенного вещества, а также продуктов их химического взаимодействия, которые называются «сольватами». Если растворителем служит вода, термины «сольватация» и «сольваты» заменяются на «гидратация» и «гидраты». Сольваты (гидраты) в случае некоторых растворенных веществ обладают большой устойчивостью к распаду. Кристаллы, содержащие так называемую кристаллизационную воду, называются *кристаллогидратами* ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Если известны теплота растворения безводной соли (энтальпия растворения $\Delta H'_{\text{раств}}$) и теплота растворения соответствующего ей кристаллогидрата ($\Delta H''_{\text{раств}}$), то можно определить теплоту гидратации

$\Delta H_{\text{гидр}}$ по I следствию из закона Гесса. Например, если нас интересует энтальпия реакции гидратации сульфата меди:



В связи с большой продолжительностью эксперимента и его неоднозначностью (в реакции образуются промежуточные кристаллогидраты) удобно использовать I-ое следствие из закона Гесса, воспользовавшись экспериментальным определением энтальпии растворения CuSO_4 (к.) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к.).



Составим термохимическую схему для расчета тепловых эффектов:



Где ΔH_1 – энтальпия растворения безводной соли ($\Delta H'_{\text{раств}}$);

ΔH_2 – энтальпия гидратации ($\Delta H_{\text{гидр}}$);

ΔH_3 – энтальпия растворения кристаллогидрата ($\Delta H''_{\text{раств}}$).

Вычитая из одной теплоты растворения другую, получаем

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H'_{\text{раств}} - \Delta H''_{\text{раств}}$$

Энтальпия (теплота) растворения может быть интегральной и дифференциальной (парциальной). *Интегральная теплота растворения* выделяется (или поглощается) при смешивании чистых веществ и зависит от того, сколько молей растворителя приходится на один моль растворенного вещества. Обычно она становится предельно большой,

когда один моль вещества растворяют в 200-400 молях растворителя. В данной работе определяется именно интегральная теплота растворения.

Дифференциальная теплота растворения – теплота растворения одного моля вещества в очень большом количестве раствора некоторой постоянной концентрации (n_1 молей растворителя на n_2 молей растворяемого вещества):

$$\Delta H_{\text{раств}}^{\text{парц}} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{раств}}}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}$$

Дифференциальная теплота вычисляется из интегральной; непосредственно экспериментально она не может быть определена.

Для экспериментального определения теплоты растворения неизвестной соли растворяют определенное количество соли в определенном количестве воды и фиксируют изменение температуры, сопровождающее растворение соли. Действительное изменение температуры определяют графическим методом.

Расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$Q = \left[(m_1 + m_2) \cdot C_p + \sum_{i \geq 3}^n m_i \cdot C_{pi} \right] \Delta T$$

где m_1 и m_2 — масса воды и соли, соответственно, кг,

$m_1 + m_2$ — масса образующегося раствора, кг;

C_p — теплоемкость образующегося раствора, Дж/(кг • К).

При малых концентрациях, теплоемкость раствора можно приближенно принять равной теплоемкости воды. При больших концентрациях, теплоемкость раствора можно определить по справочным данным

$$-\Delta H = \Delta T \sum m_i \cdot C_{pi}$$

m_i и C_{p_i} — масса и теплоемкость составных частей калориметра.

Точно определить m_i и c_i не представляется возможным. Поэтому их обозначают символом K , называемым постоянной калориметра и определяется по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. K — **постоянная калориметра** — количество тепла, которое необходимо подвести к участвующей в теплообмене части калориметра, чтобы поднять его температуру на 1 К.

Уравнение теплового баланса тогда запишется:

$$\Delta H = -[(m_1 + m_2) C_p + K] \Delta T$$

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают Q и ΔH .

Лабораторная работа №1. Определение энтальпии гидратации сульфата меди

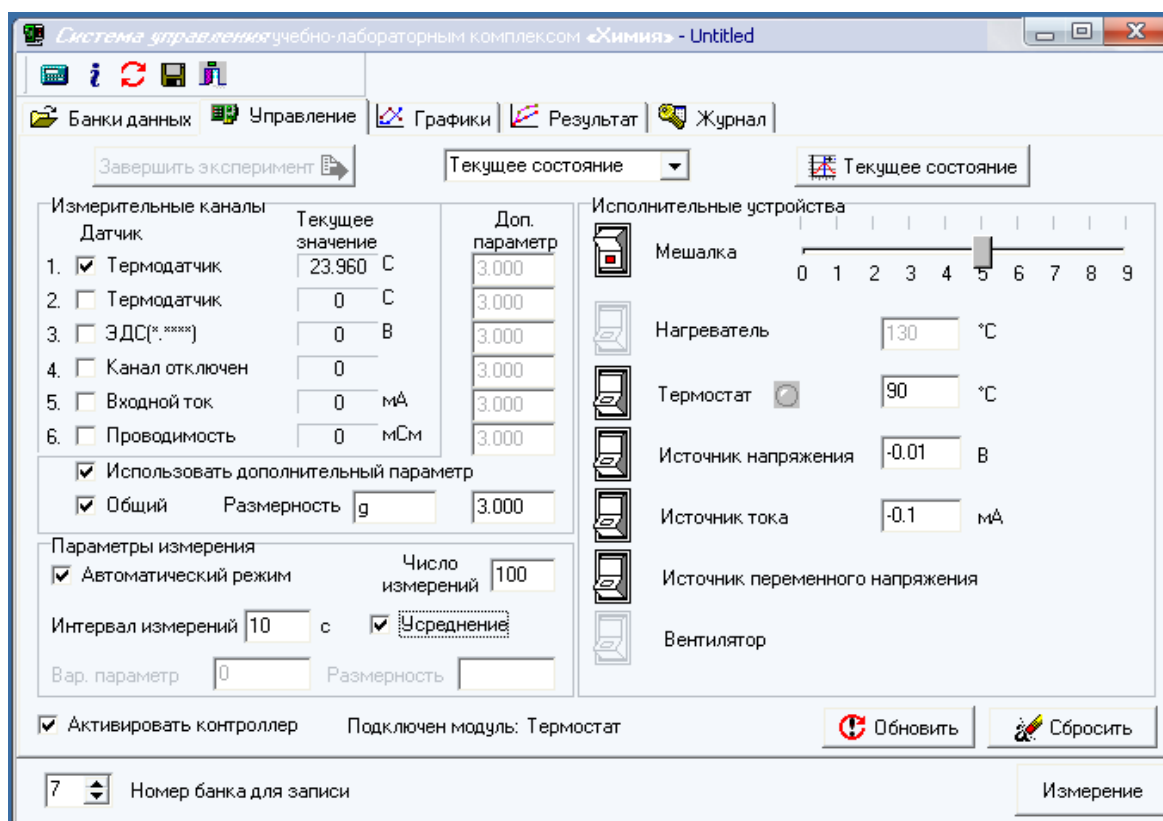
Цель работы: познакомиться с калориметрическим методом определения тепловых эффектов процессов. Определить теплоты растворения безводного сульфата меди и кристаллогидрата, на основе экспериментальных данных рассчитать теплоту гидратации соли.

Объекты и средства исследования

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер и модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см^3), термодатчиком и устройством для размещения кислоты в термостате.
2. Аналитические весы
3. Навески соответствующих солей.

Порядок выполнения работы

1. Подключить термостат к контроллеру, подключить термодатчик, включить перемешивание и измерение температуры в ходе опыта.



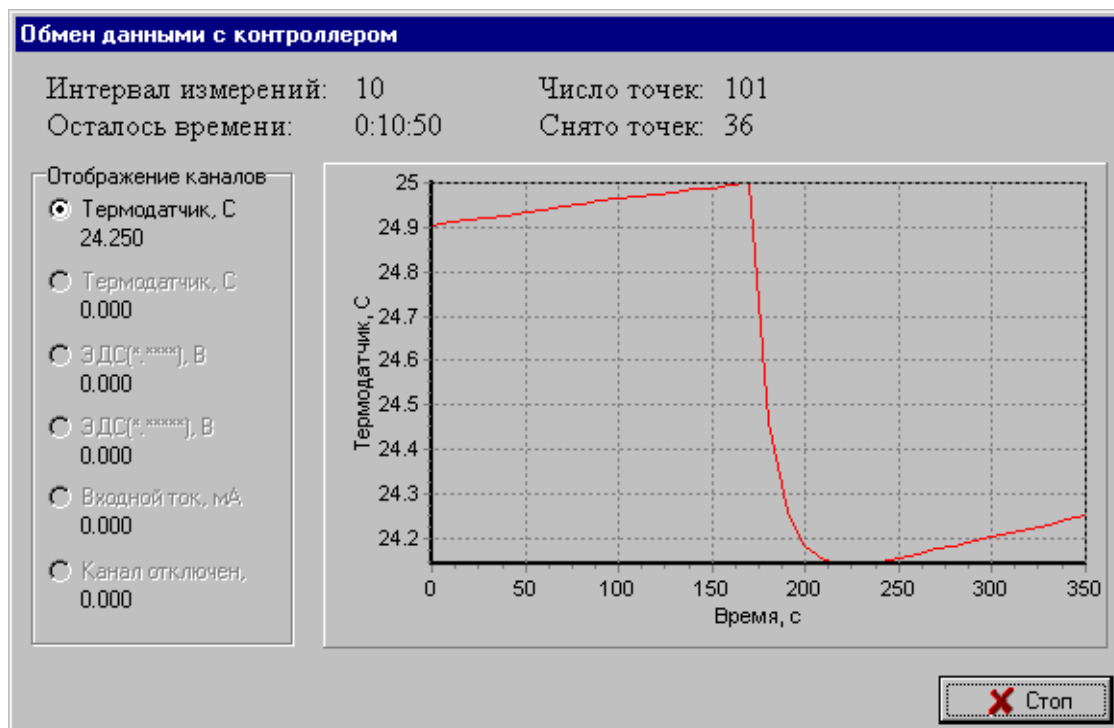
2. Взвесить 2 г безводной соли и 3 г кристаллогидрата с точностью до 0,1 г.

3. Налить во внутренний сосуд калориметра определенный объем дистиллированной воды (75 см^3), поместить в калориметр термодатчик и якорь мешалки.

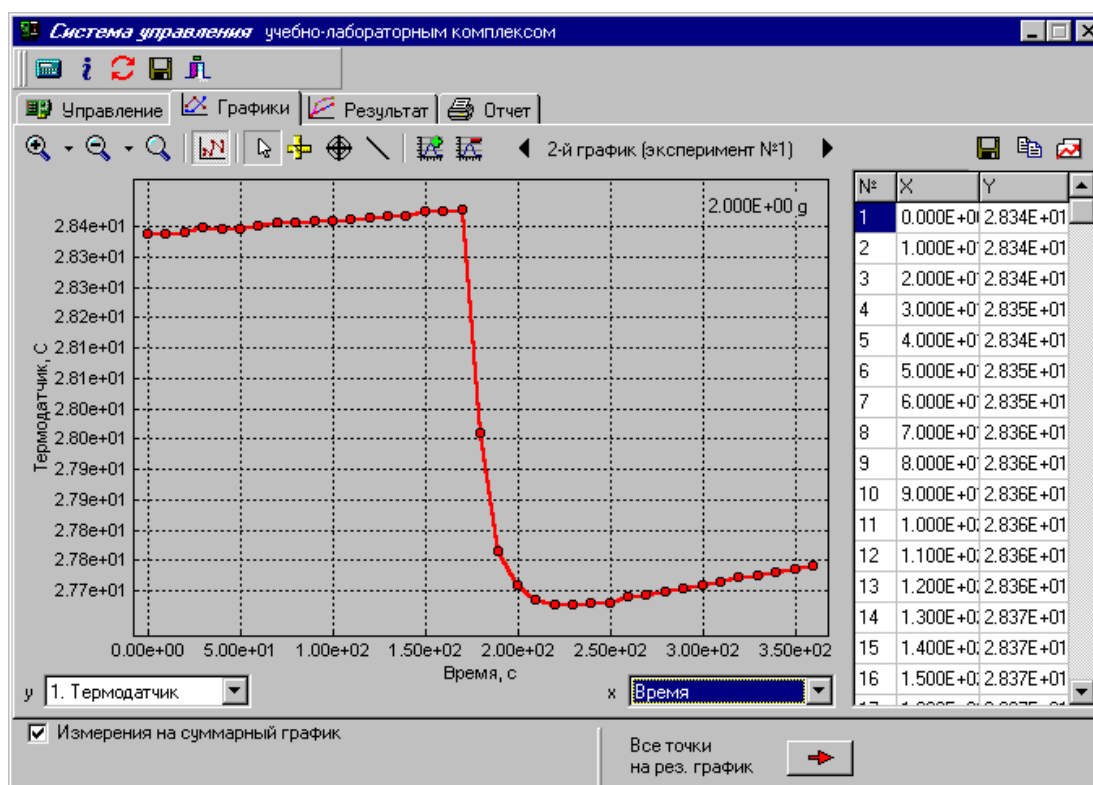
4. Измерение начинают включением кнопки «Измерение». При этом появиться окно состояние измерения – «Обмен данными с контролером».

5. Затем, в течение 5 минут, фиксируют температуру «предварительного периода». Предварительный период начинается тогда, когда изменения температуры за каждые 30 с станут почти одинаковыми, т.е. установится равномерный ход температуры.

6. Главный период начинается с внесения в воду взвешенной водной или безводной соли. Концом главного периода нужно считать установление более медленного равномерного хода изменения температуры (приостановка ее роста или падения).

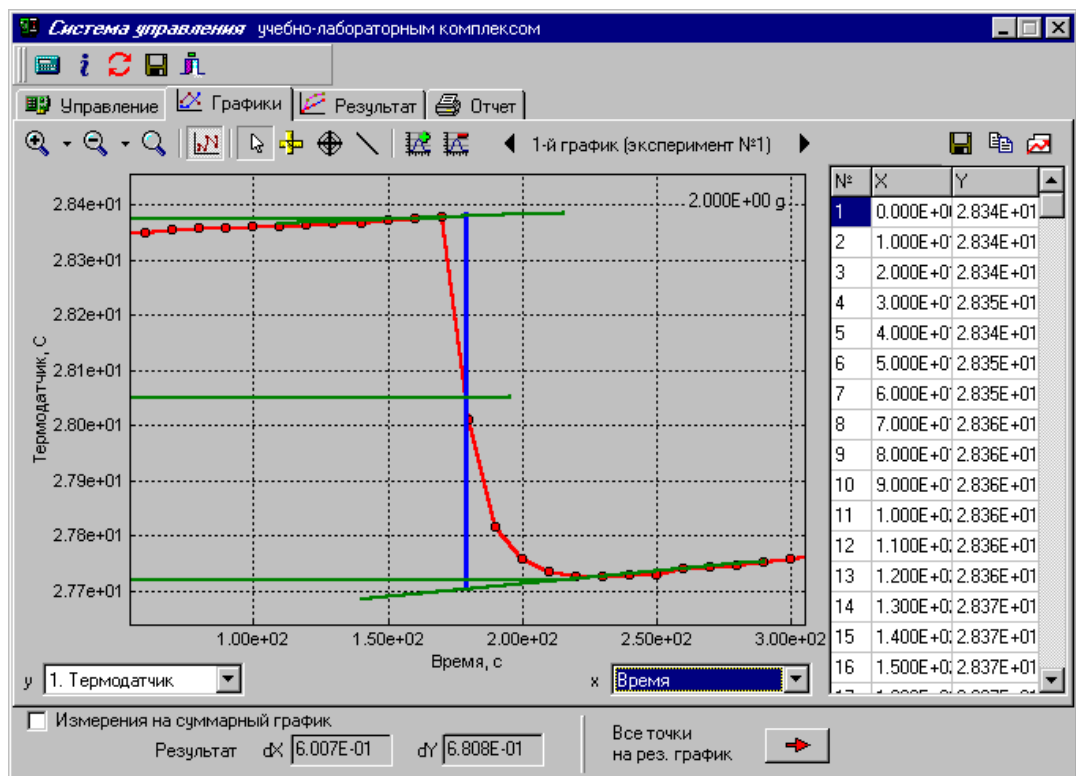


7. Измерение следует заканчивать после того, как изменения температуры будут незначительными и равномерными («заключительный период», 5-7 минут). Измерение заканчивается путем нажатия кнопки «СТОП». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются и установка переходит в режим управления.

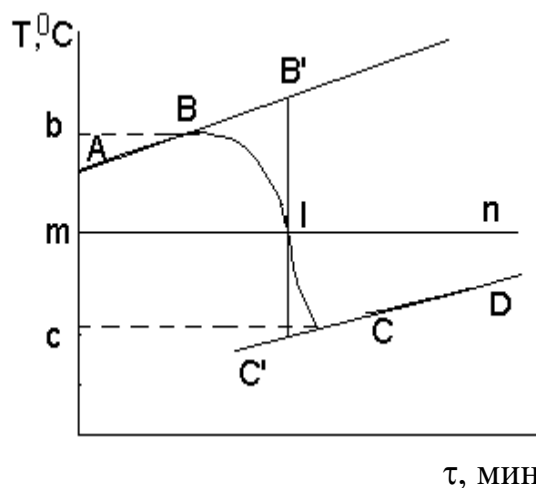


8. Каждый опыт (с растворением безводной соли и гидратированной соли) нужно повторить 2-3 раза.

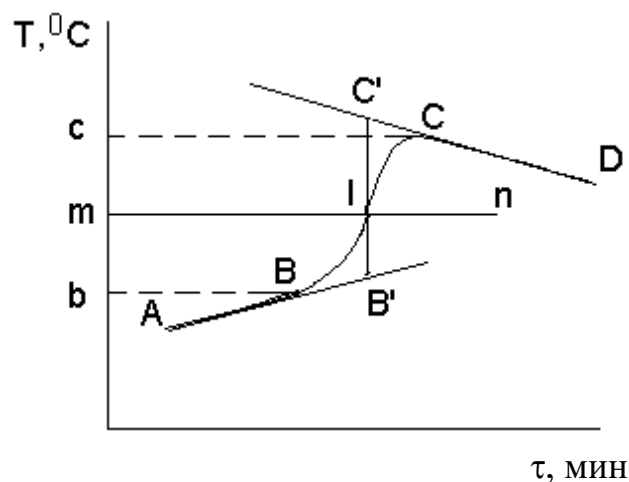
Обработка результатов эксперимента. Для построения экспериментальных графиков необходимо перейти на экран «Графики». Необходимые для определения изменения температуры ΔT линии проводятся следующим образом. Нажимаем кнопку «прямая линия» () , подводим курсор к соответствующей точке графика и, нажав один раз левую клавишу «мышки», устанавливаем начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отменить - правой кнопкой «мышки»). Для измерения ΔT , вначале убираем «галочку» в поле «Измерения на суммарный график», а затем проводим вертикальную линию до пересечения с полученными линиями. Для этого нажимаем кнопку «линейка» () , устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную линию. В секторе «Результат» «dY» появится значение ΔT .



Расчетно-графическая часть работы состоит в обработки графиков.
На рисунке 1.2 приведены примеры графиков.



при понижении температуры
(для кристаллогидрата)



при повышении температуры
(для безводной соли)

На графиках должны быть две наклонные линии, отвечающие предварительному и заключительному периодам (участки АВ и CD). Для того, чтобы ввести поправку на тепловые потери, делают такое построение: точки В и С проецируют на ось ординат (находят точки b и c), находят середину отрезка bc и проводят линию mn. Через точку l проводят вертикаль. Далее экстраполируют линейные участки АВ и CD до пересечения с вертикалью в точках В' и С'. Отрезок В'С' соответствует истинному изменению температуры ΔT , которое нужно взять в расчет. Отрезок ВС и есть исправленная разность температур ΔT .

9. Энтальпии растворения соли определяем по формуле

$$\Delta H_{\text{раств}} = -K \frac{\Delta T \cdot M}{m},$$

где К – постоянная калориметра, 1,076 кДж/град;

ΔT - исправленная разность температур;

m - масса взятой навески соли, г;

M - молярная масса соли, г/моль.

Следует иметь в виду, что молярные массы безводной соли и кристаллогидрата отличаются друг от друга на массу кристаллизационной воды.

Зная теплоту растворения безводной соли и кристаллогидрата, определяем теплоту гидратации и все данные записываем в таблицу.

Растворяемое вещество	Масса воды m_B , г	Масса соли m , г	Исправленная разность ΔT , °C	Молярная масса M , г/моль	$\Delta H_{\text{раств}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{гидр}}$, кДж/моль
Безводная соль CuSO_4						
Кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$						

Опытное определение теплот растворения может отличаться от справочных значений по ряду причин (тепловые потери в окружающую среду; испарение воды с поверхности раствора; недостаточное обезвоживание сульфата меди, примеси других солей и др.).

10. Провести теоретический расчет энтальпии гидратации на основе 1го следствия из закона Гесса и справочных таблиц. Сравнить с экспериментально полученными данными.

11. Сделать вывод по проделанной лабораторной работе. Указать причину, по которой не проводили прямое колориметрическое определение энтальпии гидратации; теоретическую основу (фундаментальный закон или следствие) косвенного способа определения энтальпии гидратации, указать причину расхождения теоретических и практических результатов.

Контрольные вопросы

1. Первое начало термодинамики. Математическая форма записи первого начала. Тепловой эффект процесса.

2. Закон Гесса. Следствия из закона.

3. Зависимость теплового эффекта процесса от температуры (закон Кирхгоффа). Приблизительное и точное интегрирование уравнения Кирхгоффа.

4. Растворение кристаллов в воде, стадии и энергетика такого растворения. Теплота растворения и теплота гидратации. Интегральная и дифференциальная теплота растворения.

Лабораторная работа №2. Определение энтальпии реакции нейтрализации

Цель работы: определить энтальпию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием калориметрическим методом

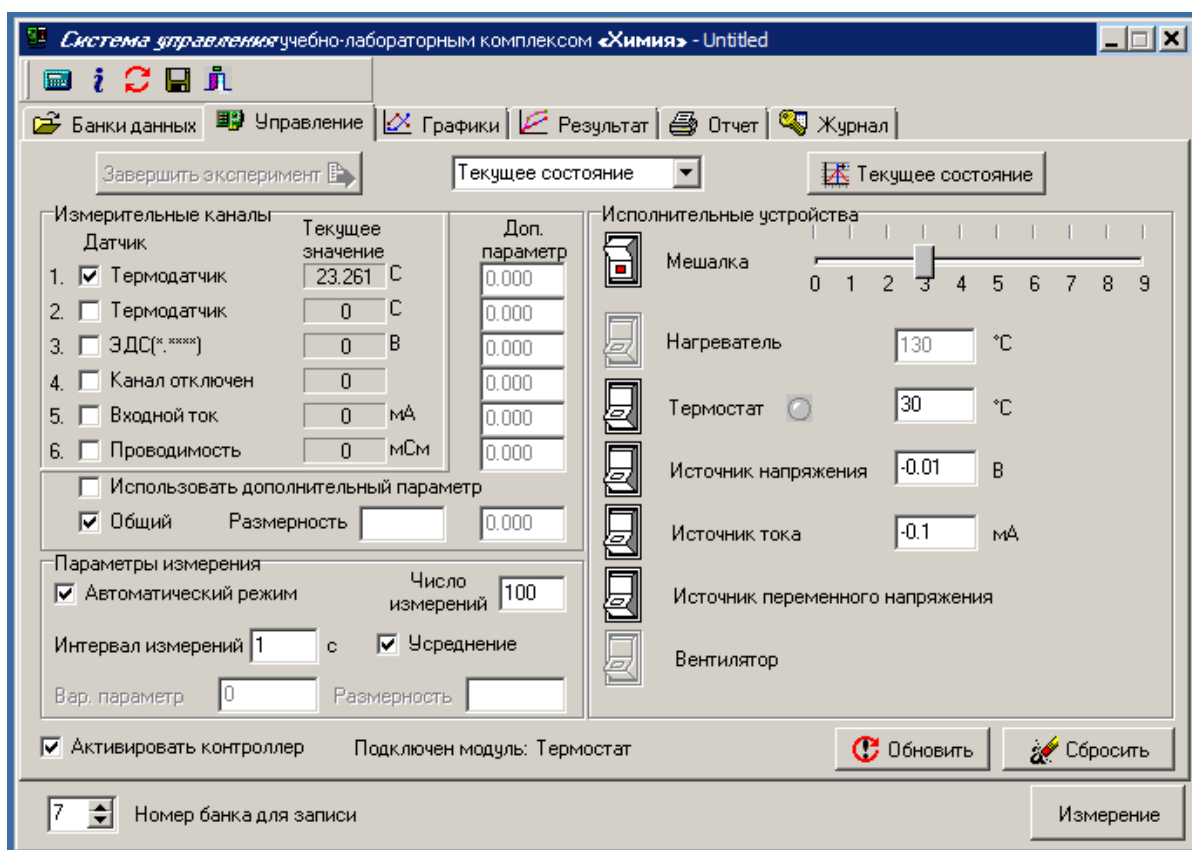
Объекты и средства исследования

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер и модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см³), термодатчиком и устройством для размещения кислоты в термостате.

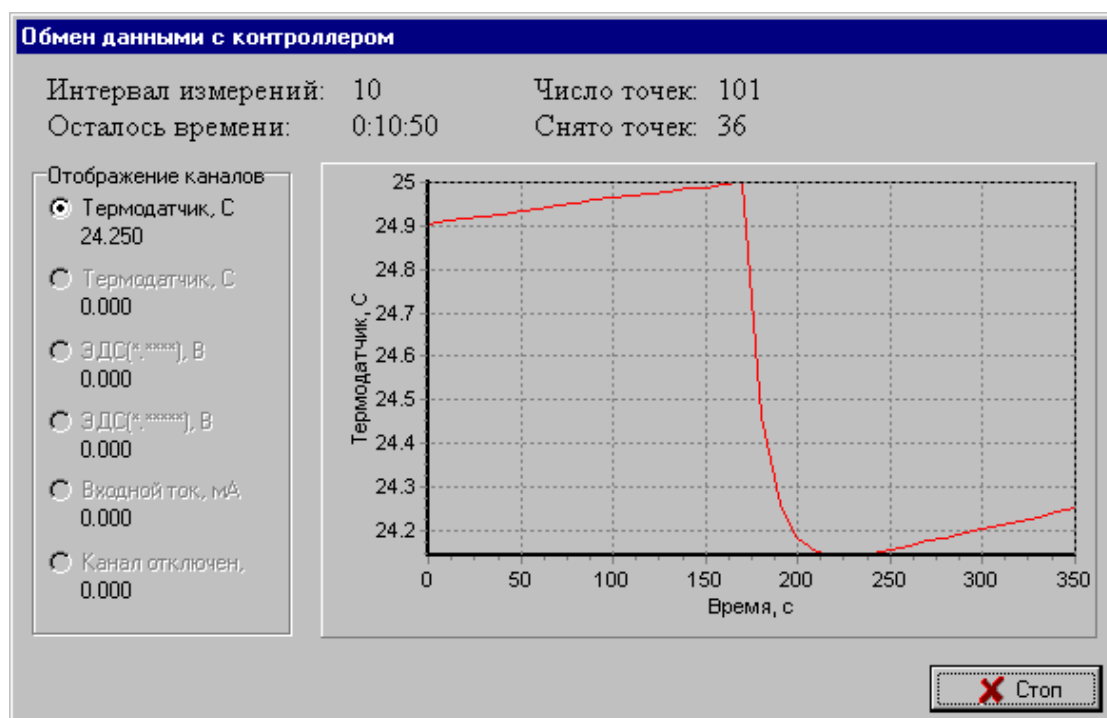
2. Раствор NaOH (1 моль/дм³)
3. Раствор HCl (5 моль/дм³)
4. Мерные цилиндры

Порядок выполнения работы

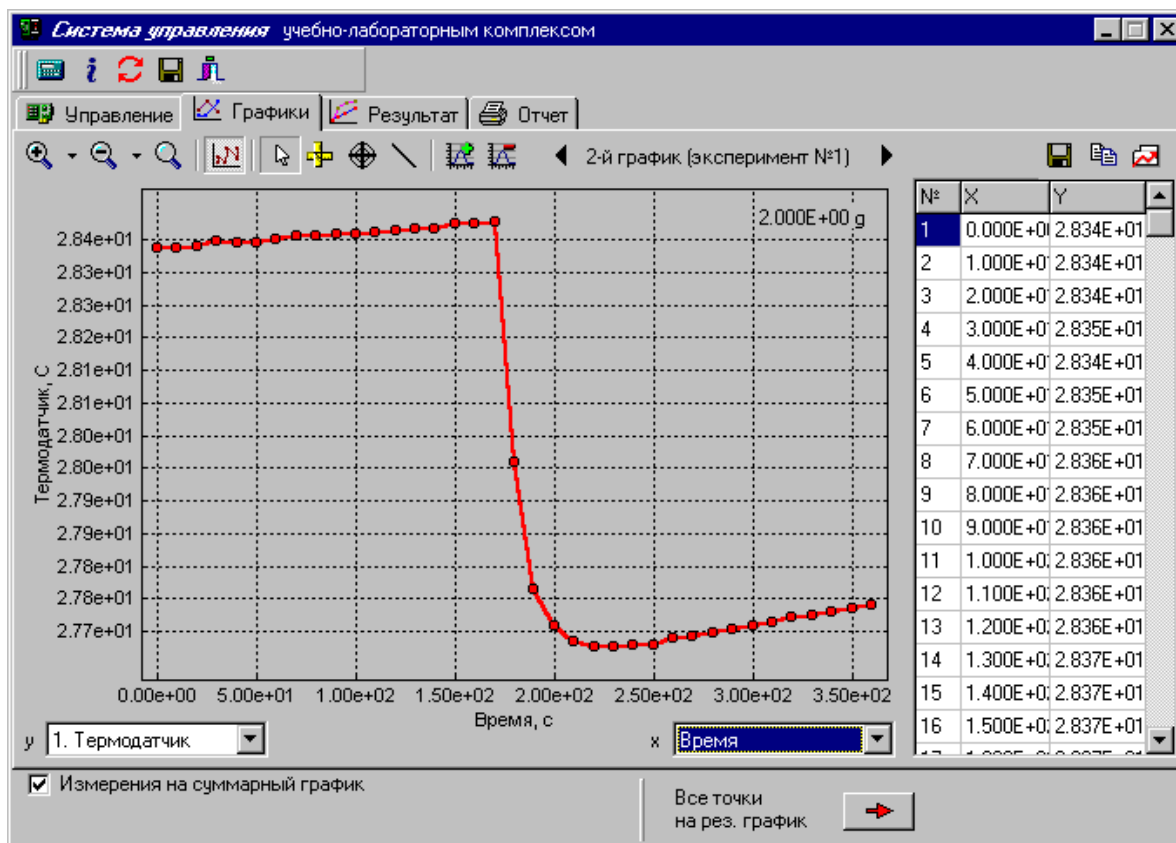
1. Взвесить калориметрическую ячейку.
2. Подключить термостат к контроллеру, подключить термодатчик, включить перемешивание и измерение температуры в ходе опыта.



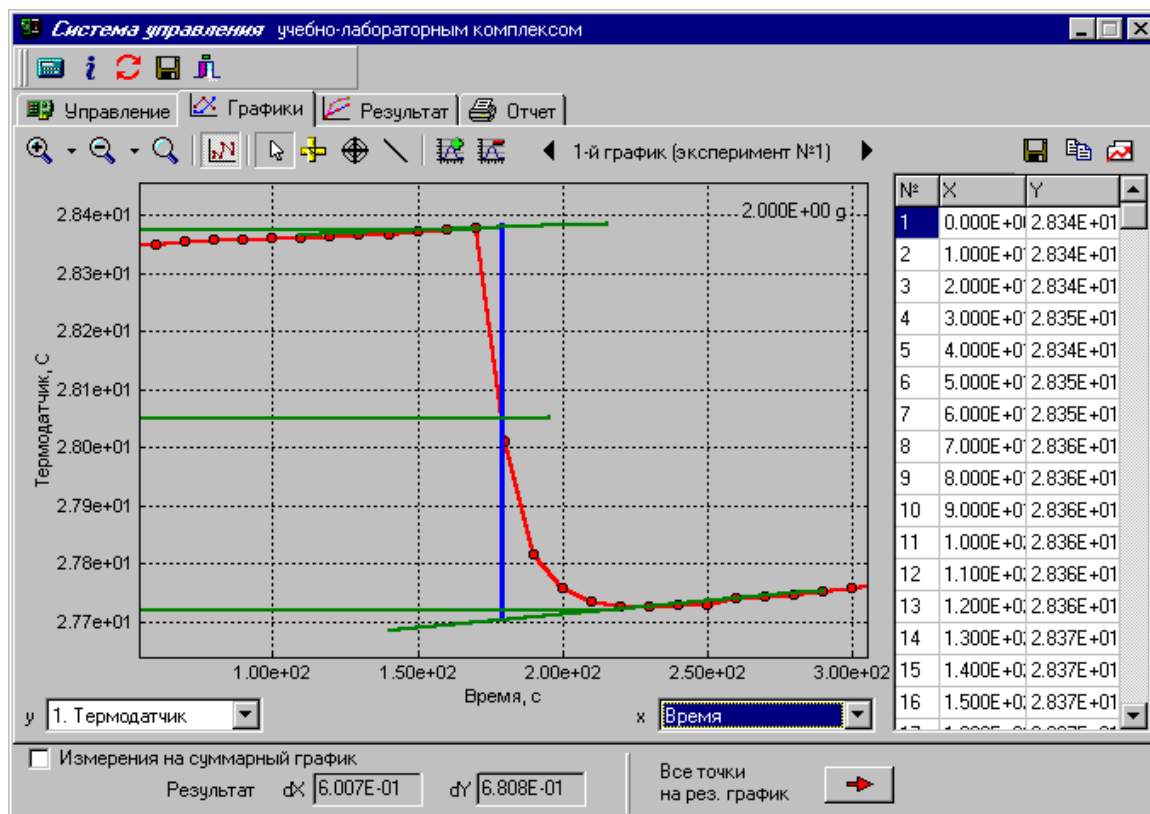
3. Для определения теплоты нейтрализации в качестве калориметрической жидкости используют 1М раствор NaOH. В стакан наливают 75 см³ щелочи и устанавливают его в калориметр.
4. Измерение начинают включением кнопки «Измерение». При этом появится окно состояние измерения – «Обмен данными с контролером».
5. Затем, в течение 5-7 минут, фиксируют температуру «предварительного периода».
6. Нейтрализацию проводят 5 молярным раствором соляной кислоты объемом 15 см³.



7. Показания температуры снимают через 1 с в течение 1,5 минут.
8. Измерение следует заканчивать после того, как изменения температуры будут незначительными и равномерными («заключительный период», 2 мин). Измерение заканчивается путем нажатия кнопки «СТОП». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются и установка переходит в режим управления.



9. **Обработка результатов эксперимента.** Для построения экспериментальных графиков необходимо перейти на экран «Графики». Необходимые для определения изменения температуры ΔT линии проводятся следующим образом. Нажимаем кнопку «прямая линия» () , подводим курсор к соответствующей точке графика и, нажав один раз левую клавишу «мышки», устанавливаем начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отменить - правой кнопкой «мышки»). Для измерения ΔT , вначале убираем «галочку» в поле «Измерения на суммарный график», а затем проводим вертикальную линию до пересечения с полученными линиями. Для этого нажимаем кнопку «линейка» () , устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную линию. В секторе «Результат» «dY» появится значение ΔT .



10. Рекомендации по проведению расчетов

Если принять, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды, то тогда теплоту нейтрализации определяют по формуле

$$Q_p = \sum C_p \cdot (T_2 - T_1) = (m_1 C_{p_1} + m_2 C_{p_2}) \cdot \Delta T$$

где C_1 – удельная теплоемкость стекла ($0,75 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К))

m_1 – масса стакана, кг

C_2 – удельная теплоемкость воды ($4,18 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К))

m_1 – суммарная масса раствора, кг

Полученный тепловой эффект пересчитывают на 1 моль кислоты:

$$\Delta H_{T_{\text{практ}}}^{\circ} = -\frac{Q}{V \cdot C}$$

где V – объем щелочи, дм^3 ;

C - концентрация щелочи, моль/ дм^3 .

Если опыт проводить при других концентрациях или объемах щелочи и кислоты, то полученный тепловой эффект необходимо пересчитать на то вещество, которое используется в меньшем количестве.

11. На основе термохимического уравнения реакции нейтрализации и справочных данных рассчитать теоретический тепловой эффект реакции нейтрализации.
12. Определить относительную погрешность определения энтальпии нейтрализации.
13. Сделать вывод по лабораторной работе: указать закон, который положен в основу калориметрического определения энтальпии реакции нейтрализации, следствие которое позволяет проводить теоретический расчет, погрешность калориметрического определения.

Контрольные вопросы

1. Первое начало термодинамики. Математическая форма записи первого начала. Тепловой эффект для различных процессов.
2. Закон Гесса. Следствия из закона.
3. Зависимость теплового эффекта процесса от температуры (закон Кирхгоффа).
4. Калориметрия: эксперимент и расчет.
5. Энтальпия реакции нейтрализации

Лабораторная работа №3. Определение энтальпии диссоциации уксусной кислоты

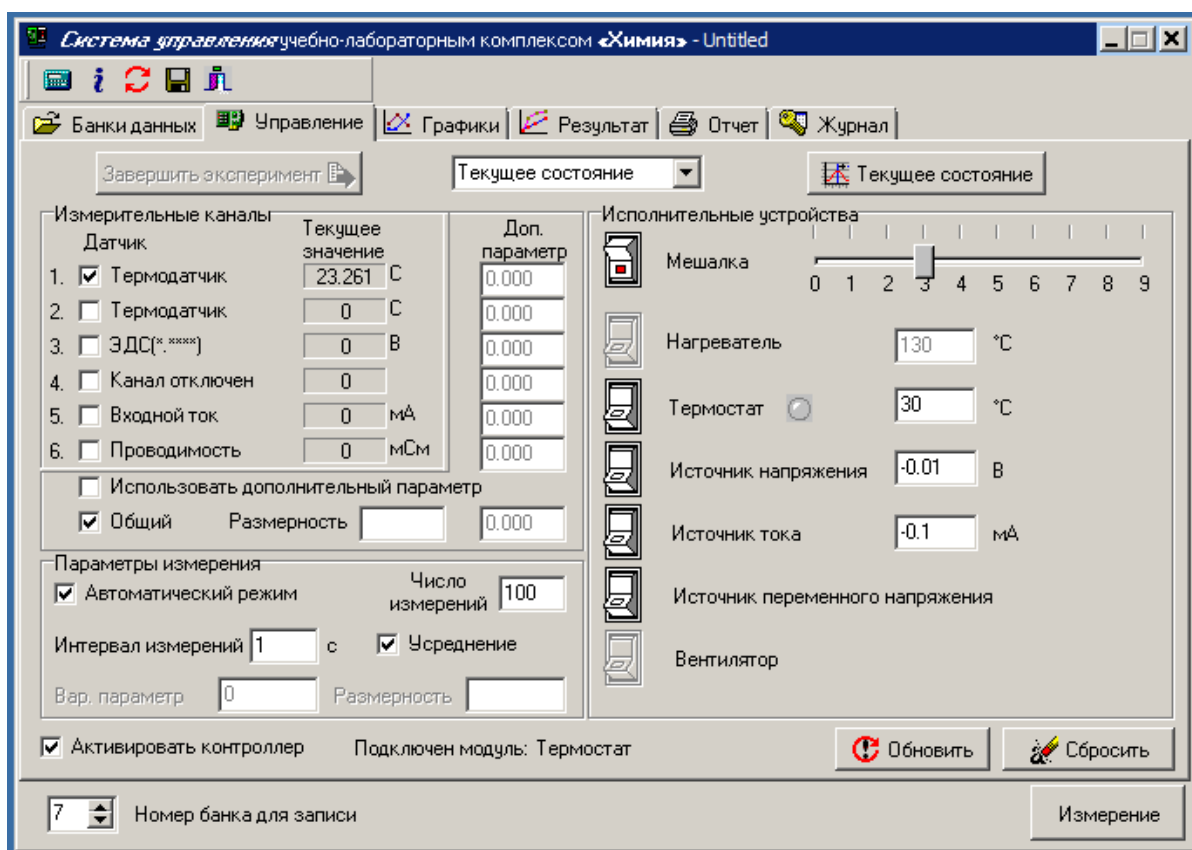
Цель работы: определить энтальпию диссоциации уксусной кислоты калориметрическим методом

Объекты и средства исследования

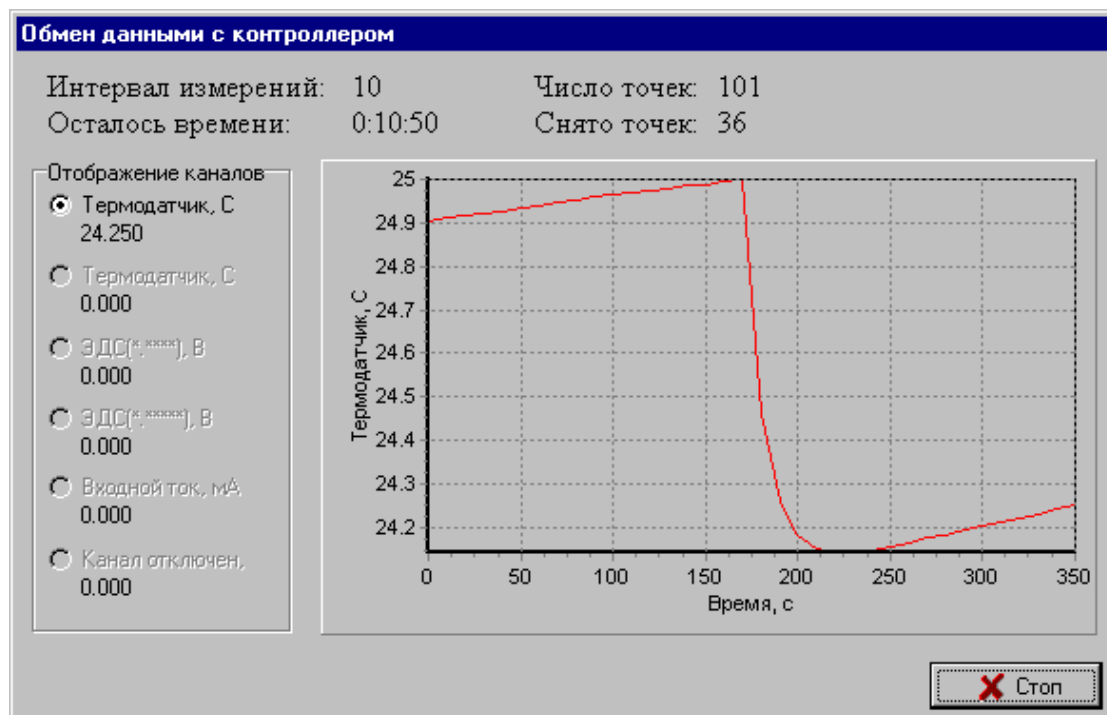
1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер и модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см³), термодатчиком и устройством для размещения кислоты в термостате.
2. Раствор NaOH (1 моль/дм³)
3. Раствор CH₃COOH (5 моль/дм³)
4. Мерные цилиндры

Порядок выполнения работы

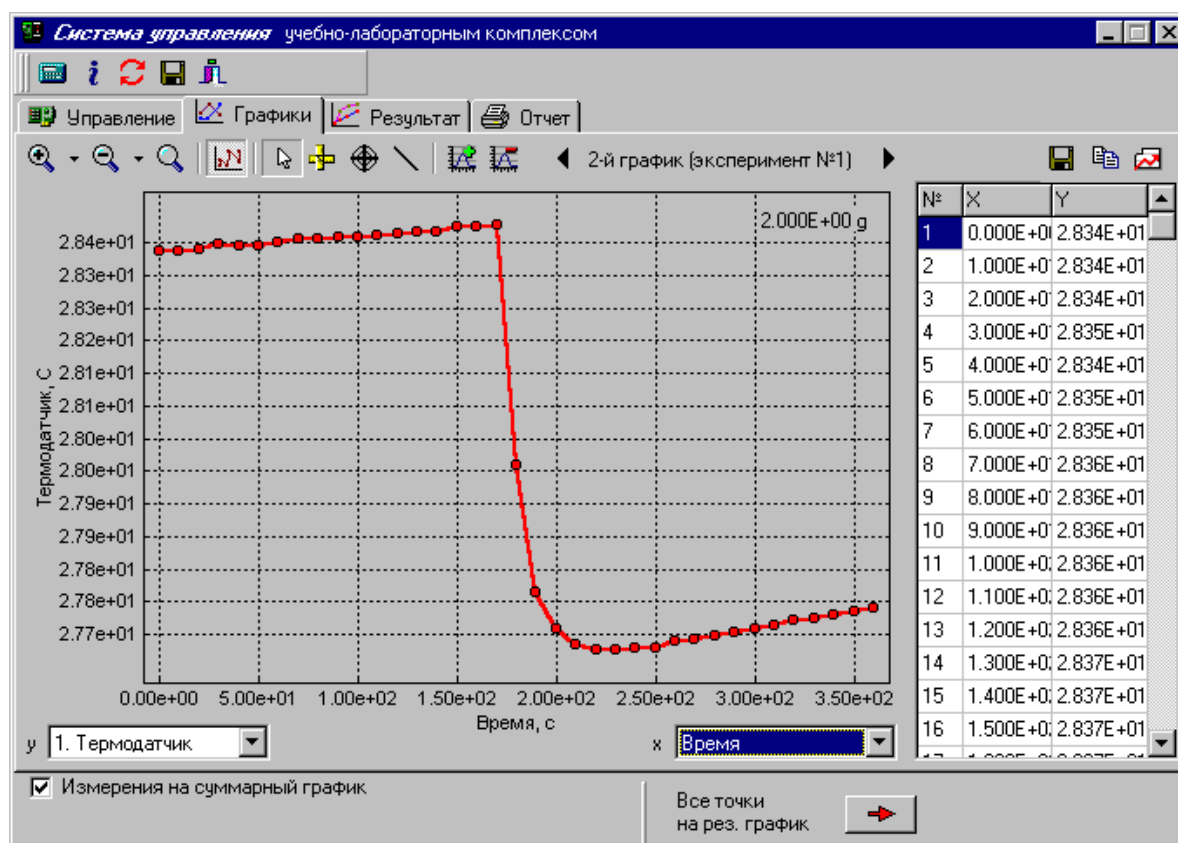
1. Взвесить калориметрическую ячейку.
2. Подключить термостат к контроллеру, подключить термодатчик, включить перемешивание и измерение температуры в ходе опыта.



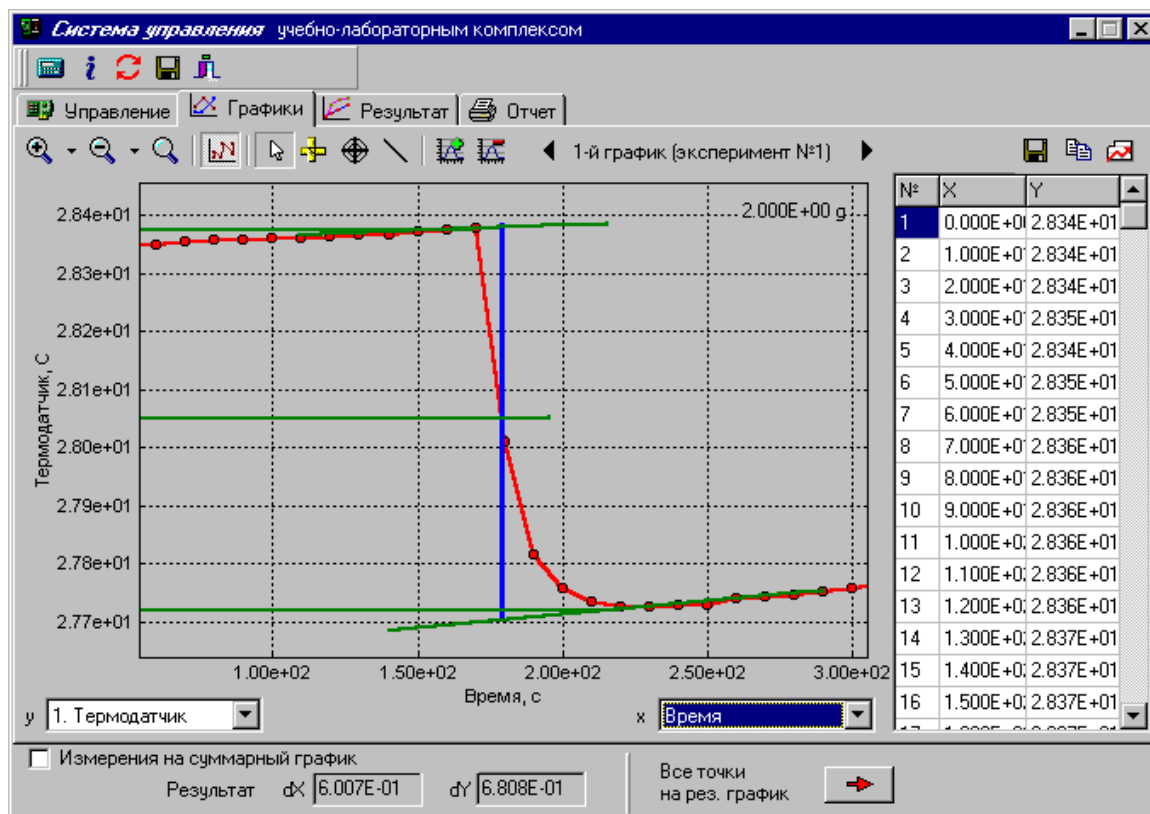
3. Для определения теплоты нейтрализации в качестве калориметрической жидкости используют 1М раствор NaOH. В стакан наливают 75 см³ щелочи и устанавливают его в калориметр.
4. Измерение начинают включением кнопки «Измерение». При этом появится окно состояние измерения – «Обмен данными с контролером».
5. Затем, в течение 5-7 минут, фиксируют температуру «предварительного периода».
6. Нейтрализацию проводят 5 молярным раствором уксусной кислоты объемом 15 см³.



7. Показания температуры снимают через 1 с в течение 1,5 минут.
8. Измерение следует заканчивать после того, как изменения температуры будут незначительными и равномерными («заключительный период», 2 мин). Измерение заканчивается путем нажатия кнопки «СТОП». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются, и установка переходит в режим управления.



9. **Обработка результатов эксперимента.** Для построения экспериментальных графиков необходимо перейти на экран «Графики». Необходимые для определения изменения температуры ΔT линии проводятся следующим образом. Нажимаем кнопку «прямая линия» () , подводим курсор к соответствующей точке графика и, нажав один раз левую клавишу «мышки», устанавливаем начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отменить - правой кнопкой «мышки»). Для измерения ΔT , вначале убираем «галочку» в поле «Измерения на суммарный график», а затем проводим вертикальную линию до пересечения с полученными линиями. Для этого нажимаем кнопку «линейка» () , устанавливаем курсор на одной из линий и проводим вертикальную линию. В секторе «Результат» «dY» появится значение ΔT .



10. Рекомендации по проведению расчетов

Если принять, что теплоемкости растворов щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды, то тогда теплоту нейтрализации определяют по формуле

$$Q_p = \sum C_p \cdot (T_2 - T_1) = (m_1 C_{p_1} + m_2 C_{p_2}) \cdot \Delta T$$

где C_1 – удельная теплоемкость стекла ($0,75 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К))

m_1 – масса стакана, кг

C_2 – удельная теплоемкость воды ($4,18 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К))

m_1 – суммарная масса раствора, кг

Полученный тепловой эффект пересчитывают на 1 моль кислоты и получают энтальпию нейтрализации слабой кислоты сильным основанием.

$$\Delta H_{T_{\text{практ}}}^{\circ} = -\frac{Q}{V \cdot C}$$

где V – объем щелочи, дм^3 ;

C - концентрация щелочи, моль/ дм^3 .

Если опыт проводить при других концентрациях или объемах щелочи и кислоты, то полученный тепловой эффект необходимо пересчитать на то вещество, которое используется в меньшем количестве.

11. На основе термохимического уравнения реакции нейтрализации и справочных данных рассчитать теоретический тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.
12. Рассчитайте энтальпию реакции диссоциации уксусной кислоты, используя данные пункта 10 и 11.
13. Определить относительную погрешность определения энтальпии нейтрализации уксусной кислоты щелочью.
14. Сделать вывод по лабораторной работе: указать закон, который положен в основу калориметрического определения энтальпии реакции нейтрализации, следствие которое позволяет рассчитать энтальпию диссоциации слабых кислот.

Контрольные вопросы

1. Первое начало термодинамики. Математическая форма записи первого начала. Тепловой эффект для различных процессов.
2. Закон Гесса. Следствия из закона.

3. Зависимость теплового эффекта процесса от температуры (закон Кирхгоффа).

4. Калориметрия: эксперимент и расчет.

5. Энтальпия реакции диссоциации.

Рекомендации по обработке температурных данных

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура - время.

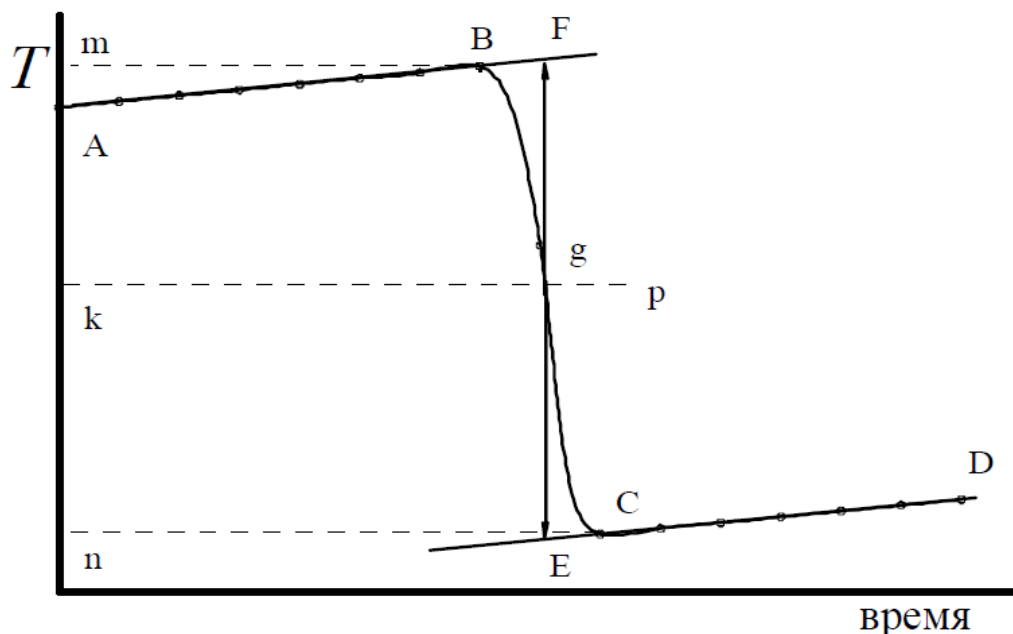


Рисунок 1.3. График для определения действительного изменения температуры

Время, относящееся к участку AB , называется «начальным периодом», BC - «главным периодом», CD - «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры ΔT , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов AB и CD . За начало главного периода принимают момент начала реакции, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода — точку, которая первой ложится на прямую CD . Точки B и C проектируют на ось ординат, находят середину отрезка mn и проводят линию kp . Через точку g проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD до пересечения с вертикалью в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры ΔT в калориметрическом опыте с учетом поправки на

теплообмен. Крутизна линии BC зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий AB и CD зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой $ABCD$ можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет теплового процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

2. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1. Уравнение Нернста. Закон распределения

Фазовое равновесие означает, что концентрации данного компонента в двух или нескольких соприкасающихся, но не смешивающихся между собой фазах остаются постоянными во времени, т.е. сколько молекул этого компонента покидает каждую фазу, столько же и возвращается за то же время.

Условие фазового равновесия - равенство химических потенциалов i -го компонента в соприкасающихся фазах:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}$$

(верхний индекс означает номер фазы, нижний индекс-номер компонента).

Если $\mu_i^I > \mu_i^{II}$ и фазового равновесия нет, то компонент в большей степени переходит из первой фазы во вторую до тех пор, пока не установится равенство химических потенциалов.

В случае чисто фазового равновесия в системе нет химического взаимодействия. В общем случае фазовые равновесия различных систем описываются правилом фаз Гиббса (см. учебник), а также законами Рауля, Генри и законом распределения.

Рассмотрим подробнее **закон распределения** так как он справедлив для систем, состоящих из двух фаз, которые не смешиваются друг с другом (металл - шлак, бензол - вода), но в каждой из которых растворяется третье вещество (углерод, йод). Поскольку третье вещество, содержится сразу в обеих фазах, в отличие от остальных компонентов, речь идет о фазовом равновесии по одному компоненту (его называют третьим или распределяемым), например, углерод, йод.

Закон распределения, установленный Нернстом - Шиловым, утверждает: если к двум соприкасающимся несмешивающимся фазам добавить третий компонент, растворимый в них, то отношение его концентраций (активностей) в этих двух фазах в условиях фазового равновесия при данной температуре есть величина постоянная.

В соответствии с этим законом справедливыми будут следующие соотношения. Химический потенциал третьего компонента в I фазе

$$\mu_3^I = \mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I$$

Химический потенциал третьего компонента во II фазе.

$$\mu_3^{II} = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II}$$

При фазовом равновесии

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}, \text{ следовательно}$$

$$\mu_3^{0I} + RT \ln a_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln a_3^{II}$$

Выразив отношение логарифмов активностей третьего компонента в разных фазах получим:

$$\ln \frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} = f(T) = \text{const}$$

Поскольку отношение логарифмов активностей третьего компонента в разных фазах есть величина постоянная, следовательно и отношение активностей есть величина постоянная (константа распределения K).

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = \bar{f}(T) = K$$

Константа распределения K зависит от температуры и природы веществ.

Математически закон распределения Нернста-Шилова записывается в одной из следующих форм в зависимости от концентрации и состояния компонента i:

$$K = \frac{C_i^I}{C_i^{II}}$$

$$K = \frac{N_i^I}{N_i^{II}}$$

$$K = \frac{a_i^I}{a_i^{II}}$$

C_i - молярные, нормальные или моляльные концентрации третьего компонента в двух фазах;

N_i - мольные доли третьего компонента в двух фазах;

a_i - активности третьего компонента;

K - константа распределения.

Добавление новых количеств третьего компонента к системе не изменит величины коэффициента распределения: новое количество третьего компонента распределяется в обеих фазах в прежнем отношении. Закон распределения будет соблюдаться до тех пор, пока одна из фаз не насытится третьим компонентом.

Добавление, новых количеств одного из растворителей также не изменит значения константы распределения (K). Произойдет сдвиг равновесия, в результате которого третий компонент перераспределится между фазами так, что отношение концентраций остается первоначальным.

Закон распределения Нернста-Шилова лежит в основе процесса экстракции. **Экстракция** – это извлечение компонента из одной фазы в другую. Экстракция бывает твердофазная - извлечение веществ из твердой фазы в жидкую (например, заваривание чая, кофе, приготовление настоев, экстрактов трав и так далее) и жидкофазная - извлечение растворенного вещества из жидкого раствора экстрагентом. Раствор извлеченного

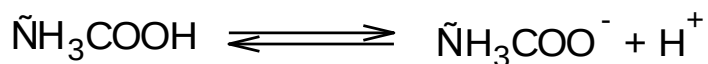
вещества в экстрагенте называется экстрактом, а исходный раствор после извлечения из него вещества называется рафинатом.

Если распределяемое вещество не имеет ассоциации и диссоциации в растворителях (например, йод в воде и органическом растворителе), расчет коэффициента распределения ведут по уравнению:

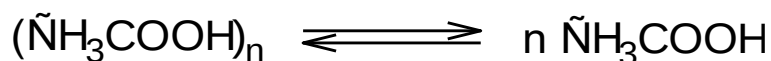
$$K = \frac{C_i^I}{C_i^{II}}$$

Значительные отклонения от закона распределения наблюдаются во всех случаях химического взаимодействия ($H_2O + NH_3$) или изменения состояния растворенных молекул хотя бы в одной из фаз системы. Такими изменениями состояния молекул в растворе могут быть, например *диссоциация* или *ассоциация* частиц растворенного вещества.

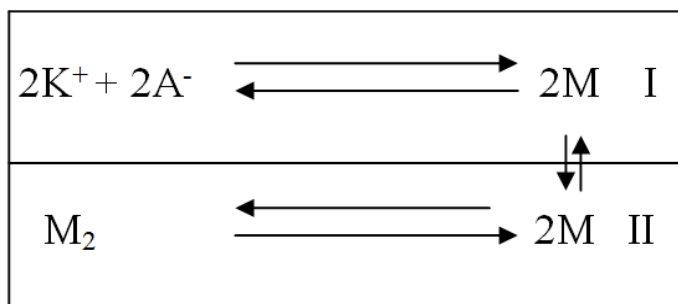
Если молекула вещества диссоциирует в одной из фаз (например, уксусная кислота в воде), то в этой фазе устанавливается равновесие между молекулами и ионами кислоты:



Если распределяемое вещество в одной из фаз находится в ассоциированном состоянии (например, уксусная кислота в бензоле, четыреххлористом углероде, диэтиловом эфире), то в этой фазе устанавливается равновесие между одинарными (простыми) и ассоциированными (двойными, тройными) молекулами кислоты:



Кроме этого будет существовать равновесие между молекулами третьего компонента в двух жидких фазах (см. схему). Схема равновесия частиц третьего компонента в двух жидких фазах:



M- простая молекула;

K^+ и A^- - катион и анион;

M_2 - сложная молекула.

В случае указанных осложнений коэффициент распределения рассчитывают иначе.

$$K^0 = \frac{(C_i^1)^2 \alpha^2}{\sqrt{C_i^{11}}}$$

Эта формула служит для расчета коэффициента распределения в системах, где распределенное вещество (например, уксусная кислота) диссоциирует в одном растворителе и ассоциирует в другом.

Если есть только диссоциация в одном из растворителей, расчет нужно вести по более простым зависимостям:

$$K = \frac{(C_i^1)^2 \alpha^2}{K_a \tilde{N}_i^{11}};$$

$$K^0 = \frac{(C_i^1)^2 \alpha^2}{C_i^{11}}$$

Концентрации в уравнениях определяются экспериментально.

Выбор той или иной расчетной формулы определяется представлениями о возможном поведении частиц распределяемого вещества в двух несмешивающихся фазах.

Экспериментальное определение коэффициентов распределения может служить для вычисления степени ассоциации или диссоциации

растворенного вещества в том или ином растворителе, активности в одной из фаз, константы равновесия реакции, протекавшей в одной из фаз и других величин.

Важную роль *закон распределения* играет *в металлургии*.

Чугун и шлак, сталь и шлак, шлак и штейн, различные силикатные системы представляют собой пары несмешивающихся жидкостей, между которыми распределяются различные третьи вещества.

Очистить сталь от таких вредных примесей, как сера, фосфор, кислород и др., можно путем наведения на ее поверхность слоя специального жидкого шлака. В этом случае примеси распределяются между металлом и шлаком.

Закон распределения описывает также равновесие между твердыми (или жидкими) и твердыми растворами, например, распределение примесей между твердой и жидкой фазами при кристаллизации. Это явление используется для очистки металлов методом зонной плавки. Обычно примеси лучше растворяются в жидкой фазе, чем в твердой. Перемещая зону расплавленного металла, концентрируют в ней большую часть примесей. Выходящий из зоны плавления металл, освобожденный от значительной части примесей, кристаллизуется вновь. Многократное применение зонной плавки позволяет получить германий, в котором один атом примеси приходится на 10^{10} атомов германия, т.е. очень высокой чистоты.

2.2. Правило фаз Гиббса Диаграммы состояния.

Основной закон фазового равновесия, часто называемый правилом фаз Гиббса, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращение в гетерогенных системах, в которых возможны переходы вещества из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение твердого вещества между двумя растворителями и др.).

Соотношение

$$C = K - \Phi + 2$$

называется **правилом фаз Гиббса**: число степеней свободы (C) равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов (K) системы минус число фаз (Φ) плюс два.

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять другие внешние факторы, например, электрические и магнитные поля, поле тяготения и т.д., то в уравнении число внешних факторов (n) будет больше двух:

$$C = K - \Phi + n$$

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества (компонента) в различных агрегатных состояниях. Согласно правилу фаз Гиббса при $K=1$ число степеней свободы будет равно:

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

Таким образом, число равновесных фаз в однокомпонентной системе не может быть больше трёх, т.е. могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трёхфазные.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от её состава, называется **диаграммой состояния или фазовой диаграммой**.

Изучение взаимной растворимости жидкостей показало, что не все жидкости могут в одинаковой степени смешиваться друг с другом. Ограниченная растворимость наблюдается в том случае, если переход молекул через поверхность раздела сопряжен с совершением работы, заметно превышающей среднюю энергию движения молекул жидкостей при данных условиях. Чем больше будет работа перехода, тем меньше, в соответствии с законом распределения, будет молекул, способных осуществить эту работу, и тем меньше будет растворимость одной жидкости в другой. Величина работы перехода, а следовательно, и растворимость компонентов зависят от интенсивности их межмолекулярных взаимодействий.

С точки зрения взаимной растворимости, в зависимости от температуры жидкие тела, взятые попарно, могут образовывать один из трех типов бинарных систем:

1) системы с полной взаимной растворимостью двух жидкостей (расплавленные стекла, серная кислота - вода и др.);

2) системы с частичной взаимной растворимостью компонентов (фенол-вода, бензол - муравьиная кислота, диэтиловый эфир - вода, сероуглерод - метиловый спирт и др.),

3) системы с практически полной нерастворимостью двух жидкостей друг в друге (ртуть - вода, керосин - вода и др.).

К системам второго типа относится ряд систем, представляющих интерес для металлургии, например, системы, состоящие из двух металлов (свинец - цинк, железо - медь), из металла и окисла ($Fe-FeO$, $Cu-Cu_2O$, из металла и сульфида ($Cu-Cu_2S$) из силиката и сульфида и др. Смесь расплавленный чугун - шлак во многом аналогична системам 2-го и 3-го типов, (только в системе 3-го типа добиваются полного расслоения специально).

1. Идеальные растворы

Если компоненты А и В смеси обладают близкими свойствами (сходное строение молекул и близкие молекулярные массы, одинаковая полярность и т.д.), то можно считать одинаковыми и силы взаимодействия F между однородными и разнородными молекулами, т.е.

$$F_{A-A} = F_{B-B} = F_{A-B}$$

Образование раствора из этих компонентов не сопровождается изменением суммарного объема и теплового эффекта. При этом изменение состава раствора не приводит к образованию новой фазы (например, к кристаллизации одного из компонентов). Такие растворы называются идеальными. В качестве примеров растворов, близких к идеальным, можно привести смеси оптических изомеров амилового спирта; смеси, компоненты которых отличаются по изотопному составу: $H_2O - D_2O$. К ним близки по свойствам смеси изомеров $n-C_5H_{12}$ - изо- C_5H_{12} и гомологов C_6H_{12} - C_7H_{16} .

Давление пара над раствором зависит от температуры и состава раствора, а при постоянной температуре – только от состава.

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля, согласно которому парциальное давление пара компонента над раствором равно произведению давления пара чистого компонента на его мольную долю в растворе:

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A$$

$$P_B = P_B^0 \cdot N_B$$

отвечающее уравнению прямой (рисунок 2.1).

В этой формулировке закон Рауля справедлив для низких давлений.

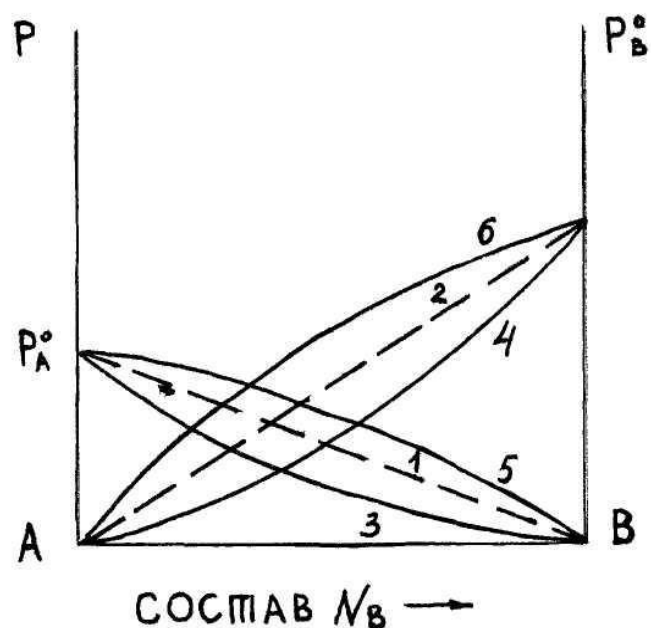


Рисунок 2.1. Давление пара системы А-В.

1-2 – изменение парциальных давлений компонентов А и В для случая образования идеальных растворов.

3-4 – изменение парциальных давлений компонентов А и В для случая отрицательных отклонений их от закона Рауля.

5-6 – изменение парциальных давлений компонентов А и В для случаев положительных отклонений их от закона Рауля.

2. Неидеальные растворы

Отклонения от идеальности обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольные взаимодействия, поляризация, различная интенсивность Ван-дер-Вальсовых сил, ассоциация, диссоциация, сольватация и др.). Все эти взаимодействия настолько переплетаются, что трудно предугадать суммарный результат. Однако благодаря преобладанию одной из форм взаимодействия, можно произвести классификацию растворов по признаку отрицательного или положительного отклонения от закона Рауля.

Если силы взаимодействия между однородными частичками А-А и В-В меньше, чем разнородными А-В, то есть если $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$, то имеет место стремление к взаимодействию компонентов, которые вызывают повышение растворимости. Образование раствора сопровождается выделением тепла. Поэтому теплота парообразования компонентов из раствора оказывается большей, чем чистого компонента. Затруднение парообразования означает понижение давления пара. В этом случае говорят об отрицательном отклонении от закона Рауля (рисунок 2.1, кривые 3-4). Образование раствора как правило сопровождается уменьшением объема.

Если силы взаимодействия между однородными молекулами А-А и В-В больше, чем между разнородными А-В, т.е. если $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$, то процесс растворения сопровождается поглощением тепла. Это приводит к уменьшению теплоты парообразования, т.е. облегчает испарение. Если одинаковые молекулы стремятся к ассоциации, то растворимость по сравнению с идеальной (рассчитанной по закону Рауля) понижается. Образование раствора, как правило, сопровождается увеличением объема. В этом случае говорят о положительном отклонении от закона Рауля (рисунок 2.1, кривые 5-6).

Весьма значительные положительные отклонения от закона Рауля приводят к нарушению гомогенности – обе жидкости оказываются растворимыми до определенного предела.

Влияние температуры не одинаково сказывается на ограниченной растворимости жидкостей, это зависит от того, вступает ли они друг с другом в химическое взаимодействие или нет. В случае, когда жидкости химически не взаимодействуют, изменение температуры влияет на растворимость лишь постольку, поскольку оно вызывает перераспределение энергии движения между молекулами. С ростом температуры увеличивается доля молекул с повышенным запасом энергии,

способных, благодаря этому осуществить работу перехода из одной жидкости в другую. С ростом температуры взаимная растворимость таких жидкостей будет увеличиваться. Составы сопряженных растворов будут все более и более сближаться и при некоторой температуре станут тождественными. Начиная с этой температуры и выше, будет наблюдаться неорганичная растворимость жидкостей друг в друге. Температура, начиная с которой жидкости неограниченно смешиваются друг с другом, получила название *верхней критической температуры растворения*.

В тех случаях, когда ограниченно растворимые жидкости образуют молекулярные соединения, повышение температуры уменьшает их взаимную растворимость. Повышение температуры способствует диссоциации сложных молекул в более простые, плохо растворимые компоненты, что и ведет к уменьшению взаимной растворимости. Наоборот, при понижении температуры взаимная растворимость увеличивается. Может случиться, что прежде чем сопряженные растворы начнут затвердевать, состав их станет одинаковым. Температура, при которой это происходит, получила название *нижней критической температурой растворения*. Бывают такие смеси, которые обладают двумя критическими температурами растворения: верхней и нижней.

Вода–фенол в жидком состоянии проявляют ограниченную растворимость, а в твердом – полностью нерастворимые друг в друге.

Ограниченную растворимость жидкостей можно наблюдать на примере системы анилин-вода (рисунок 2.2).

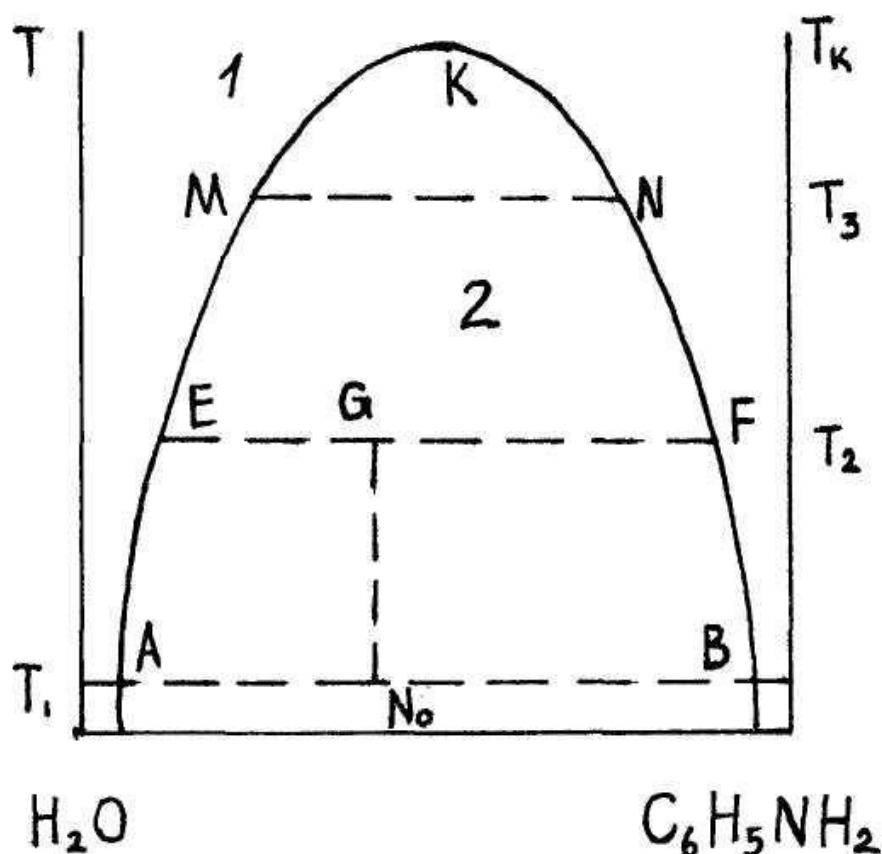


Рисунок 2.2 Диаграмма состояния системы анилин-вода

Если к определенному количеству воды, взятой при температуре T_1 , при тщательном перемешивании прибавлять небольшими порциями анилин, то до некоторого предела (насыщенного раствора анилина в воде) будет образовываться однородный раствор анилина в воде (точка **A**). Дальнейшее прибавление анилина в раствор вызовет появление нового слоя – насыщенного раствора воды в анилине (по составу отвечает точке **B**). Вначале количество этого раствора будет незначительно. По мере добавления все новых порций анилина состав каждого из слоев остается постоянным (насыщенные растворы анилина в воде и воды в анилине), а изменяется только их относительное количество: количество анилина в воде будет постоянно уменьшаться, а количество воды в анилине – увеличиваться.

Наконец в точке В слой, состоящий из насыщенного раствора анилина в воде, исчезает и остается однородная система – раствор воды в анилине. Добавляя еще анилин, можно получить в пределе чистый анилин. Таким образом, смешивание анилина и воды в любых соотношениях, отвечающих интервалу между концентрациями насыщенных растворов анилина в воде и воды в анилине приводит к образованию двух равновесных фаз с определенным и постоянным для данной температуры составом каждой из них. Такие растворы называются сопряженными. Парообразная фаза над обоими жидкими слоями общая.

Повышение температуры до T_2 , T_3 , вследствие эндотермичности образования системы анилин – вода согласно принципу Ле-Шателье приводит к увеличению растворимости компонентов.

Точки на кривой, отвечающие концентрациям насыщенных растворов сближаются (точка Е и F, М и N), и наконец, происходит слияние двух точек в одну точку К при температуре T_K . Выше этой температуры, называемой верхней критической температурой растворения, анилин и вода неограниченно взаимно растворяются.

Кривая, представленная на рисунке 2.2, называется кривой расслоения. Любая точка в области, ограниченной этой кривой и осью абсцисс, отвечает гетерогенной системе (2-слойной). Точки на кривой характеризуют составы равновесных слоев (А и В, Е и F, М и N); область вне кривой отвечает гомогенной (однородной) системе. Растворимость компонентов впервые была изучена русским ученым Алексеевым В.Ф.

К диаграмме с ограниченной растворимостью 2-х компонентов применимо *правило Гиббса*, которое выводится следующим образом, полагая, что система состоит из К компонентов и Ф фаз, находящихся в устойчивом равновесии. Состояние каждой фазы будет полностью определено, если известны ее температура, давление и состав. Но при равновесии температура и давление всех фаз одинаковы. Каждая фаза

состоит из K компонентов. Состав каждой фазы определяется содержанием не всех K – компонентов, а только $(K - 1)$, так как содержание последнего компонента может быть определено по разности $(100\% - \sum \% (K-1))$ компонента.

Поэтому состояние системы определяется числом переменных, равным $\Phi(K-1)+2$

Однако не все эти переменные действительно являются независимыми, так как концентрации компонентов в различных фазах (в условиях равновесия между фазами) связаны между собой определенным образом.

В условиях равновесия химические потенциалы данного компонента во всех соответствующих фазах должны быть одинаковые. Обозначим нижним индексом номер компонента, а верхним индексом – номер фазы. Тогда для первого компонента имеем:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \mu_1^\delta$$

Химические потенциалы первого компонента во всех фазах выражаются $(\Phi-1)$ уравнениями, так как в выражении имеется K величин, связанных $(\Phi-1)$ уравнениями. Для всех компонентов таких уравнений будет в K раз больше, то есть:

$$K(\Phi - 1)$$

Разность между $\Phi(K-1)+2$ и $K(\Phi - 1)$ дает действительное число независимых переменных для данной системы в состоянии равновесия, то есть число степеней свободы C :

$$C = \Phi(K-1) + 2 - K(\Phi - 1)$$

В итоге правило фаз Гиббса запишется в виде:

$$C = K - \Phi + 2$$

Для конденсированных систем $C_{\text{усл.}} = K - \Phi + 1$ (давление исключается из числа внешних факторов).

Применим правило фаз к исследуемой системе. Рассмотрим точку 1, лежащую в пределах гомогенной системы. В этом месте диаграммы число компонентов равно 2, фаза одна, следовательно, $C = 2$. Это означает, что допустимы вариации двух параметров (состава и температуры) в определенных пределах, которые не повлекут за собой изменения числа и вида фаз.

В точке 2, лежащей в области гетерогенности, число компонентов – 2, число фаз – 2. Следовательно $C = 1$. Система одновариантна. Независимым является лишь один параметр (температура или состав).

По диаграмме (рисунок 2) можно определить состав интересующего нас состояния системы и массовые соотношения соответствующих фаз. Рассмотрим конкретный пример. Возьмем в гетерогенной области точку G. Она отвечает общему составу N_0 , температуре T_2 и состоит из двух фаз: раствор анилина в воде и раствор воды в анилине. Состав каждой фазы определяется пересечением изотермы EF с кривой расслоения. Состав фазы – раствор анилина в воде отвечает точке E, а фазы – раствор воды в анилине – точке F. Кроме того, по месторасположению точки G на изотерме можно ответить на вопрос, какая масса каждой из двух фаз находится в равновесии при условии, что известна общая масса системы. Ответ на этот вопрос дает правило рычага. Массе фазы – раствор анилина в воде отвечает отрезок GF, а массе фазы – раствор воды в анилине – отрезок GE.

Выше рассмотренная диаграмма иначе еще называется кривой расслоения с верхней критической точкой.

В тех же случаях, когда ограничено растворимые жидкости образуют молекулярные соединения, повышение температуры уменьшает их взаимную растворимость. Температура при которой происходит полная гомогенизация таких систем, называется нижней критической

температурой растворения (рисунок 2.3). К ним относится система: γ – коллоидин – вода

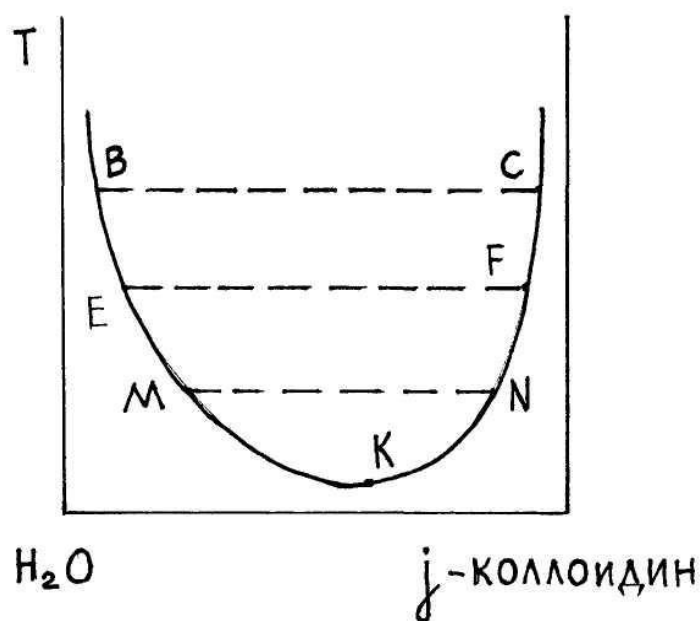


Рисунок 2.3 Диаграмма взаимной растворимости γ – коллоидина и воды.

Бывают и такие смеси, которые обладают двумя критическими температурами растворения – верхний и нижний, например, система: никотин – вода, представленные на рисунке 2.4.

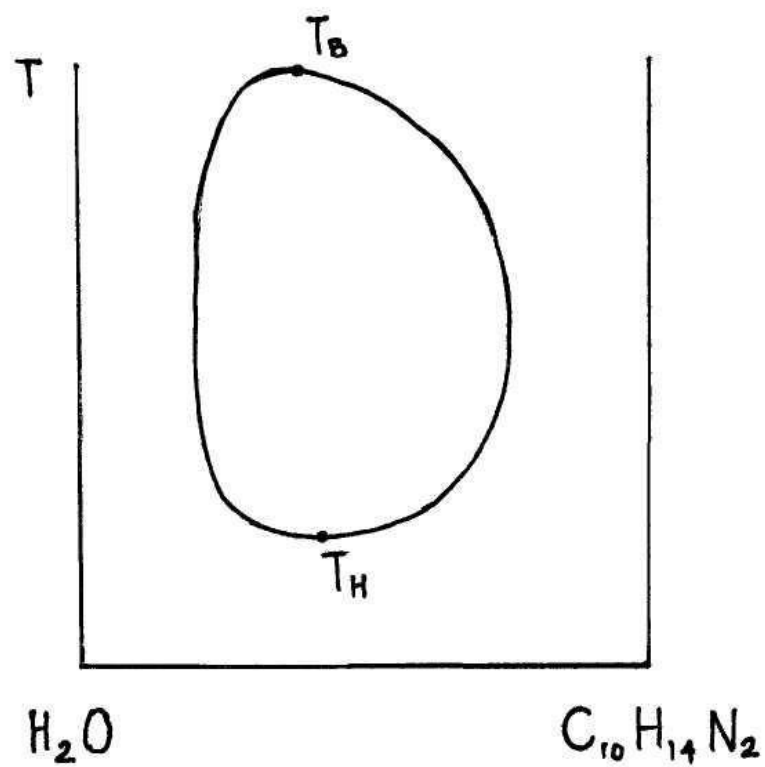


Рисунок 2.4. Диаграмма взаимной растворимости воды и никотина.

2.3. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем

В жидком состоянии два компонента (в частности, два металла) могут обладать полной взаимной растворимостью, частичной растворимостью и быть нерастворимыми друг в друге.

То же самое можно сказать и о взаимной растворимости двух компонентов в твердом состоянии. Отличие состоит в том, что растворимость веществ в кристаллическом состоянии значительно меньше, чем в жидком. Поэтому полная смешиваемость данных веществ в жидком состоянии еще не означает их полную растворимость в кристаллическом состоянии.

Полная растворимость в твердом состоянии, т. е. способность образовывать твердые растворы, явление сравнительно редкое. Оно проявляется у веществ, имеющих сходные свойства и близкие по размерам радиусы атомов. Однако способность иметь твердые растворы в пределах очень небольших концентраций присуща многим бинарным (двухкомпонентным) системам. Твердые растворы бывают двух видов - замещения и внедрения.

Два вещества могут образовывать в твердом состоянии прочные химические соединения, устойчивые или неустойчивые до температуры плавления. Часто образуются коллоидные растворы (даже металлов).

Диаграммой состояния называют графическое изображение зависимости какого-либо свойства системы от ее состава.

Для двухкомпонентной системы в правило фаз Гиббса входят четыре переменные: давление, температура и концентрация обоих компонентов.

Если концентрации выразить в весовых или мольных процентах, то они окажутся взаимосвязанными и число независимых сократится до трех (давление, температура и состав).

Однако, если процессы изучаются при постоянном давлении (как, например, процессы кристаллизации), нет необходимости строить трехмерную фигуру с координатами P , T и C . Достаточно построить плоскую диаграмму в координатах “температура - состав” представляющую собой сечение объемной фигуры, перпендикулярное оси давлений. В этом случае получим *правило фаз Гиббса*:

$$C = K - \Phi + 1,$$

где K – число компонентов,

A – число фаз,

C - число степеней свободы.

Фаза – это часть системы с одинаковыми во всех точках свойствами (Φ).

Компонент – вещество которое может быть выделено из системы и существовать вне системы (K).

Число степеней свободы – число переменных (давление, температура, концентрация) которое может изменяться произвольно и при этом число фаз и их свойства не изменятся (C).

Диаграммы состояния, построенные в координатах "состав (ось абсцисс) - температура плавления (ось ординат)", носят название *диаграмм плавкости*, в области температур равновесия жидкой и твердой фаз.

Существуют пять основных типов диаграмм плавкости, соответствующие пяти типам двух компонентных систем:

1) оба компонента полностью взаимно растворимы в твердом состоянии (образуют твердые растворы) ($Cu-Ni$, $Bi-Sb$, $FeO-MnO$ и др.);

2) оба компонента полностью нерастворимы в твердом состоянии (образуют эвтектику), но растворимы в жидком состоянии (*Pb-Ag*, *Cd-Bi*, *CaO-MgO*, *Au-Tl* и др.);

3) оба компонента имеют ограниченную взаимную растворимость (образуют твердые растворы и эвтектику из двух твердых растворов) (*Cu-Ag*, *Pb-Sn* и др.);

4) в системе возникает устойчивое химическое соединение (диаграмма имеет максимум);

5) в системе возникает неустойчивое химическое соединение.

На рисунке 2.5 представлены диаграммы плавкости различных систем.

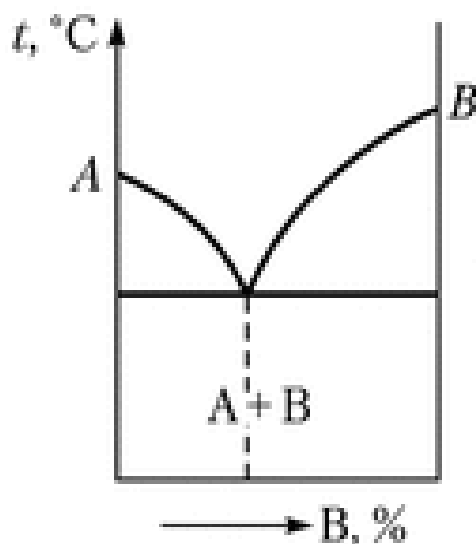


Диаграмма плавкости, когда оба компонента нерастворимы в твердом состоянии

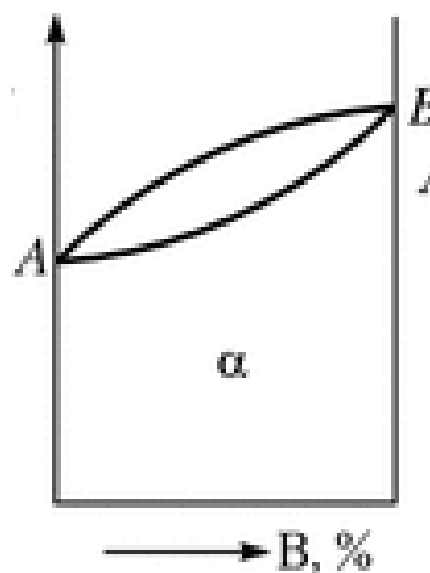


Диаграмма плавкости, когда оба компонента растворимы в твердом и в жидком состоянии

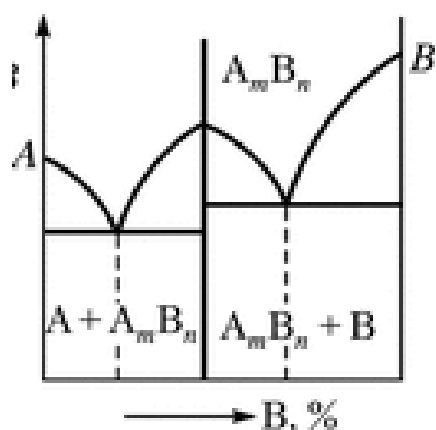


Диаграмма плавкости, когда в системе возникает устойчивое химическое соединение

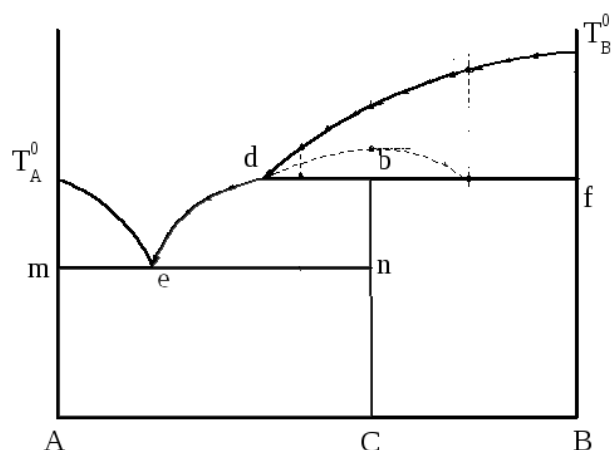


Диаграмма плавкости, когда в системе возникает неустойчивое химическое соединение

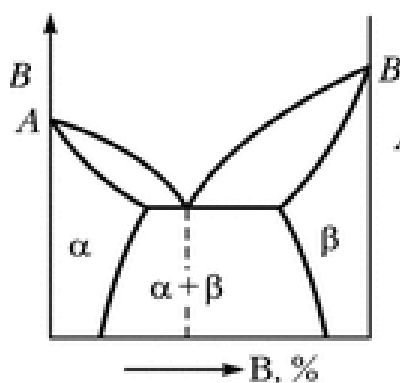


Диаграмма плавкости, когда оба компонента имеют ограниченную взаимную растворимость

Рисунок 2.5. Диаграммы плавкости

Диаграммы плавкости строят на основании опытных данных, получаемых обычно методом **термического анализа** по кривым охлаждения.

Подготавливается несколько систем, состоящих из двух компонентов в разных процентных содержаниях, а затем отмечается изменение температуры охлаждающихся расплавов во времени.

Кривые, показывающие скорость охлаждения, называются **кривыми охлаждения**. На рисунке 2.6 они приводятся для систем, состоящих из

двух компонентов (А и В), полностью, не растворимых в твердом состоянии и образующих эвтектику.

Изменение наклона кривых позволяет судить об образовании или исчезновении одной из фаз. Составы 1 и 6 соответствуют 100%-ному содержанию компонентов А (состав 1) и В (состав 6).

Горизонтальные участки на этих кривых соответствуют кристаллизации. Падение температуры тормозится выделяющейся теплотой кристаллизации.

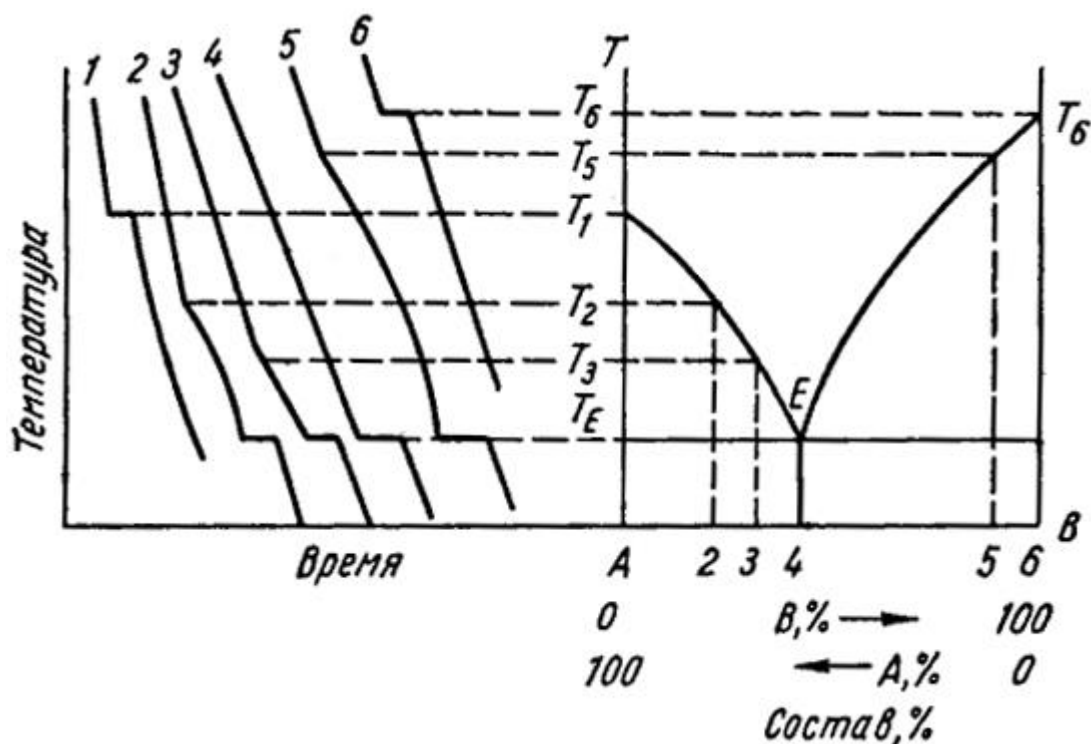


Рисунок 2.6. Схема построения диаграммы плавкости

Кривые 2, 3 и 5 показывают ход снижения температуры для жидких расплавов, содержащих различные количества компонентов А и В. Места излома, резкие у чистых веществ и размытые у сплавов, указывают на выделение из расплава кристаллов одного из компонентов, который в данном случае является растворителем (для составов 2 и 3 таким оказывается компонент А, для состава 5 - компонент В). Расплав обогащается другим компонентом.

Когда расплав оказывается насыщенным в отношении другого компонента, происходит его полное затвердевание. Этому явлению и соответствуют горизонтальные участки на кривых 2, 3 и 5.

Состав расплава, при котором происходит полная кристаллизация, называется эвтектическим. Кривая 4 показывает охлаждение расплава, который был сразу приготовлен эвтектическим.

Рисунок 2.6 дает представление о том, как с помощью кривых охлаждения можно построить диаграммы плавкости. Это необходимо уметь делать для случаев пяти систем, упоминающихся выше.

Подробный анализ кривых охлаждения.

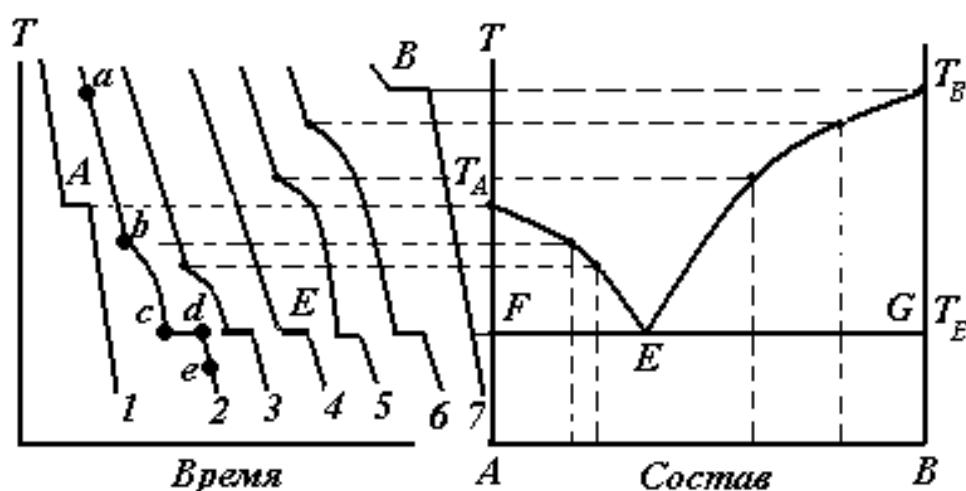


Рисунок 2.7. Анализ кривых охлаждения.

Если медленно охлаждать чистое расплавленное вещество (кривая 1, рис. 2.7), то его кристаллизация вызовет температурную остановку, так как выделяющаяся скрытая теплота кристаллизации будет компенсировать отвод теплоты в окружающую среду. Поэтому на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Размер горизонтального участка, т.е. длительность температурной остановки, зависят от количества вещества, от скорости охлаждения системы. Состав жидкой фазы при кристаллизации чистого вещества не изменяется, поэтому температура

кристаллизации постоянна. Подобную кривую охлаждения дает смесь эвтектического состава (кривая 4).

Несколько сложнее кривые охлаждения смесей различного состава (кривые 2, 3, 5, 6). В этом случае до начала кристаллизации температура падает со временем практически линейно (участок ab , кривая 2). Однако, смесь в отличие от чистого вещества, кристаллизуется не при постоянной температуре (хотя процесс также является экзотермическим), а в некотором температурном интервале. Это обусловлено тем, что при выделении кристаллов одного из компонентов смесь обогащается вторым, и температура ее кристаллизации понижается. Поэтому на кривых охлаждения при температуре начала кристаллизации (точка b , кривая 2) происходит лишь излом кривой, так как скорость охлаждения уменьшается в результате выделения теплоты кристаллизации (участок bc , кривая 2).

Температура падает до тех пор, пока состав сплава (смеси) не станет эвтектическим (точка c). С этого момента будет кристаллизоваться эвтектика (мелкозернистая смесь кристаллов двух компонентов) при постоянной температуре (участок cd). В точке d расплав полностью исчезает и начинается охлаждение твердых фаз (участок de).

Анализ диаграммы плавкости

Рассмотрим диаграмму (рисунок 2.8) для компонентов, не образующих при кристаллизации твердые растворы. В этом случае компоненты А и В полностью растворимы в жидком состоянии и полностью нерастворимы в твердом (образуют механическую смесь мельчайших кристаллов А и В, называемую **эвтектикой**).

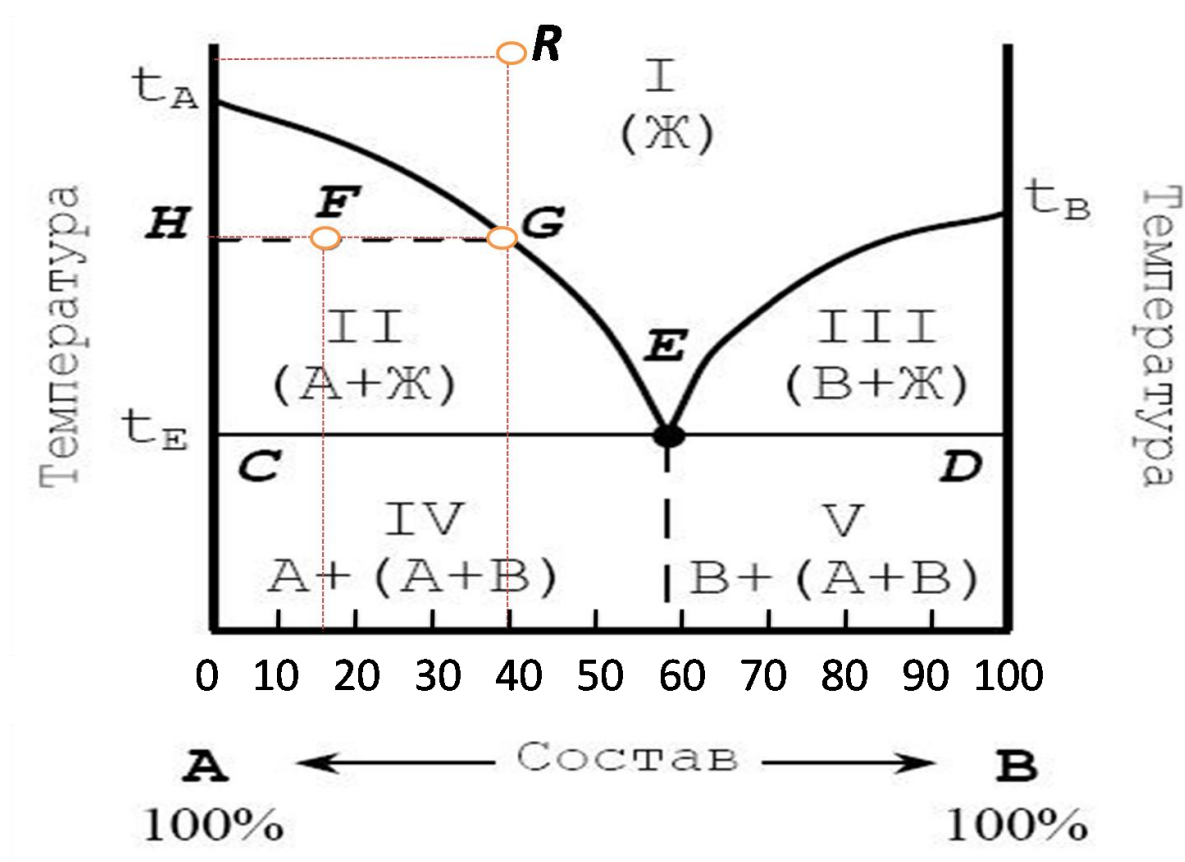


Рисунок 2.8. Диаграмма плавкости системы не образующей при кристаллизации твердые растворы

Рассмотрим диаграмму с точки зрения правила фаз Гиббса. Линия « $t_A t_B$ » на диаграмме называется линией *ликвидуса* (т.е. жидкости).

Кривая « $t_A E$ » характеризует изменение состава расплава по мере выделения кристаллов чистого компонента А. Каждая точка кривой

характеризует равновесие расплава с кристаллами вещества А. Расплав обогащается компонентом В.

Кривая « t_{BE} » характеризует изменение состава расплава по мере выделения кристаллов чистого вещества В. При этом расплав обогащается компонентом А. Каждая точка этой кривой характеризует равновесие расплава с кристаллами вещества В.

Точка Е пересечения кривых « t_{AE} » и « t_{BE} » показывает температуру и состав расплава, который находится в равновесии как с кристаллами вещества А, так и с кристаллами вещества В. При температуре « t_E » оба компонента одновременно выделяются из расплава в виде чистых твердых фаз. Расплав, отвечающий точке Е, называется эвтектическим, а твердая смесь мелких кристаллов А и В называется *эвтектикой*.

Линия «CD» называется линией *солидуса* (твердого состояния). Ниже этой прямой система существует только в твердом состоянии. Линии ликвидуса и солидуса делят все поле на отдельные области.

В области «I» существует одна жидкая фаза, в состав которой входят два компонента. Число степеней свободы в этой области равно:

$$C = K - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$$

т.е. система является двухвариантной. Это значит, что в области «I» можно произвольно в определенных пределах изменять и температуру, и состав, не изменяя числа фаз.

В области «II» существуют две фазы: кристаллы вещества А и расплав, число степеней свободы в этой области равно:

$$C = K - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

т.е. система является одновариантной. Это значит, что двухфазная, двухкомпонентная система обладает одной степенью свободы и, следовательно, можно произвольно изменять либо температуру, либо состав. Если изменять температуру, то состав расплава при каждой температуре определяется кривой « t_{AE} ».

В области «III» также существуют две фазы: кристаллы вещества В и расплав, а система является одновариантной. Если произвольно изменять температуру, то расплав при каждой температуре определяется кривой «t_{BE}».

В точке E сосуществуют три фазы: твердый компонент А, твердый компонент В и расплав. Число степеней свободы равно:

$$C = K - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

т.е. система является инвариантной (безвариантной). Это значит, что все три фазы могут сосуществовать только при определенной температуре и составе. Ни температуру, ни состав расплава нельзя изменять произвольно, не изменяя числа фаз. В точке E состав эвтектики и состав расплава совпадают.

В области «IV» застывший расплав состоит из сравнительно крупных кристаллов компонента А и эвтектики, которая представляет собой мелкокристаллическую смесь кристаллов А и В.

В области «V» застывший расплав состоит из крупных кристаллов В и эвтектики. В областях «IV» и «V» сосуществуют две фазы: кристаллы А и В. Число степеней свободы равно:

$$C = K - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Это означает, что в данной системе можно произвольно менять только температуру, так как состав фаз остается постоянным.

Пусть исходное состояние нашей системы изображено конфигуративной точкой **R**. Это означает, что мы имеем при температуре T_R расплав состава компонента В (40%) и компонента А (60%). Будем охлаждать его, на графике это обозначено движением фигуративной точки вертикально вниз. В точке **G** начинается кристаллизация, причем только одного компонента (в данном случае компонент А). Жидкая фаза

обогащается веществом В, температура плавления понижается. Это отвечает перемещению по кривой ликвидуса в направлении к точке Е.

Пользуясь **правилом рычага**, можно определить относительные массы жидкой и твердой фаз при любой температуре от температуры начала кристаллизации до T_E .

Например, смесь в точке «F» соответствует начальному составу 84 % А и 16 % В, при температуре « t_F ». Она представляет собой гетерогенную систему (область «II») из кристаллов вещества А и жидкой фазы. Для определения состава этих фаз проводят горизонталь (ноду) через точку **F** до пересечения с границами области (длина рычага). Длина ноды **HG** характеризует состав системы (в целом 100%). Точка **F** делит весь рычаг **HG** на два плеча: **HF** и **FG**. Точка опоры рычага **F** соответствует составу исходной системы, а плечи рычага обратно пропорциональны весовым количествам полученных фаз:

$$\frac{m_{кр}}{m_{жид}} = \frac{FG}{HF}$$

Поэтому количество жидкой фазы будет характеризоваться в нашем случае отрезком **HF**, а количество твердой фазы будет характеризоваться отрезком **FG**, прилежающим к линии ликвидуса. В данном случае, в соответствии с рисунком 2.8., жидкая фаза составляет 37,5% всей системы (**HF**), а твердая фаза – 62,5% (**FG**).

$$\frac{FG}{HF} = \frac{5}{3}$$

Если массу всей системы принять равной 100 г (8 частей), тогда масса жидкой фазы составит 37,5 г (3/8 части) с соотношением 60% вещества А и 40% вещества В, а масса твердой фазы (состоит только из кристаллов А) 62,5г (5/8 частей).

Для решения вопроса о составе жидкой и твердой фаз (а не их количестве) в точке F опустим из точек H и G перпендикуляры к оси состава (точка G характеризует состав жидкой фазы в точке F , а точка H характеризует состав твердой фазы в той же точке F). Тогда получим, что жидкая фаза в точке F состоит примерно из 60% компонента А и 40% компонента В и что твердая фаза в точке F состоит из 100% компонента А.

При снижении температуры точка F будет опускаться и отвечающий ей фазовый состав будет все время меняться: чем ниже температура, тем больше плечо FG , т. е. тем больше твердой фазы. Кроме того, точки H и G будут в нашем случае сдвигаться влево, т. е. жидкая и твердая фазы будут постепенно обогащаться компонентом В (более легкоплавким компонентом).

Из диаграммы плавкости видно, что состав жидкого сплава и температура выделения из него кристаллов находятся в определенной зависимости. Эта зависимость выражается уравнением аналогичным уравнению Клаузиуса – Клайперона (справедливо для расплавов, являющихся идеальными растворами):

$$\frac{d \ln N}{dT_s} = \frac{\Delta H}{R \cdot T_s^2}$$

где N - мольная доля данного компонента в расплаве;

T_s - температура начала выделения этого компонента из расплава;

H - молярная теплота плавления этого компонента.

Располагая диаграммой плавкости и зная состав расплава, можно по этому уравнению определить теплоту плавления компонента, если раствор идеальный.

Для неидеальных систем

$$\frac{d \ln a}{dT_s} = \frac{\Delta H}{R \cdot T_s^2}$$

где a - активность данного компонента в расплаве.

Интегрирование приводит нас к следующим соотношениям:

$$\log N = \frac{\Delta H(T_{пл} - T_s)}{4,57T_{пл}}$$

$$\log a = \frac{\Delta H(T_{пл} - T_s)}{4,57T_{пл}}$$

где $T_{пл}$ - температура плавления чистого компонента.

Для неидеального раствора, зная теплоту плавления, можно определить активность компонента в расплаве.

Лабораторная работа №4. Закон распределения. Фазовое равновесие

Цель работы: проверить соблюдение закона распределения Нернста для реальных растворов.

Объекты и средства исследования

1. Органический растворитель (гексан).
2. 0,1 н раствор йода в KI.
3. 4 сосуда с притертыми пробками.
4. 4 делительные воронки.
5. Перемешивающее устройство
6. Фотометр «Эксперт-003» (светофильтр 470 нм)
7. Мерные пипетки.

Порядок проведения работы

1. В четырех сосудах с пробками приготовить 4 смеси в соответствии с таблицей:

№	Объем йода, мл	Объем органического растворителя, мл	Объем воды, мл	Общий объем
1	2	5	43	50
2	2	7,5	40,5	50
3	2	10	38	50
4	2	12,5	35,5	50

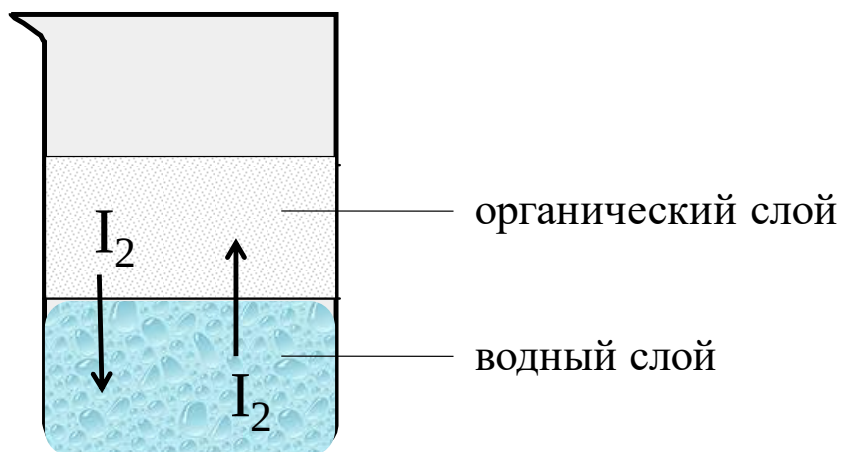


Рисунок 2.9. Распределение йода в двух несмешивающихся фазах

2. Сосуды со смесями, закрытые пробками, поставить в прибор для встряхивания на 50-60 минут.
3. По окончании встряхивания сосуды снять со встряхивателя, их содержимое вылить в делительные воронки на 20 минут для расслаивания.

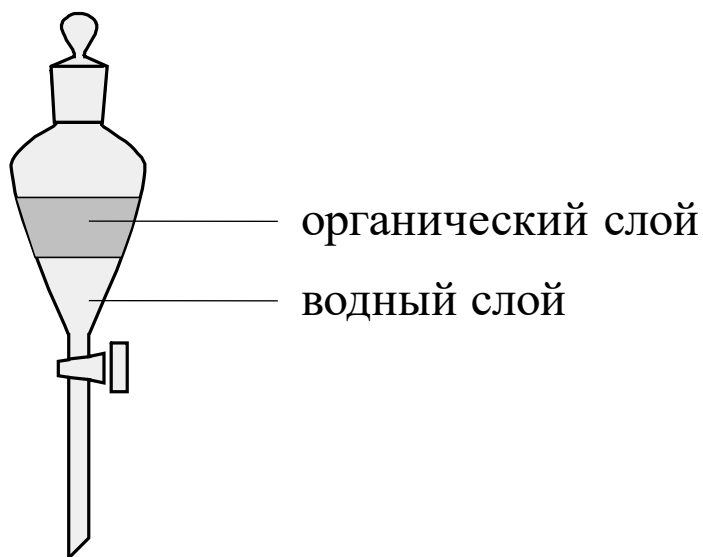


Рисунок 2.10. Делительная воронка

4. После расслаивания из каждой воронки слить отдельно водные слои в стаканы, не допуская попадания в стаканы верхнего (органического) слоя.
5. Определить концентрацию йода в водном слое. Для этого в кювету фотометра (длина волны $\lambda=470$ нм) налить дистиллированную воду и

обнулить. Далее поместить в кювету исследуемый раствор и измерить значение оптической плотности. По значению оптической плотности с помощью калибровочного графика (приложение 1) определить концентрацию йода в водном слое в моль/л.

6. Рассчитать начальную концентрацию йода. Рассчитать концентрацию йода в органической фазе для всех четырех смесей.
7. Рассчитать для всех четырех смесей коэффициент распределения йода по уравнению:

$$K = \frac{C_{орг}}{C_{неорг}}$$

8. Вычислить среднее значение константы распределения и посчитать относительную ошибку.
9. Сделать вывод по работе о соблюдении закона распределения.

Контрольные вопросы

1. Фазовое равновесие, его характеристика
2. Закон распределения (вывод, формулировка, физический смысл).
Отклонение от закона в его простой форме.
3. Ассоциация и диссоциация молекул, причины явлений.
4. Основные типы растворов и расплавов: идеальные, совершенные, бесконечно разбавленные, регулярные, атермальные.
5. Применение законов распределения в металлургии
6. Экстракция. Методы экстрагирования.

Лабораторная работа №5. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы «фенол – вода»

Цель работы: построить диаграмму состояния системы: вода-фенол, используя визуальный метод физико-химического анализа.

Объекты и средства исследования

1. Стекланные пробирки со смесями «Фенол-вода» с резиновыми пробками– 10 шт.
2. Термостат с температурой 80°C
3. Стакан со льдом и солью

Порядок проведения работы

В стекланные пробирки помещены исследуемые системы (фенол-вода) в различных количественных соотношениях, закрыты резиновыми пробками, в которых вставлены термометры и установлены в штативе. Одни системы при комнатной температуре будут гомогенными, другие – гетерогенными.

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание фенола в %	80	70	60	50	40	30	20	10	7	6

Для построения диаграммы состояния необходимо измерить температуры фазового перехода для систем различных составов, для чего визуально определяют температуры осветления или помутнения систем при нагревании или охлаждении последних. Для систем, которые при комнатной температуре являются гомогенными сначала определяют

температуру помутнения (охлаждают), а затем нагревают. Для систем, которые гетерогенные, сначала определяют температуру осветления (нагревают), а затем – температуру помутнения (охлаждают). Среднее значение температур осветления и помутнения для каждой системы и будет температурой фазового перехода системы определенного состава. Для каждого состава эксперимент проводят 3 раза.

Данные эксперимента заносятся в таблицу.

№ смеси	% содержание фенола	Температура, °С							
		осветления				помутнения			
		T ₁	T ₂	T ₃	T _{ср}	T ₁	T ₂	T ₃	T _{ср}
1	80								
2	70								
3	60								
4	50								
5	40								
6	30								
7	20								
8	10								
9	7								
10	6								

Полученные экспериментальные данные нанести на график: по оси абсцисс – процентное содержание фенола, по оси ординат средние температуры помутнения и средние температуры осветления. Нанесенные точки соединить плавной кривой, на графике указать критическую температуру растворения, указать поля, отвечающие гомогенной и

гетерогенной области, подсчитать число степеней свободы в гомогенной и гетерогенной областях.

Контрольные вопросы.

1. Назвать факторы, влияющие на растворимость жидкостей друг в друге.
2. Дать характеристику идеальным растворам. Сформулировать закон Рауля и написать математическое выражение его.
3. Объяснить причины положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля, чем характеризуются эти отклонения.
4. Объяснить влияние температуры на растворимость ограниченно растворимых жидкостей. Каков смысл верхней и нижней критических температур растворения.
5. Правило фаз Гиббса, его вывод.
6. Объяснить значения областей, линий, точек на построенной диаграмме состояния «фенол-вода». Применить правило фаз Гиббса к построенной диаграмме.

Лабораторная работа №6. Правило фаз. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Цель работы: по кривым охлаждения построить диаграмму состояния двухкомпонентной системы и описать ее.

Объекты и средства исследования

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации:

1. центральный контроллер;
2. модуль «Термический анализ» в комплекте с 11-тью ампулами, содержащими смеси нафталина и дифениламина различных составов (от 10 до 90 %) и ампулы с чистым нафталином и дифениламином;

Краткий ход работы:

Ампулы со смесями нагревают выше температуры плавления смесей (выше 100 °C).

Затем начинают охлаждение ампул с фиксированием через равные промежутки времени (18 с) значений температуры в каждой ампуле.

Получают кривые охлаждения - графики зависимостей температуры в ампуле от времени охлаждения.

Проводят анализ кривых охлаждения и по перегибам и температурным остановкам на графиках определяют температуры фазовых переходов для исследуемых смесей.

На основании полученных данных строят фазовую диаграмму системы дифениламин-нафталин.

Проводят полный анализ диаграммы, при этом необходимо: определить тип диаграммы и указать состав в каждой ее области.

Выполнение работы

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы нафталин и дифениламин методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения как чистых компонентов (нафталин и дифениламин), так и их смесей в различных соотношениях. Все смеси для выполнения работы приготовлены заранее и находятся в герметичных ампулах из нержавеющей стали.

Каждую смесь необходимо нагреть до температуры на несколько градусов превышающую температуру полного плавления смеси, чтобы исследуемая система находилась в виде расплава. Для нагревания ампул со смесями модуль «Термический анализ» имеет нагревательный элемент, предназначенный для одновременного нагревания нескольких ампул.

Далее необходимо провести постепенное охлаждение каждой ампулы с фиксированием значения температуры через определенные интервалы времени. Охлаждение ампул происходит в специальном измерительном блоке модуля. В связи с достаточно низкой температурой эвтектики изучаемой системы охлаждение следует проводить до температуры 25-26 °С.

Наиболее ответственным этапом выполнения работы является анализ полученных кривых охлаждения. В нашем случае кривые охлаждения имеют довольно сложный характер. Поэтому на кривых охлаждения перегибы и температурные остановки могут иметь маловыраженный характер.

Если до охлаждения система находилась в полностью расплавленном состоянии, то первый перегиб указывает на температуру начала кристаллизации системы. Наличие последующих перегибов или температурных остановок будет указывать на появление в системе новых фаз. Любой перегиб или температурная остановка на кривой охлаждения

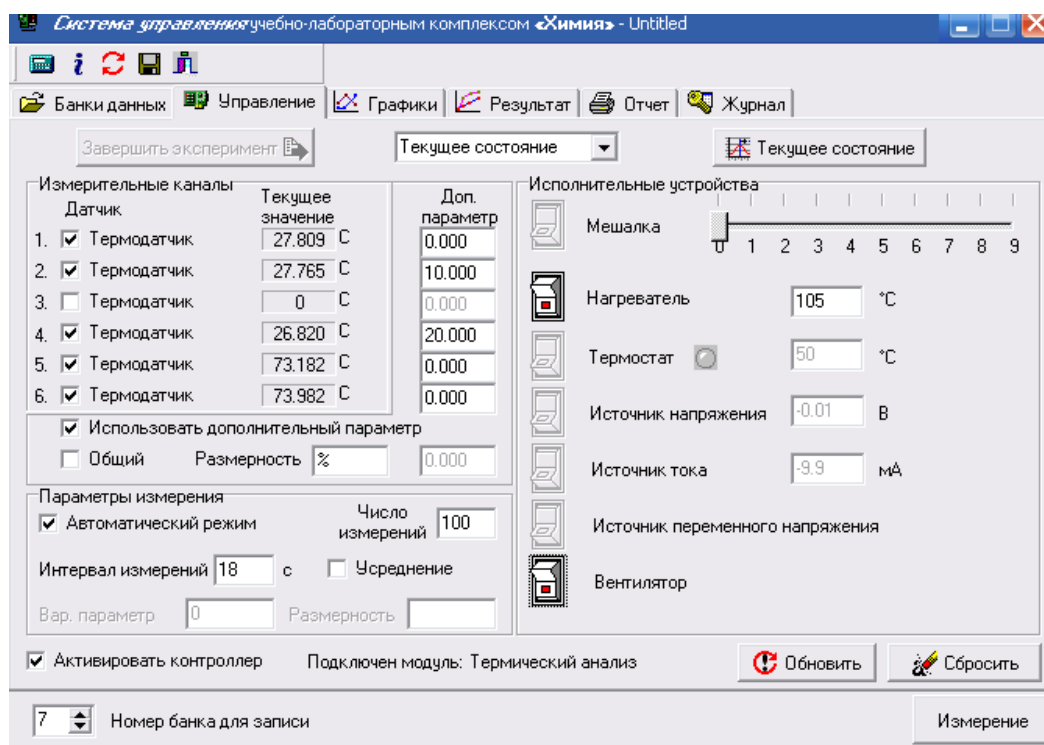
соответствует пересечению линии на фазовой диаграмме. Поэтому для построения диаграммы состояния изучаемой системы на нее переносятся все выявленные на кривых охлаждения точки. Для этого ставят диаграмму в координатах температура-состав и далее для каждой изученной смеси (состав смеси соответствует определенной координате на оси составов) откладываются температуры фазовых переходов, которые были определены в результате анализа кривых охлаждения. Таким образом, ордината каждой точки соответствует температуре начала выявленного фазового перехода для определенной смеси, а абсцисса - составу этой смеси (например, массовому проценту одного из компонентов).

Далее на основании полученных точек следует провести линии диаграммы. При этом следует учесть вариантность системы в тех или иных областях и убедиться, что правило фаз соблюдается для всех областей полученной диаграммы. Следует отметить, что возможен некоторый экспериментальный разброс точек и, кроме того, метод термического анализа является кинетическим, и следовательно полученные данные лишь приближено соответствуют равновесному состоянию системы. Поэтому возможно некоторое отклонение полученных результатов от теоретически ожидаемых.

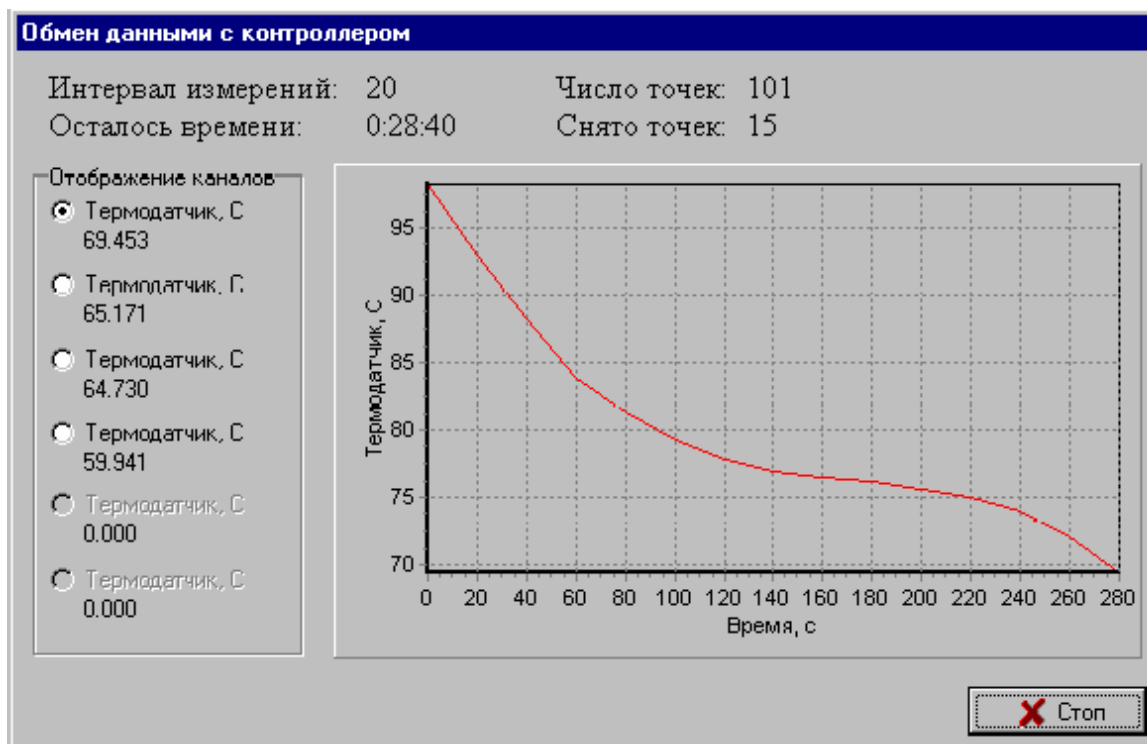
Порядок выполнения работы

1. В окне управления программой необходимо включить термодатчики (1,2,4).
2. Установить температуру нагревателя (105 °С) в группе элементов «Исполнительные устройства». Включить вентилятор.
3. В группе элементов «Параметры измерений» устанавливаем пункт «Автоматический режим» и указываем интервал между измерениями (18 с) в соответствующем поле. Число измерений— 100.

4. В ходе проведения работы кривые охлаждения одновременно строятся для нескольких ампул, поэтому для каждой ампулы указывается ее состав. Для этого в группе элементов «Дополнительный параметр» необходимо установить пункт «Использовать дополнительный параметр», убрать «галочку» в поле «Общий» и в соответствующих полях «Дополнительный параметр» для каждого канала указать процентную концентрацию дифениламина в ампуле. В поле «Размерность» указать %.



5. Когда температура в ампулах приблизится к требуемой, можно начинать измерения. Нагретые ампулы переставляем в измерительный блок и производим запуск измерений нажатием кнопки «Измерение». Появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером», где будут отображаться результаты текущих измерений.



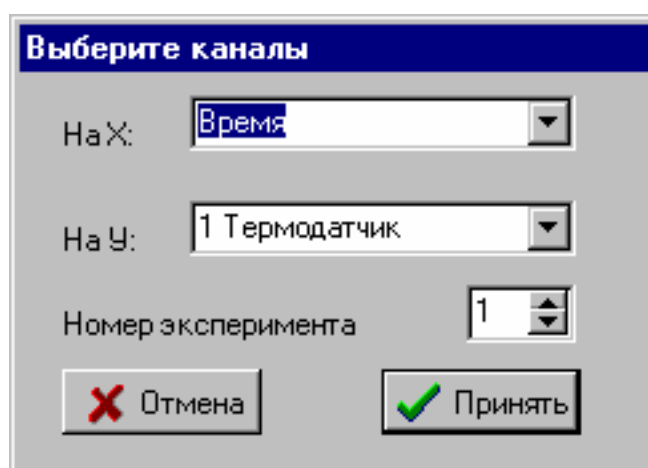
6. В ходе проведения измерений в окне будет отображаться кривая охлаждения в одной из ампул. Наблюдение за текущей температурой в остальных ампулах следует производить, переключая каналы в группе элементов «Отображение каналов». Измерения необходимо проводить до температуры 25–26°C во всех ампулах.

7. Когда температура в ампулах примет требуемое значение, необходимо остановить измерения путем нажатия в окне состояния измерения («Обмен данными с контроллером») кнопки «Стоп».

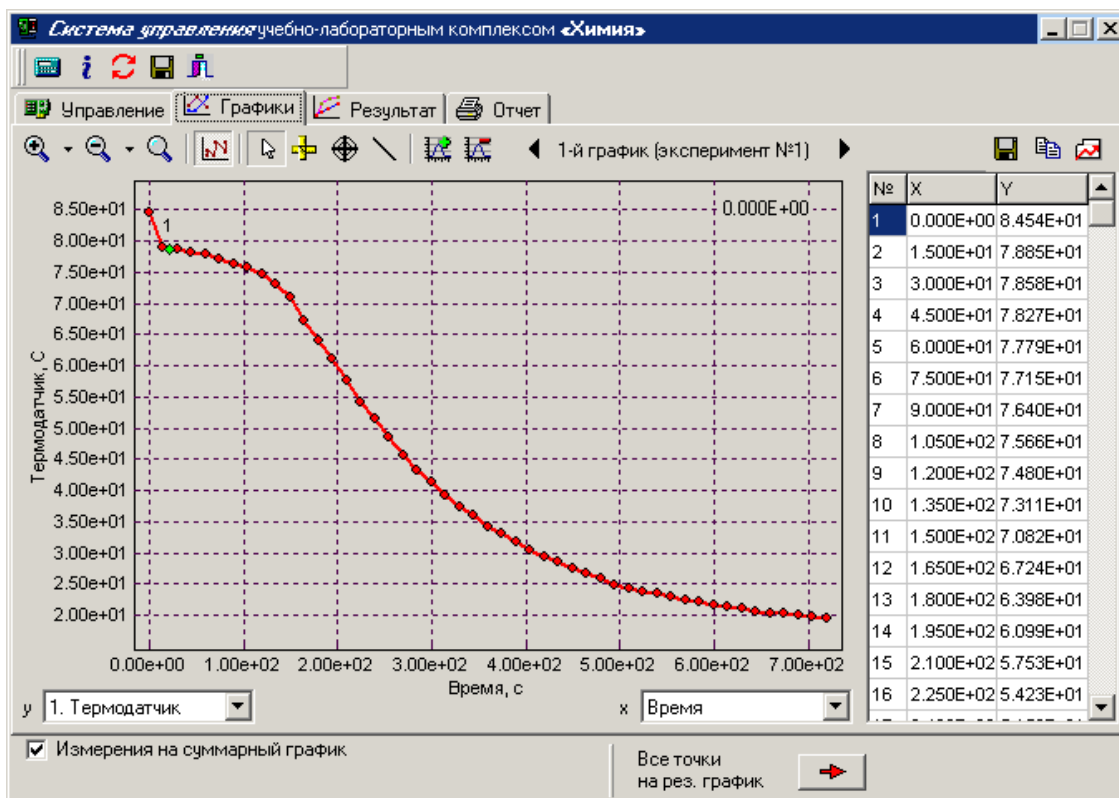
8. После проведения первого эксперимента следует продолжить проведение работы с очередными ампулами. Для этого необходимо перейти в окно «Управление» и нажать кнопку «Текущее состояние». Установить новые значения дополнительных параметров (в соответствии с номером ампулы *10). Затем продолжить измерения начиная с п.5.

Обработка результатов

1. Полученные результаты хранятся в памяти компьютера. Для построения кривых охлаждения необходимо провести операцию добавления графика. Добавление очередного графика осуществляется после нажатия кнопки  в специальном окне, в котором определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Необходимо выбрать для оси абсцисс (X) «Время», а для оси ординат (Y) — требуемый канал. Также необходимо выбрать номер эксперимента, в ходе которого была получена очередная кривая охлаждения. Таким образом, мы построим все кривые охлаждения.



2. В результате получим первичные графики зависимости температуры в ампулах от времени охлаждения. Графики отображаются по одному в окне «Графики». Переключение между графиками осуществляется нажатием кнопок  и  в правой части управляющей палитры. Там же отображается номер текущего графика и номер эксперимента, в ходе которого он был получен. Значение дополнительного параметра отображается в правом верхнем углу графика.

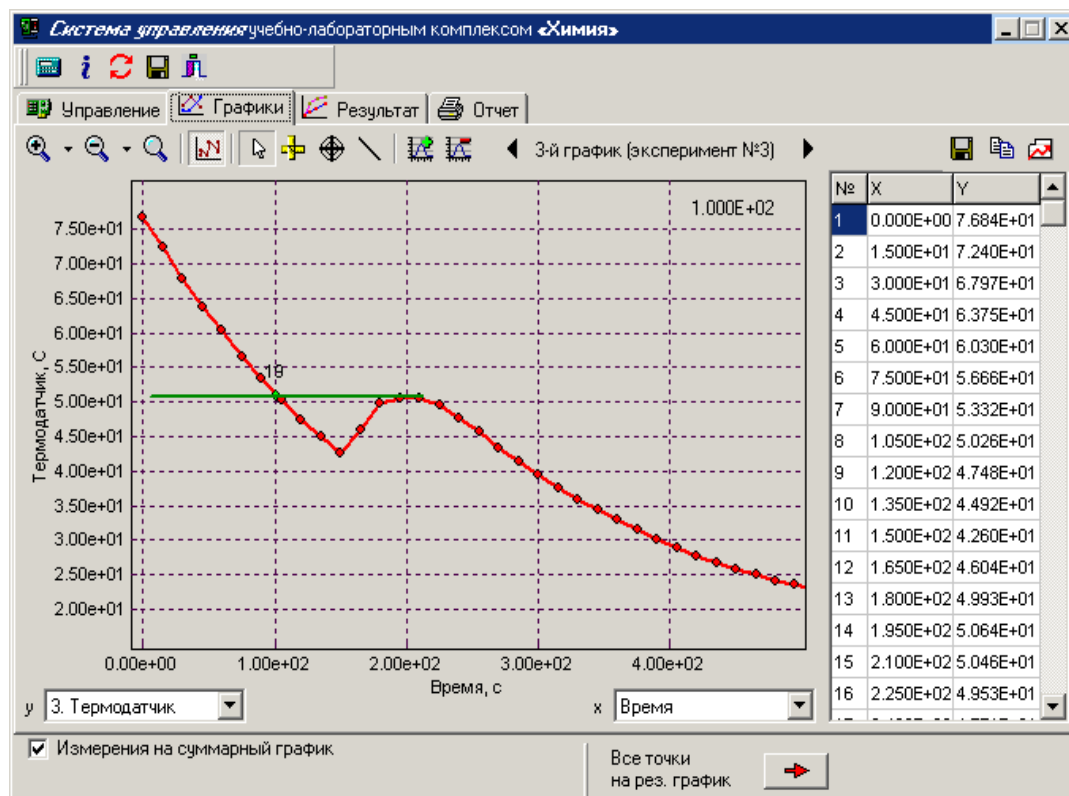


3. Далее необходимо провести обработку кривых охлаждения и определить температуры начала фазовых переходов. Все отмеченные точки автоматически будут переданы на суммарный результирующий график, если поставить «галочку» в поле «Измерения на суммарный график».

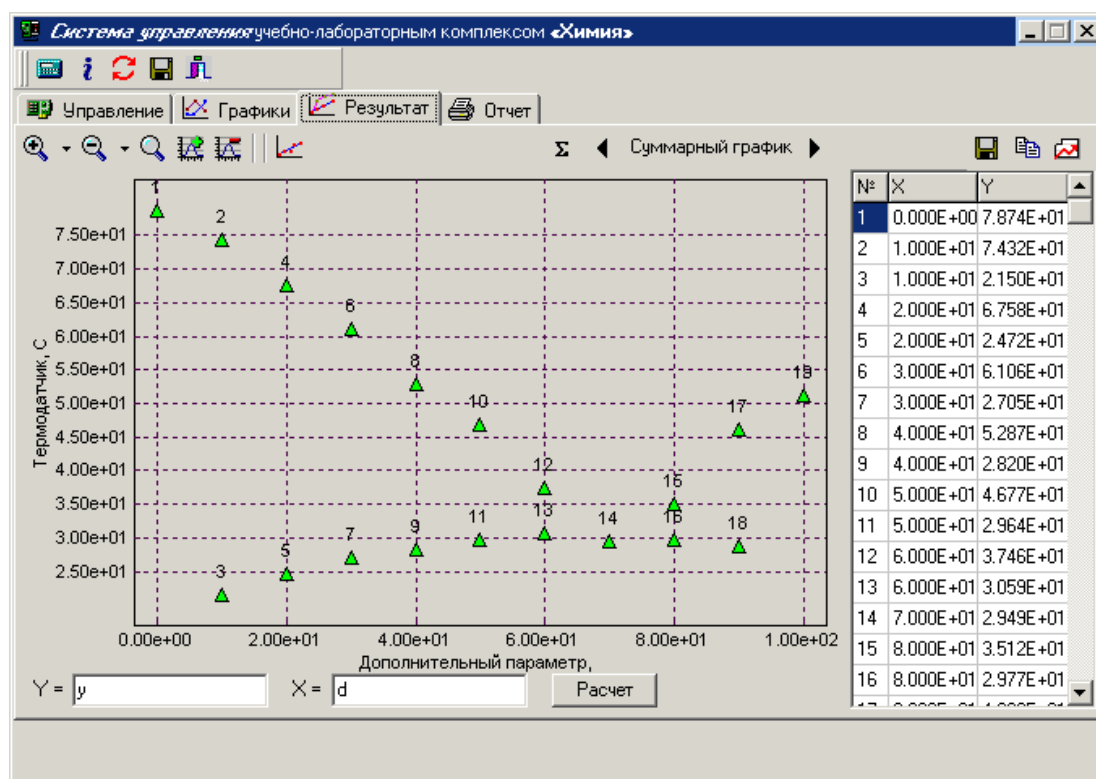
4. Далее в окне «Графики» необходимо выбрать измерительный инструмент «прицел» () , расположенный на управляющей палитре в верхней части графика, и отметить (левой кнопкой «мышки») точки изломов на кривой охлаждения или температурные остановки. На рисунке приведен пример обработки типичной кривой охлаждения. Удалить ошибочно установленные точки можно, нажав правую кнопку «мышки» после позиционирования курсора на требуемой точке.

В случае если проявляется существенное переохлаждение, то порядок обработки несколько усложняется. Для получения правильных результатов следует экстраполировать участок кривой охлаждения, находящейся после переохлаждения, до участка, находящегося до

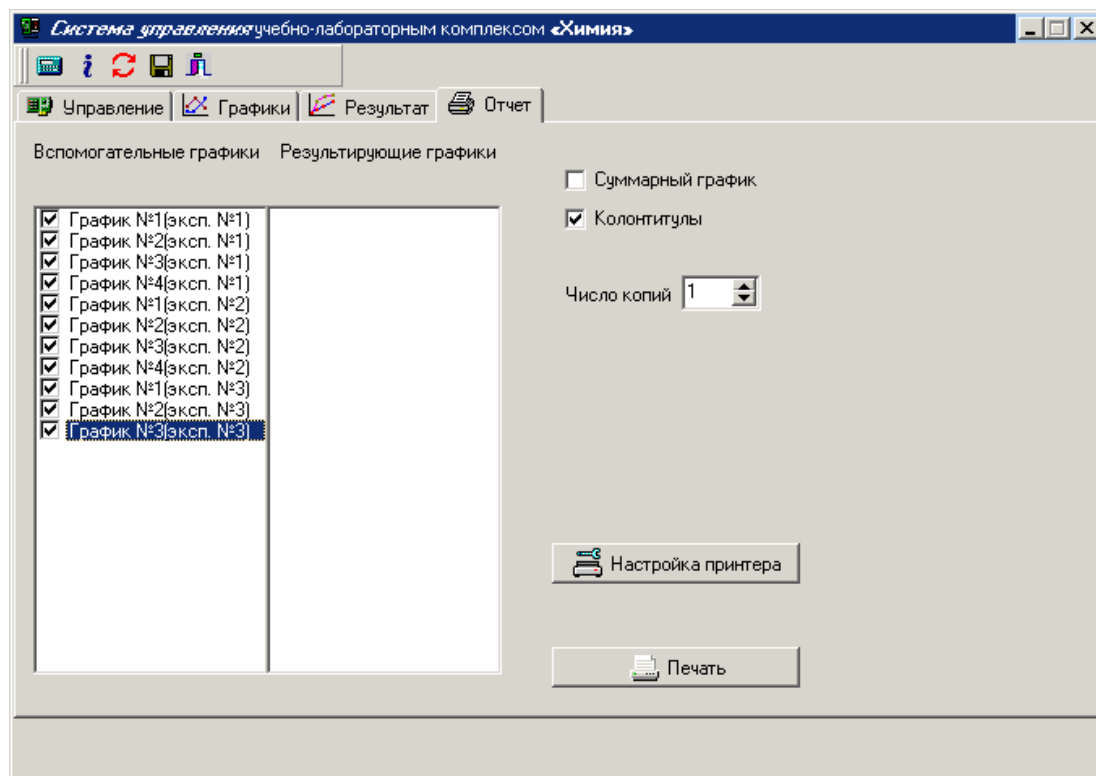
переохлаждения, с помощью инструмента «линейка». Пересечение этих линий будет указывать на точку, в которой должен был начаться фазовый переход. Для удобства проведения построения можно увеличить интересующий участок, выделив его, находясь в обычном режиме (когда нажата кнопка  на управляющей палитре).



5. После того как отмечены все точки на кривых охлаждения, полученную диаграмму можно построить в окне «Результат». Для этого необходимо назначить соответствие оси абсцисс суммарного графика составам смесей исследуемой системы. Для этого в соответствующем поле «X =» вводим обозначение дополнительного параметра — d (см. рис.). Справа в таблице будут отображаться значения координат точек на графике.



6. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики.



Контрольные вопросы

2. Диаграммы состояния для одно-, двухкомпонентных систем. Кривые охлаждения.
3. Особенности выражения правила фаз для различных диаграмм состояния одно-, двух- и трехкомпонентных систем.
4. Использование правила рычага для расчета количества твердой и жидкой фаз в двухкомпонентных системах. Определение компонентного состава твердой фазы. Определение компонентного состава жидкой фазы. Пример расчета.
5. Вывод и значение понятия химического потенциала.
6. Понятие о фазовом и химическом равновесии, их отличие. Вывод правила фаз
7. Определение степени свободы в различных конфигуративных точках. Взаимосвязь между числом степеней свободы и выбором параметров при исследовании химического равновесия.

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ИЗОБАРА И ИЗОТЕРМА ВАНТ-ГОФФА

Химические реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенной химической реакцией называется реакция, протекающая в пределах одной фазы. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной.

Химическое равновесие – состояние системы, при котором концентрации всех веществ постоянны. Химическое равновесие характеризуется константой равновесия.

Для гомогенной обратимой реакции $aA + bB = cC + dD$ константа равновесия может быть записана следующим образом:

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \text{ где}$$

$[A]^a, [B]^b$ – равновесные концентрации исходных веществ в степенях равных стехиометрическим коэффициентам.

$[C]^c, [D]^d$ – равновесные концентрации продуктов реакции в степенях равных стехиометрическим коэффициентам.

Более точно константа равновесия может быть выражена не через отношение концентраций, а через отношение активностей.

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \text{ где}$$

a – активности реагирующих веществ.

$$a = f \cdot C, \text{ где}$$

f – коэффициент активности, служит мерой отклонения поведения раствора (компонента раствора) от идеального.

Для разбавленных растворов активность приблизительно равна концентрации. Для смеси газов активность соответствует парциальному давлению (p). Парциальное давление - это отношение 1 моль газа к объему газа. Для твердых веществ активности равны единице ($a=1$).

Физический смысл: константа равновесия химического процесса при данной температуре есть величина постоянная, не зависящая от концентрации, но численно равная отношению равновесных концентраций продуктов и исходных веществ в степенях их стехеометрических коэффициентов. Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ.

Равновесие подвижно, но характеризуется постоянством состава. При изменении внешних условий (температуры, давления, концентрации) равновесие нарушается.

Согласно *принципу Ле-Шателье*, если на систему, находящуюся в равновесном состоянии, оказать воздействие, то в системе усиливаются те процессы, которые стремятся свести это воздействие к минимуму. Например, при нагревании равновесной системы равновесие сдвигается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении - в сторону экзотермической.

Изменение давление оказывает влияние на смещение равновесия в том случае, если в реакции участвуют газообразные вещества и их объем изменяется. При этом повышение давления сдвигает равновесие в сторону меньших объемов газообразных веществ.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции.

Изотерма Вант-Гоффа.

Если для веществ изменение энергии Гиббса зависит только от количества вещества, то для химической реакции энергии Гиббса зависит

не только от абсолютных количеств вещества, но и от их соотношения, т.е. от концентрации или активности. Эта зависимость задается уравнением изотермы Вант-Гоффа.

Общее уравнение изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{реак} = \Delta G^o + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$\Delta G^o_{реак}$ - энергия Гиббса химической реакции;

ΔG^o - стандартная энергия Гиббса химической реакции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

[A], [B], [C], [D] - равновесные концентрации реагирующих веществ.

Если в системе установилось равновесие, то $\Delta G_{реак} = 0$, тогда

$$\Delta G^o = -RT \ln \left[\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right]_{равнов} = -RT \ln K_{равн}$$

ΔG^o - стандартная энергия Гиббса химической реакции отвечает условию, когда исходные значения концентраций всех веществ равны 1 моль/л.

$\Delta G^o_{реакции} = -RT \ln K_{равн}$ – уравнение **стандартной изотермы Вант-**

Гоффа.

Стандартная изотерма Вант-Гоффа позволяет рассчитать константу равновесия при любой температуре, которая поддерживается постоянной, если известны значения стандартных энергий Гиббса для всех веществ в реакции (табличное значение).

Если концентрации участников реакции отличаются от равновесных, то для расчетов используется **полная изотерма Вант-Гоффа**:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = -RT \ln K_{\text{равн}} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Данное уравнение показывает зависимость направления реакции от соотношения между концентрациями реагентов. Если произведение концентраций исходных веществ мало, то второе слагаемое в правой части уравнения есть большая положительная величина, и если она превышает $RT \ln K_{\text{равн}}$, то ΔG становится такой же большой отрицательной величиной и реакция протекает самопроизвольно слева направо (в прямом направлении), пока отношение концентраций продуктов и исходных веществ не будет равно K_c , тогда наступает равновесие.

Если в начале реакции концентрации веществ А и В меньше, чем концентрации С и D, то $\Delta G > 0$, равновесие смещается влево (в сторону обратной реакции).

Изобара Вант-Гоффа.

Для расчета $K_{\text{равн}}$ и ΔG_p при какой-либо температуре используют уравнение Гиббса-Гельмгольца и изобару Вант-Гоффа.

Уравнение Гиббса (изобарно-изотермический потенциал):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG – изменение энергии Гиббса;

ΔH – изменение энтальпии;

ΔS – изменение энтропии.

Если Т- единственная переменная, то частную производную можно представить в виде полного дифференциала:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

Подставляя в уравнение Гиббса, получим:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p \quad - \text{уравнение Гиббса-Гельмгольца}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}} \quad - \text{стандартная изотерма Вант-Гоффа при } T=\text{const}$$

Приравнивая правые части уравнений получим выражение для **изобары Вант-Гоффа**:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Зная значения констант равновесия при двух различных температурах, можно рассчитать тепловой эффект реакции, интегрируя уравнение изобары Вант-Гоффа. При условии $\Delta H = \text{const}$, получаем расчетное уравнение:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Для случая когда разница температур (T_2-T_1) мала и $\Delta H = \text{const}$, если известна константа равновесия при одной температуре (T_1) можно определить значение константы равновесия при любой другой температуре (T_2)

Лабораторная работа № 7. Химическое равновесие гомогенной реакции

Цель работы: определить момент достижения равновесного состояния. Рассчитать константу равновесия и тепловой эффект реакции.

Равновесие в данной работе изучается на примере обратимой окислительно-восстановительной реакции:



Объекты и средства исследования

1. Растворы хлорида железа (III) и иодида калия с концентрациями 0,015 М.
2. Фотометр «Эксперт-003» (светофильтр с длиной волны $\lambda=470$ нм)



3. Термостат
4. Колбы с пробками

Порядок выполнения работы

1. Подготовить к работе фотометр «Эксперт-003»: установить сменный светофильтр с длиной волны $\lambda=470$ нм, налить в кювету дистиллированную воду и обнулить.

2. В одну колбу налить по 25 мл растворов хлорида железа (III) и йодида калия и оставить при комнатной температуре.

3. В одну колбу налить 25 мл раствора хлорида железа (III), а в другую 25 мл раствора йодида калия, поставить обе колбы в термостат, нагретый до 40°C. Время сливания растворов считается началом реакции.

4. Через 5 минут после начала реакции из каждой колбы отобрать по 3 мл раствора, поместить его в кювету фотометра и определить оптическую плотность раствора.

5. Вторые пробы отбирают через 7 минут после первых, третьи через 14 минут и т.д. Считается, что состояние **равновесия достигнуто**, если совпадают результаты двух последующих измерений.

6. Экспериментальные и расчетные данные занести в таблицу для измерений при двух разных температурах.

Температура - 293 К (20 ⁰ С)				
Номер пробы	Время отбора проб, мин	Оптическая плотность	концентрация I ₂ , C _x ,моль/л	Константа равновесия,K _p
1	5			
2	12			
3	19			
4	26			
5	33			
....				
Температура - 313 К (40 ⁰ С)				
1	5			
2	12			
3	19			
4	26			
5	33			

...				
-----	--	--	--	--

7. С помощью калибровочного графика зависимости оптической плотности от концентрации йода (приложение 1) провести расчет молярной концентрации йода для пробы, где установилось равновесие.

8. Рассчитать константы равновесия для двух опытов при разных температурах по формуле:

$$K_p = \frac{[KCl]^2 \cdot [FeCl_2]^2 \cdot [I_2]}{[KI]^2 \cdot [FeCl_3]^2}$$

В соответствии с уравнением реакции:



Для определения равновесных концентраций веществ в соответствии с уравнением реакции получим: C_x^p - равновесная концентрация I_2 рассчитанная по калибровочному графику

$$[FeCl_3] = C_{FeCl_3}^i - 2C_x^p$$

$$[KI] = C_{KI}^n - 2C_x^p$$

$$[FeCl_2] = 2C_x^p$$

$$[KCl] = 2C_x^p$$

Тогда

$$K_p = \frac{[2C_x^p]^2 \cdot [2C_x^p]^2 \cdot [C_x^p]}{[C_{KI}^i - 2C_x^p]^2 \cdot [C_{FeCl_3}^i - 2C_x^p]^2}$$

Индекс “н” относится к начальной концентрации веществ, индекс “р” - к равновесной концентрации.

9. Рассчитать тепловой эффект процесса по уравнению

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

10. Сделать выводы по работе о тепловом эффекте процесса и влияние температуры на константу равновесия.

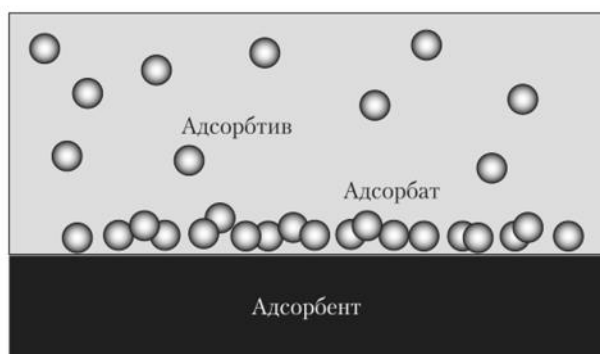
Контрольные вопросы

1. Дать понятие гомогенного и гетерогенного процесса.
2. Термодинамическое условие равновесия.
4. Принципы смещения равновесия Ле-Шателье.
5. Уравнение изотермы и изобары Вант-Гоффа.
6. Методика выполнения эксперимента.

4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ

Адсорбция - концентрирование (сгущение) вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, которое адсорбирует другие вещества, называют **адсорбентом**. Адсорбенты — пористые твёрдые вещества с сильно развитой поверхностью пор. Удельная поверхность пор может составлять от 200 до 1000 м²/г, а средний радиус пор от 0,2 до 10 нм. Адсорбенты применяют в виде таблеток, гранул или шариков размером от 2 до 6 мм, а также порошков размером от 20 до 500 мкм. В качестве адсорбентов используют активированный уголь, алюмосиликаты натрия и калия, цеолиты и др.

Название адсорбируемого вещества зависит от его положения по отношению к адсорбенту. Если вещество находится в объеме и может адсорбироваться, то его называют **адсорбтивом**. Если же вещество уже находится в адсорбированном состоянии, то оно называется **адсорбатом**.



Молекулы адсорбтива соприкасаются с поверхностью адсорбента и, вследствие некомпенсированности молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, молекулами адсорбента удерживаются на поверхности. Поэтому концентрация молекул на поверхности становится больше, чем в объеме. Часть молекул с поверхности может перейти в раствор- этот процесс называется **десорбцией**.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбента и адсорбтива различают адсорбцию на границе твердого тела и газа, жидкости и газа, твердого тела и жидкости.

Адсорбцию выражают в абсолютных и избыточных величинах.

Абсолютная адсорбция (A) - количество адсорбата на единице поверхности адсорбента.

$$A = C^B \cdot h$$

где h - толщина поверхностного слоя,

C^B - концентрация адсорбата в поверхностном слое.

Избыток адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе характеризует **избыточную** или **гиббсовскую адсорбцию (Г)**. Она показывает насколько увеличилась концентрация адсорбата в результате адсорбции.

$$G = A - C \cdot h = A - N$$

N - количество адсорбата в адсорбционном слое,

C - равновесная концентрация адсорбата в объеме, моль/л.

В случае адсорбции на границе раздела твердого и особенно пористого адсорбента, имеющего значительную поверхность раздела, адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента. То есть величины Г и А имеют размерности моль/кг.

В зависимости от природы адсорбционных сил различают **физическую** и **химическую адсорбции**. При *физической адсорбции* взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, а при химической адсорбции (хемосорбции) - за счет образования химических связей. В результате физической адсорбции молекулы сохраняют свою индивидуальность.

Физическая адсорбция обратима, мало зависит от природы адсорбата, не локализована (адсорбированные молекулы могут передвигаться по поверхности), может привести к образованию нескольких монослоев и уменьшается с ростом температуры.

При *хемосорбции* молекулы адсорбата образуют с адсорбентом поверхностные химические соединения. Хемосорбция необратима, определяется свойствами взаимодействующих молекул, то есть специфична и локализована. Поэтому хемосорбция часто приводит к мономолекулярной адсорбции. С ростом температуры хемосорбция увеличивается.

К параметрам, определяющим равновесную адсорбцию, относятся **концентрация (С)** и **температура (Т)**. В теории адсорбции обычно используют функцию $\Gamma = f(C)$, которая определяет **изотерму адсорбции** (то есть зависимость адсорбции от концентрации адсорбтива).

Изотермы адсорбции могут иметь различный вид. ***Теория мономолекулярной адсорбции разработана Ленгмюром.*** Основные предпосылки теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра заключаются в следующем:

1. адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь в отдельных ее точках (активных центрах),
2. поверхность однородна,
3. энергия адсорбции всех молекул одинакова.

При наступлении адсорбционного равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Используя кинетический вывод можно получить уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.

$$v_{adc} = v_{dec}$$

v_{adc} — скорость адсорбции;

v_{dec} — скорость десорбции;

Для того, чтобы молекула адсорбировалась, она должна удариться о поверхность и попасть на незанятое место. Так как число ударов пропорционально концентрации (C), а вероятность попасть на незанятое место пропорционально числу незанятых мест, то:

$$v_{адс} = k_{адс} C(1 - \theta)$$

$v_{адс}$ — скорость адсорбции,

$k_{адс}$ - константа скорости адсорбции,

θ - доля занятых мест,

$(1 - \theta)$ -доля незанятых мест.

Молекула десорбируется, когда ее энергия окажется достаточной для того, чтобы оторваться от поверхности. Число таких молекул будет пропорционально общему числу адсорбированных молекул.

$$v_{дес} = k_{дес} \theta$$

$v_{дес}$ — скорость десорбции;

$k_{дес}$ - константа скорости десорбции.

Решая уравнение

$$k_{адс} \cdot C(1 - \theta) = k_{дес} \cdot \theta$$

C — концентрация.

относительно θ , получим:

$$\theta = \frac{\vartheta \cdot C}{1 + \vartheta \cdot C},$$

где

$$\vartheta = \frac{k_{адс}}{k_{дес}}$$

Если число мест на адсорбенте равно z , то адсорбция $\tilde{A} = z \cdot \theta$, и уравнение адсорбции будет:

$$\Gamma = \frac{z \cdot \theta \cdot C}{1 + \theta \cdot C}, \text{ где}$$

z — число мест на адсорбенте;

θ — отношение константы адсорбции к константе десорбции;

C — концентрация.

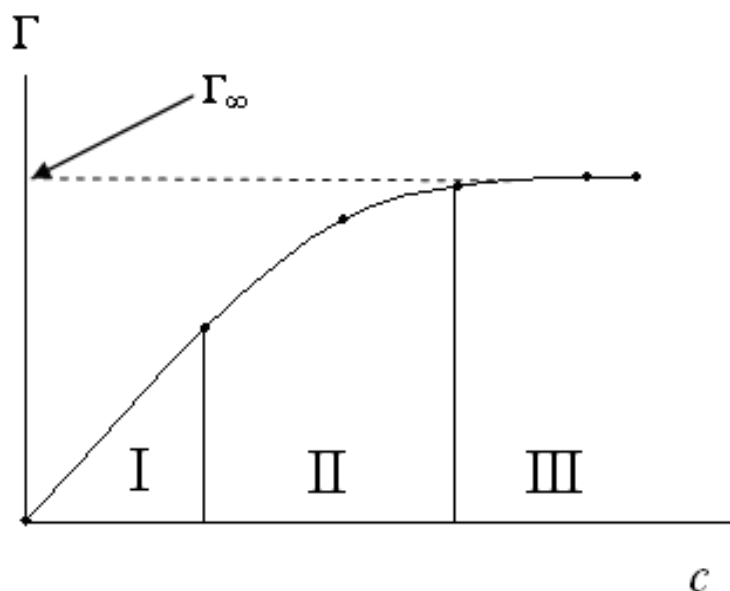


Рисунок 4.1. Вид изотермы Ленгмюра

При очень больших концентрациях вещества в объеме (III участок, рисунок 4.1) единицей в знаменателе можно пренебречь, и тогда $\Gamma = z$, то есть наступает **предельная адсорбция Γ_{∞}** .

Степенью заполнения поверхности называется отношение:

$$\frac{\Gamma}{z} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \theta$$

При малых концентрациях (I участок, рисунок 4.1) можно пренебречь в знаменателе величиной θC , тогда уравнение Ленгмюра переходит в **уравнение Генри**:

$$\Gamma = z \cdot \theta \cdot C = \gamma \cdot C,$$

где γ - константа Генри.

Таким образом, при малых концентрациях адсорбция прямо пропорциональна концентрации адсорбата в растворе. Это самое простое уравнение адсорбции. Уравнение Ленгмюра можно легко вывести и понять, поэтому оно широко применяется для интерпретации данных по адсорбции.

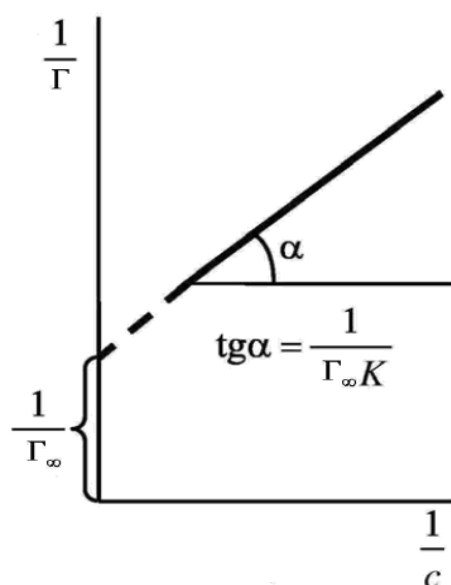


Рисунок 4.2. Графический метод нахождения предельной адсорбции

Однако, уравнение Ленгмюра во многих случаях неудовлетворительно истолковывает данные по физической адсорбции. Отклонения от теории Ленгмюра являются результатом неоднородности поверхности, которая характеризуется наличием неодинаковых адсорбционных центров, обладающих различным сродством с адсорбируемым веществом.

4. В настоящее время полагают, что большинство поверхностей адсорбентов неоднородно. Опытные данные показывают, что когда адсорбентом является активированный уголь, бумага, целлюлоза или ткань, то более удачным, чем уравнение Ленгмюра, оказывается **уравнение Фрейндлиха**.

$$\Gamma = \frac{X}{m} = KC^{\frac{1}{n}}, \text{ где}$$

X - количество адсорбированного вещества, моль,

m - масса адсорбента, г,

C - равновесная концентрация после адсорбции,

n - степень агрегативности,

K - константа адсорбционного равновесия.

K и n – эмпирические константы, которые могут быть определены графически, построением графика в координатах $\lg(X/m) - \lg C$.

$$\lg\left(\frac{X}{m}\right) = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Тогда, n - степень агрегативности (обратная величина тангенса угла наклона прямой), K - константа адсорбционного равновесия (антилогарифм отрезка прямой).

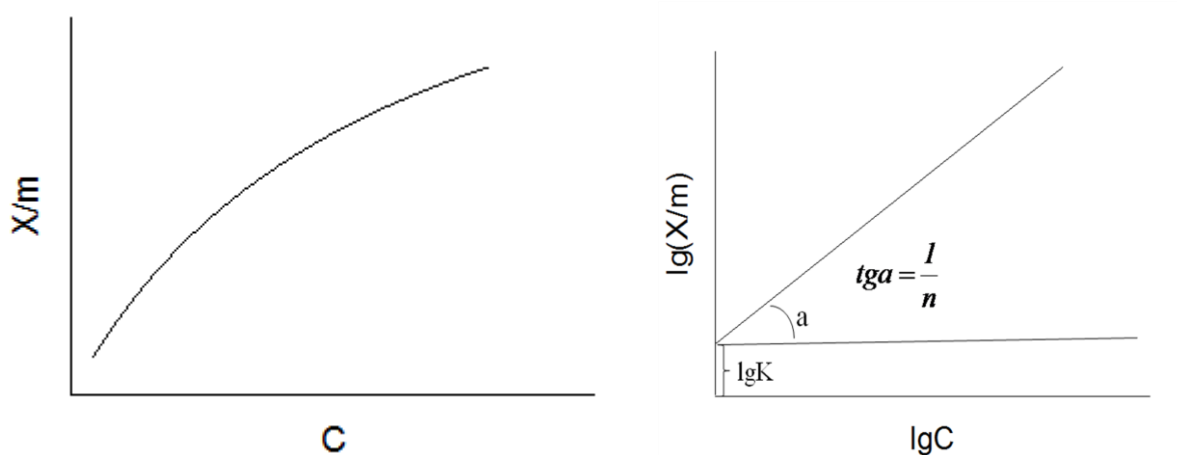


Рисунок 4.3. Изотерма адсорбции в обычных и логарифмических координатах. Графический метод определения констант n и K.

Уравнение изотермы Фрейндлиха можно вывести, предположив, что поверхность энергетически неоднородна и что адсорбция на каждом из типов адсорбционных центров подчиняется уравнению Ленгмюра. Тогда

константа K отвечает константе адсорбционного равновесия, а n означает степень агрегативности.

Согласно уравнению Фрейндлиха, количество адсорбированного вещества неограниченно возрастает с увеличением концентрации или давления. Поэтому уравнение Фрейндлиха не является удовлетворительным при высоком заполнении поверхности.

При расчете данных по адсорбции, приходится пользоваться различными приближениями, учитывая степень погрешности.

Термодинамическое описание адсорбции

Адсорбция относится к поверхностным явлениям и протекает самопроизвольно. Концентрирование вещества на поверхности раздела фаз происходит до достижения равновесия между процессами адсорбции и десорбции.

Адсорбция идет самопроизвольно, когда имеет место уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Для изобарно-изотермического процесса в отсутствии изменения площади поверхности раздела фаз и заряда поверхности можно записать:

$$dG < \sum \mu_i \cdot dn_i$$

G – энергия Гиббса,

μ – химический потенциал,

n – компоненты.

Для однокомпонентной системы:

$$dG < \mu \cdot dn$$

Если обозначить химический потенциал i -го компонента в объеме абсорбтива через μ_i^V и на поверхности адсорбента μ_i^B , то изменение энергии Гиббса можно определить по формуле:

$$dG < (\mu_i^g - \mu_i^v) \cdot dn_i$$

Для самопроизвольных процессов $dG < 0$, следовательно

$$\mu_i^g < \mu_i^v$$

Химический потенциал является фактором интенсивности любого физико-химического процесса. Согласно условию $\mu_i^g < \mu_i^v$ химический потенциал вещества в объеме превышает химический потенциал этого же вещества на поверхности.

Процесс адсорбции будет протекать до тех пор, пока не будут достигнуты равновесные условия ($\Delta G = 0$), что соответствует равенству химических потенциалов адсорбтива и адсорбента. В условиях равновесия скорость адсорбции и скорость десорбции становятся равными.

На основании этого адсорбцию можно определить как процесс выравнивания химического потенциала, приводящего к изменению концентрации компонентов на границе раздела фаз по сравнению с их концентрацией в объеме.

Для изобарно-изотермического процесса справедливо **уравнение адсорбции Гиббса:**

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{d\mu}$$

Γ – адсорбция;

σ - поверхностное натяжение;

μ – химический потенциал.

Уравнение адсорбции связывает между собой гиббсовскую адсорбцию и поверхностное натяжение (σ). Это уравнение справедливо для всех видов адсорбции, оно показывает, что при адсорбции происходит самопроизвольное снижение удельной свободной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) по мере изменения химического потенциала.

Термодинамический подход определяет возможность протекания адсорбции, но абстрагируется от механизма процесса.

Лабораторная работа №8. Адсорбция и химия поверхностных явлений

Цель работы: провести адсорбцию на границе твердой и жидкой фаз. Построить изотерму адсорбции. На основе экспериментально-расчетных данных рассчитать истинную поверхность адсорбента.

Объекты и средства исследования

1. Активированный уголь.
2. 4 сосуда с пробкой.
3. Конические колбы для титрования.
4. Мерные пипетки на 10мл, 25 мл
5. Растворы уксусной кислоты различной концентрации (0, 0025 М, 0,005 М, 0,01 М и 0,02 М).
6. Раствор NaOH с концентрацией 0,1н.
7. Раствор HCl с концентрацией 0,1н.
8. Индикатор фенолфталеин.
9. Воронки.
- 10.Фильтровальная бумага.

Порядок проведения работы

1. В четыре сосуда налить по 50 мл растворов уксусной кислоты различной концентрации.
2. В каждый сосуд добавить по одному грамму активированного угля.
3. Закрыть сосуда пробками и поставить перемешивать в шейкер на 20 минут.

4. Определить начальную концентрацию раствора NaOH путем титрования. Для титрования отобрать в коническую колбу 10 мл раствора NaOH, добавить 3-4 капли фенолфталеина, титровать 0,1н раствором соляной кислоты (HCl) до изменения окраски пробы.

Расчет концентрации щелочи провести по формуле:

$$C_{\text{NaOH}} = (C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}) / V_{\text{NaOH}},$$

где C_{NaOH} – нормальная концентрация щелочи,

V_{NaOH} - объем щелочи, отобранной для титрования (10 мл),

V_{HCl} - объем соляной кислоты, пошедший на титрование, мл.

5. Определить начальную концентрацию растворов уксусной кислоты путем титрования. Для титрования отобрать в коническую колбу 10 мл раствора, добавить 3-4 капли фенолфталеина, титровать 0,1н раствором щелочи (NaOH) до изменения окраски пробы.

Расчет концентрации кислоты провести по формуле:

$$C_{\text{к}} = (C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / V_{\text{к}},$$

где $C_{\text{к}}$ – нормальная концентрация кислоты,

$V_{\text{к}}$ - объем кислоты, отобранной для титрования (10 мл),

V_{NaOH} - объем щелочи, пошедший на титрование, мл

6. Снять растворы с шейкера и отфильтровать исследуемые растворы кислоты после адсорбции.

7. Определить концентрацию растворов кислоты после адсорбции путем титрования (аналогично п.5).

8. Результаты эксперимента и расчетов занести в таблицу.

Масса угля, m, г	Концентрация кислоты до адсорбции, C_0 , моль/л	Концентрация кислоты после адсорбции C_p , моль/л	Количество адсорбированной кислоты, X, моль	X/m или Г, моль/г

9. Определить количество адсорбированного вещества X:

$$X = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 50}{1000}$$

где 50 - общий объем раствора, см³;

C_0 – концентрация уксусной кислоты до адсорбции, моль/дм³;

C_p – концентрация уксусной кислоты после адсорбции, моль/дм³;

1000 – количество см³ в 1 м³, см³/дм³.

10. Построить изотерму адсорбции, откладывая на оси ординат количество адсорбированного вещества в молях (X/m), а на оси абсцисс - равновесную концентрацию после адсорбции (C_p). (рисунок 4.1)

11. Заполнить таблицу с расчетными данными

№	1/ C_p	1/Г	lg C_p	lg(X/m)
1				
2				
3				
4				

12. Определить предельную адсорбцию Γ_{∞} . Для этого построить график в координатах $1/C$ от $1/\Gamma$. (рисунок 4.2). Отсекаемый участок на оси y ($1/\Gamma$) равен величине обратной предельной адсорбции.

13. На основании опытных данных определить поверхность активированного угля:

$$S_{\text{пов}} = \Gamma_{\infty} \cdot N_a \cdot s,$$

где $S_{\text{пов}}$ - площадь поверхности угля, $\text{м}^2/\text{г}$;

Γ_{∞} - предельная адсорбция, $\text{моль}/\text{г}$;

N_a - число Авогадро, $6,21 \cdot 10^{23}$, $1/\text{моль}$;

s - площадь, занимаемая одной молекулой уксусной кислоты ($20(\text{\AA})^2$ или $20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

13. Построить график $\lg C_p - \lg(X/m)$ (рисунок 4.3) Определить константы в уравнении Фрейндлиха n - степень агрегативности (обратная величина тангенса угла наклона прямой), K - константа адсорбционного равновесия (антилогарифм свободного члена уравнения прямой (отрезка отсекаемого на оси y)).

14. Сделать вывод по работе.

Контрольные вопросы

1. Какие явления называются адсорбцией?
2. От каких факторов зависит адсорбция?
3. Сравнить явления физической адсорбции и хемосорбции.
4. Вывод изотермы Ленгмюра, определение предельной адсорбции.
5. Уравнение Фрейндлиха и определение его констант.
6. Термодинамическое описание адсорбции.

5. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.

ЗАКОНЫ РАУЛЯ

Коллигативные свойства растворов – это свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества нелетучего растворенного вещества. К ним относятся понижение давления пара растворителя над раствором, осмотическое давление, а также повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, по сравнению с чистым растворителем.

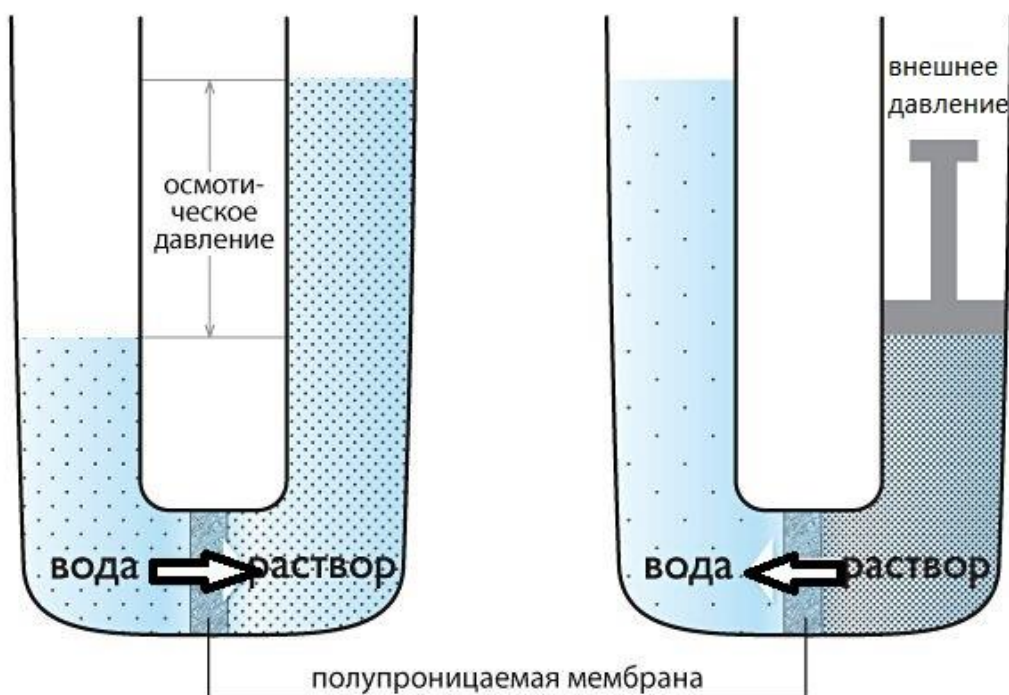


Рисунок 5.1. Осмотическое давление.

Твердая фаза сосуществует с жидкой в равновесии только тогда, когда давление насыщенных паров над ними одинаково. Так, лед и жидкая вода находятся в равновесии при 0°C , так как при этой температуре давление паров над обеими фазами одинаково и составляет 610 Па. Если имеем не чистую воду, а раствор, то давление паров над его поверхностью

будет меньше, чем над поверхностью льда, и лед будет испаряться. Чтобы твердая фаза образовалась, требуется дополнительное понижение температуры, при которой выравнивается давление насыщенного пара над конденсированными фазами (жидкой и твердой).

Рассмотрим причину повышения температуры кипения растворов. Любая жидкость закипает, когда давление ее паров станет равным (или чуть больше) внешнему давлению. Для воды это случается при 100°C . Однако при этой температуре водные растворы кипеть не могут, так как давление насыщенных паров воды над их поверхностью не достигает внешнего давления. Требуется дополнительное повышение температуры, которое вызовет дополнительный подъем давления (смотри диаграмму состояния воды, рисунок 5.2).

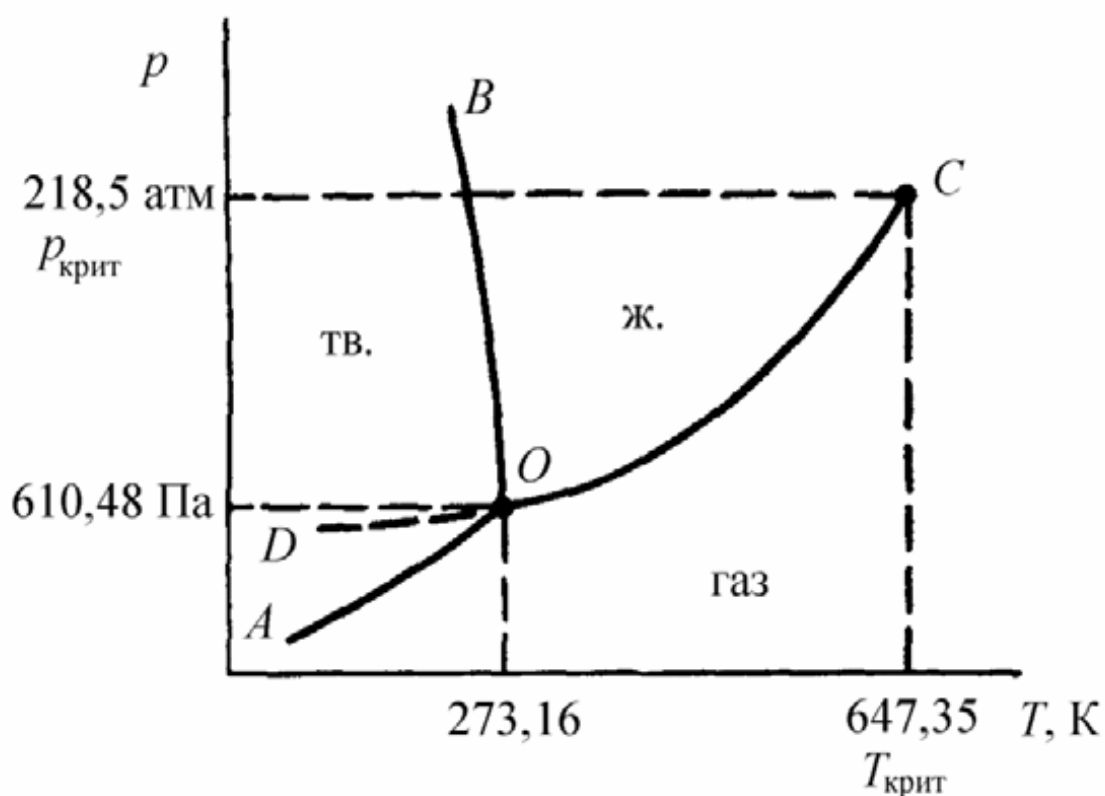


Рисунок 5.2. Диаграмма состояния воды при средних давлениях.

Законы Рауля

С количественной стороны свойства идеальных растворов описал Рауль. Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называют идеальными растворами. Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т.п.) и образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

Первый закон Рауля устанавливает линейную зависимость давления насыщенного пара растворителя (и понижения давления) от состава бесконечно разбавленного раствора.

1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально мольной доле растворителя.

Закон может быть записан формулой:

$$P_1 = P_1^0 N_1,$$

где P_1 - давление насыщенного пара растворителя над раствором (индекс 1 относится к растворителю);

P_1^0 - то же над чистым растворителем (индекс 0 относится к чистому растворителю) при той же температуре;

N_1 - мольная доля растворителя (мольная доля равна отношению числа молей данного компонента к общему числу молей системы).

2. Абсолютное понижение давления насыщенного пара растворителя над бесконечно разбавленным раствором нелетучего компонента прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$P_1^0 - P_1 = \Delta P = P_1^0 N_2,$$

где N_2 – мольная доля растворенного вещества (индекс 2 относится к растворенному веществу).

3. Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = N_2$$

Второй закон Рауля устанавливает линейную зависимость понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения бесконечно разбавленных растворов от их концентрации. Математический вид закона:

$$T_{зам}^0 - T_{зам} = \Delta T_{зам} = K C_m$$

$$T_{кип} - T_{кип}^0 = \Delta T_{кип} = E C_m$$

где $\Delta T_{зам}$ - понижение температуры замерзания раствора;

$\Delta T_{кип}$ - повышение температуры кипения раствора;

C_m -моляльность раствора (число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя);

K – криоскопическая константа;

E – эбуллиоскопическая константа.

Уравнения показывают, что понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения бесконечно разбавленных растворов нелетучих и недиссоциированных веществ прямо пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества.

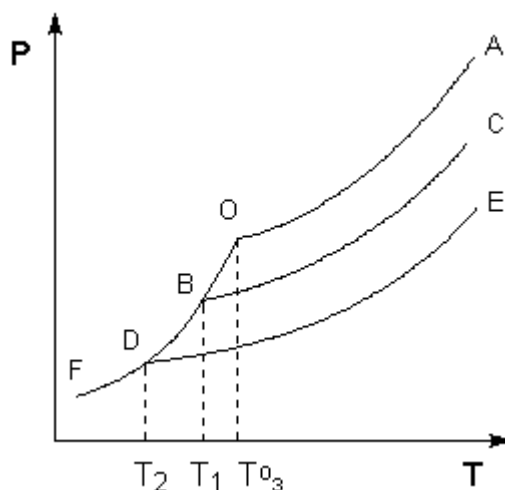


Рисунок 5.3. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов

Рассмотрим $P - T$ диаграмму состояния растворителя и растворов различной концентрации (рис. 5.3), на которой кривая OF есть зависимость давления пара над твердым растворителем, а кривые OA, BC, DE – зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно. Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, температура, отвечающая этому условию, всегда будет более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя. При этом понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{зам}}$ не зависит от природы растворенного вещества и определяется лишь соотношением числа частиц растворителя и растворенного вещества.

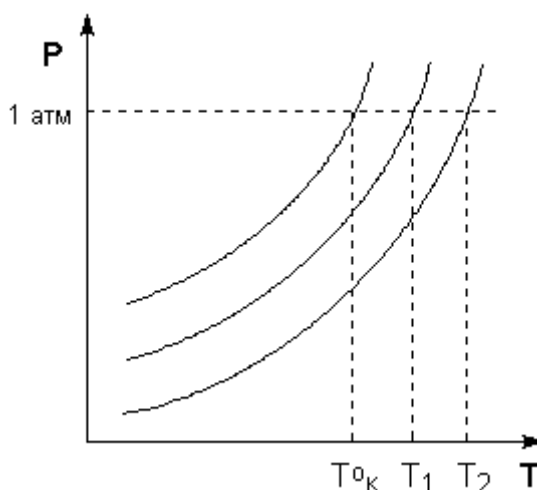


Рисунок 5.4. Повышение температуры кипения разбавленных растворов.

Необходимо помнить, что в нашем случае рассматриваются бесконечно разбавленные растворы нелетучего и недиссоциированного вещества. Если концентрация растворенного вещества становится конечной, линейные зависимости $p, N; \Delta T_{зам}, C_m$ и $\Delta T_{кип}, C_m$ нарушаются. Тогда для сохранения линейной формы законов вместо концентрации необходимо использовать активности, а вместо давления – летучести (то и другое учитывает отклонение от идеальности), например,

$$\Delta P_1 = P_1^0 a_2 \quad \text{или} \quad \Delta f_1 = f_1^0 a_2$$

Рассматриваемые свойства разбавленных растворов не зависят от природы (вида частиц) растворенного вещества (но только от его концентрации, выражаемой в мольных долях или в моляльности). Однако эти свойства зависят от природы растворителя, которая входит в эти законы в форме коэффициентов пропорциональности ((p_1^0, E, K)).

Во втором законе Рауля криоскопическая и эбуллиоскопическая константы (K и E) означают:

$$K = \frac{RT^2 M_1}{1000 \Delta H_{плав}^0}$$

$$E = \frac{RT^2M_1}{1000\Delta H_{кип}^0}$$

где M_1 – молярная масса растворителя;

ΔH^0 – мольные теплоты плавления и кипения растворителя.

Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы показывают, насколько меняются температуры плавления и кипения при моляльности, составляющей один моль любого вещества (неэлектролита) на 1000 г данного растворителя.

Таблица 5.1. Значение констант для растворителей

Растворитель	К, криоскопическая константа	Е, эбуллиоскопическая константа
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,10	2,60
Углерод четырёххлористый	29,80	5,50
Диэтиловый эфир	1,79	1,83

*Криоскопический и эбуллиоскопический способы определения
молярной массы растворенного вещества*

Криоскопический и эбуллиоскопический способы определения молярной массы растворенного вещества основаны на использовании следующих уравнений:

$$\Delta T_{зам} = K C_m$$

$$\Delta T_{кип} = E C_m$$

$\Delta T_{зам}$ – понижение температуры замерзания раствора, К;

$\Delta T_{кип}$ – повышение температуры кипения раствора, К;

C_m – моляльная концентрация раствора, моль/кг;

K – криоскопическая константа;

E – эбуллиоскопическая константа.

Пусть бинарный раствор содержит m_1 граммов растворителя и m_2 граммов растворенного вещества. Отношение m_2/M_2 представляет собой число моль растворенного вещества в m_1 граммах растворителя, а $m_2/(M_2 \cdot m_1)$ - число моль растворенного вещества в 1 г растворителя. Отсюда моляльность равна:

$$C_{m_2} = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}$$

C_{m_2} – моляльная концентрация вещества, моль/кг;

m_1 – масса растворителя, г;

m_2 – масса растворенного вещества, г;

M_2 – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

1000 – переводной коэффициент из г в кг.

Подставив это выражение в уравнения, приходим к формулам:

$$\Delta T_{зам} = \frac{K m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1}$$

$$\Delta T_{кип} = \frac{E m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1}$$

Отсюда получаем формулы для расчета молярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{K m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{зам} \cdot m_1}$$

$$M_2 = \frac{E m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{кип} \cdot m_1}$$

Из уравнений и, зная m_1 и m_2 как данные взвешивания до приготовления раствора, а K и E из справочных таблиц, можно определить M_2 , если экспериментально будет найдено $\Delta T_{\text{зам}}$ или $\Delta T_{\text{кип}}$ раствора.

Определение степени электролитической диссоциации электролита

Если в качестве объекта исследования выбран разбавленный раствор электролита, то можно определить степень электролитической диссоциации этого электролита α .

Пусть в воду внесено N молекул слабого электролита. При диссоциации одна молекула образует n ионов. Равновесие в растворе установится, когда распадется на ионы αN молекул, которые образуют αNn ионов. Нераспавшимися остаются $(N - \alpha N)$ молекул. Общее число частиц электролита выразится суммой $(N - \alpha N) + \alpha Nn$. Отношение числа частиц электролита (ионов и нераспавшихся молекул) к числу растворенных молекул называется *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа* i :

$$i = \frac{(N - \alpha N) + \alpha Nn}{N};$$

$$i = 1 - \alpha + \alpha n \quad \text{или} \quad i = 1 - \alpha(n - 1)$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора i возрастает до некоторого целочисленного значения.

Изотонический коэффициент i учитывает отклонение свойств разбавленных растворов электролитов от законов Рауля, оправдывающихся для разбавленных растворов неэлектролитов:

$$i = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{\Delta T'_{\text{зам}}}{\Delta T_{\text{зам}}} = \frac{\Delta T'_{\text{кип}}}{\Delta T_{\text{кип}}}$$

В числителях – экспериментальные данные в случае электролитов, в знаменателях – величины, полученные расчетом по законам Вант-Гоффа и Рауля. Сочетание уравнений позволяет определить степень электролитической диссоциации α .

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С. Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на следующих постулатах:

1. электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют;
2. диссоциация является обратимым равновесным процессом;
3. силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными).

Термометр Бекмана

Определение температурных разностей требует большой точности. Поэтому используется специальный термометр Бекмана, позволяющий определить разности температур с точностью до $0,002^{\circ}\text{C}$. Этот термометр не измеряет температуры, он измеряет их разности, сравнивает одну температуру с другой, поэтому и называется разностным (дифференциальным) термометром Бекмана.

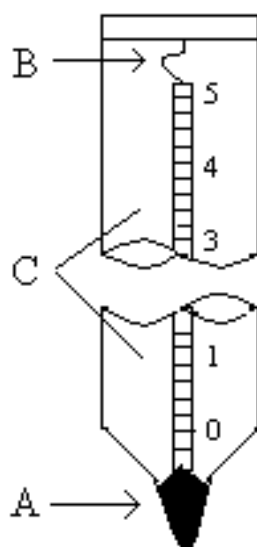


Рисунок 5.5. Термометр Бекмана

Рассмотрим его устройство, настройку и применение. Особенности этого термометра: большая длина шкалы, наличие в верхней части запасного резервуара со ртутью (В), позволяющего изменять количество ртути в рабочей части термометра, в капилляре С (рисунок 5.5). Назначение этого резервуара – помогать установке термометра на различные температурные интервалы. Шкала термометра разделена обычно на 5° , которые, в свою очередь, подразделены на десятые и сотые доли (тысячные доли градуса могут быть замерены с помощью лупы). Настройка термометра зависит от того, для каких измерений его готовят.

Первый вариант: предстоят криоскопические измерения или определение теплоты растворения, которое заведомо сопровождается охлаждением раствора. Термометр считается настроенным, если в момент замерзания растворителя (криоскопия) или во взятом растворителе комнатной температуры до внесения в него растворяемого вещества (при определении теплоты растворения) столбик ртути находится в пределах делений $5-3^{\circ}$.

Второй вариант: предстоят эбуллиоскопические измерения или определение теплоты растворения вещества, которое заведомо вызовет разогревание и подъем температуры. В этом случае термометр считается настроенным, если в момент кипения растворителя (эбуллиоскопия) или в растворителе до внесения в него растворяемого вещества (при определении теплоты растворения) уровень ртути находится в нижней части шкалы (между делениями $0-2^{\circ}$).

Если ртуть устанавливается против иных делений шкалы, чем указаны выше, то термометр нуждается в настройке. Настройка заключается в переносе ртути из резервуара В в рабочую часть термометра (капилляр С), когда ее там не хватает, или, наоборот, в переносе избытка ртути из нижнего резервуара А и капилляра С в верхний резервуар В.

Рассмотрим два случая настройки термометра:

В капилляре С ртути мало. Тогда термометр перевертывают резервуаром В вниз и, слегка постукивая, перемещают ртуть из части А в резервуар В так, чтобы ртуть из части А через капилляр соединилась с запасом ртути в части В. После этого термометр осторожно перевертывают в нормальное положение и охлаждением устанавливают нужный уровень ртути. Таким образом из запасного резервуара В в рабочую часть термометра С переносится недостающее количество ртути.

В капилляре избыток ртути. Избыточную ртуть переправляют в резервуар В, нагревая рукой термометр или держа его в нормальном положении в холодной водяной ванне с температурой на 2-3° выше требуемой. Ртуть из капилляра войдет в верхнюю часть запасного капилляра В, где образуется ртутный шарик. Постукиванием в этом месте отрывают столбик ртути от шарика в месте изгиба капилляра, часть ртути (шарик) переходит в резервуар В.

Для точной настройки термометра на нужный по условиям опыта режим операции по перенесению ртути из капилляра в запасный резервуар В или обратно иногда приходится неоднократно повторять или чередовать.

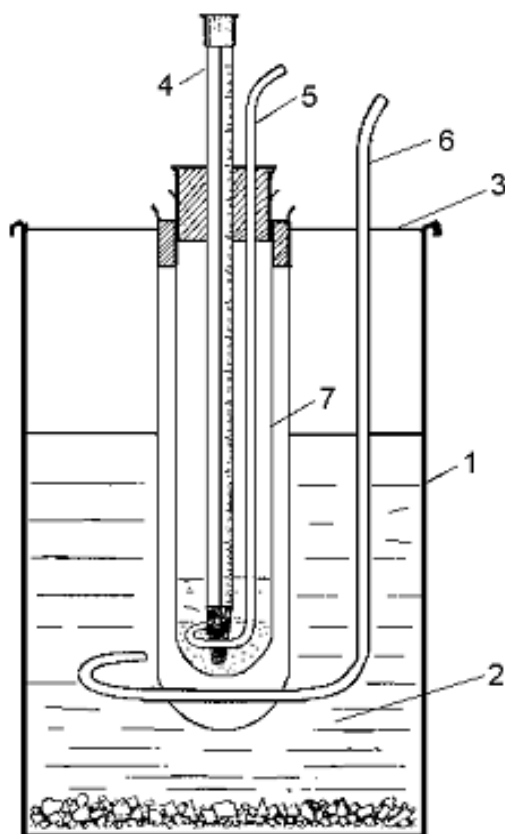
Итак, при криоскопических измерениях настройку термометра ведут по растворителю при его температуре замерзания (для воды 0°С). При выполнении работы по определению теплоты растворения настройку ведут при погружении термометра в воду комнатной температуры.

Лабораторная работа № 9. Определение молекулярной массы растворенного вещества методом криоскопии

Цель работы: определение понижения температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем и расчет молярной массы растворенного вещества по второму закону Рауля, а также определение степени диссоциации электролита.

Объекты и средства исследования

1. Прибор представляет собой две пробирки, вставленные одна в другую. Внешняя пробирка (7) выполняет роль воздушной рубашки, уменьшающей теплообмен с окружающей средой. Внутренняя пробирка служит для помещения сначала растворителя, потом и раствора. В эту пробирку вставляется термометр Бекмана (4) и мешалка (5).



2. Стакан (3) сохлаждающей смесью (лед и соль) (2).
3. Технические весы.
4. Анализируемые вещества (глюкоза, сахароза, мочеви́на и тиомочеви́на)

Порядок выполнения работы

1. Внутреннюю пробирку, предварительно вымытую и высушенную, взвесить на технических весах с точностью до 0,02 г сначала пустую, затем с растворителем.
2. Растворитель налить в пробирку в таком количестве, чтобы после погружения термометра в жидкость, уровень был выше верхней части шарика на 2-3 см, в то время как нижний конец шарика не должен доходить до дна на 1-2 см. Обычно требуется наливать примерно 20 мл жидкости.

3. Весь прибор поместить в охлажденную смесь, состоящую из льда и соли с температурой $(-3)-(-4)^{\circ}\text{C}$.
4. Произвести определение приближенной температуры замерзания растворителя. Для этой цели пробирку со взвешенным количеством растворителя и со вставленным в нее термометром поместить непосредственно в охлаждающую смесь. Помешивая жидкость, наблюдать за показанием термометра. Вследствие переохлаждения температура упадет ниже точки замерзания. Когда начнется кристаллизация, в результате выделения теплоты температура раствора начнет подниматься. По термометру отсчитывают максимальную температуру, которая и принимается за приближенную температуру замерзания. Приближенной она является потому, что опыт производится в условиях, не исключающих неравномерности охлаждения.
5. После приближенного определения температуры пробирку вынуть из охлаждающей смеси и расплавить выделившиеся кристаллы, опустив пробирку в воду комнатной температуры, затем вставить пробирку в воздушную рубашку прибора. Для ускорения процесса охлаждения жидкость в пробирке перемешивают мешалкой. Когда установится температура примерно на $0,5^{\circ}\text{C}$ выше найденной ранее приближенной температуры кристаллизации, перемешивание прекратить и переохладить жидкость на $0,2-0,5^{\circ}\text{C}$ ниже приближенной температуры. Перемешивая переохлажденный растворитель, вызвать процесс кристаллизации. Процесс кристаллизации сопровождается выделением теплоты плавления, которая приводит к повышению температуры. Максимальную температуру, наблюдаемую при кристаллизации растворителя, отметить, пользуясь лупой, с точностью до $0,002^{\circ}\text{C}$ и записать как температуру замерзания растворителя.
6. Измерение температуры замерзания чистого растворителя надо повторить несколько раз. После каждого определения пробирку вынимают

из прибора. Образовавшиеся кристаллы расплавляют, как было указано выше. Среднее арифметическое отдельных измерений принять за истинное значение температуры замерзания растворителя. Предельная погрешность не должна превышать $0,005^{\circ}\text{C}$

7. Вещество, молярную массу которого определяют, взвесить на аналитических весах ($0,2-0,3$ г) с точностью до $0,002$ г.

8. Навеску внести в растворитель. После полного растворения навески определить приближенную температуру замерзания раствора. Нужно тщательно следить, чтобы при высыпании частицы вещества не задержались на стенках прибора, термометре и мешалке, чтобы все вещество достигло растворителя и полностью в нем растворилось.

9. Приближенную температуру кристаллизации раствора определить так же, как и температуру кристаллизации растворителя. После расплавления кристаллов раствор в охлажденной смеси довести до температуры на $0,1-0,15^{\circ}\text{C}$ выше приближенной температуры кристаллизации, пробирку с раствором перенести в воздушную рубашку, раствор переохладить на $0,2^{\circ}\text{C}$ и после перемешивания произвести точный отсчет температуры кристаллизации раствора. Отсчет должен быть повторен несколько раз, как и в случае чистого растворителя.

10. Затем внести вторую навеску и определить температуру замерзания второго, более концентрированного, раствора.

11. Важно не допускать при работе с растворами переохладения более чем на $0,2^{\circ}\text{C}$.

12. При переходе раствора из переохлажденного состояния в равновесное часть растворителя выделяется в кристаллическом состоянии, раствор вследствие этого концентрируется, и равновесная температура становится соответственно ниже, чем для первоначально взятого раствора.

13. С целью предотвращения большого переохладения в нужный момент в раствор опускают кристаллик вещества. Целесообразно опускать

кристаллики в каждом опыте при одном и том же переохлаждении. Результаты отдельных измерений и окончательный результат определения молярной массы свести в таблицу расчетно-экспериментальных данных (таблица 5.2).

Таблица 5.2. Расчетно-экспериментальные данные

Исходные данные	Раствор 1	Раствор 2	Растворитель
Масса пустой пробирки, г			
Масса пробирки с растворителем, г			
Масса растворителя m_1 , г			
Масса первой навески m_2' , г			
Масса второй навески m_2'' , г			
Средняя температура кристаллизации $T_{кр}$, °C			
Понижение температуры кристаллизации $\Delta T_{кр}$, °C			
Молярная масса M_2 , г/моль			

Контрольные вопросы

1. Растворы, их общая характеристика, свойства идеальных растворов. Реальные растворы (совершенные, бесконечно разбавленные, регулярные, атермальные).

2. Концентрация растворов и способы ее выражения – массовая доля, молярная, моляльная, нормальная концентрации.

3. Законы Рауля, их физический смысл, использование. Области их применимости без нарушения и с нарушением линейных зависимостей.

4. Криоскопия и эбулиоскопия.

5. Устройство, настройка и использование термометра Бекмана.

6. ИНДИВИДУАЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «ТЕРМОДИНАМИКА»

Запишите уравнение реакции Вашего варианта (таблица 6.1) и, пользуясь справочными данными (таблица 6.2 и приложение 9):

1. определите стандартный тепловой эффект реакции при температуре 298 К и 398 К;
2. укажите, является ли реакция экзотермической или эндотермической;
3. вычислите изменения энтропии при протекании реакции при температуре 298 К и 398 К;
4. объясните причину изменения знака энтропии;
5. определите изменение энергии Гиббса для реакции при ее протекании при температуре 298 К и приблизительный интервал температур, в котором возможно протекание процесса;
6. вычислите значение стандартной константы равновесия реакции при температуре 298 К;
7. по значению стандартной константы равновесия укажите, в какую сторону смещено равновесие и насколько смещение существенно;
8. вычислите изменение стандартного изобарного потенциала (энергии Гиббса) и определите значение стандартной константы равновесия реакции при 398 К;
9. сопоставьте значения констант равновесия при 298 К и 398 К, укажите причину изменения этих величин и рассчитайте на их основе стандартное изменение энтальпии в ходе процесса.

Таблица 6.1. Реакции, протекающие в газовой фазе

№ варианта	Уравнение реакции
1.	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$
2.	$\text{CCl}_4 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 4\text{HCl}$
3.	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4$
4.	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5.	$\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{COCl}_2$
6.	$\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} = \text{CH}_4 + \text{I}_2$
7.	$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$
8.	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$
9.	$4\text{HBr} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$
10.	$4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I}_2$
11.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
12.	$\text{H}_2 + \text{CCl}_4 = \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$
13.	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$
14.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF} = \text{C}_2\text{H}_5\text{F}$
15.	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$
16.	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$
17.	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
18.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
19.	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$
20.	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$
21.	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
22.	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl}$
23.	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HBr}$
24.	$2\text{S}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$

Таблица 6.2. Термодинамические свойства веществ в газообразном состоянии

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль	S_{298}^0 , Дж / моль К	$C_{p,298}$, Дж / моль К
Br ₂	30,92	245,35	36,07
Cl ₂	0	223,0	33,84
F ₂	0	202,9	31,32
H ₂	0	130,6	28,82
I ₂	62,24	260,58	36,9
N ₂	0	191,5	29,1
O	249,18	160,95	21,9
O ₂	0	205,03	29,36
S ₂	129,1	227,7	32,47
CO	-110,5	197,4	29,15
CO ₂	-393,51	213,6	37,13
COCl ₂	-223,60	289,2	60,67
CS ₂	115,3	237,8	45,65
HBr	-35,98	198,40	29,16
HCl	-92,30	186,70	29,16
HF	-268,61	173,51	29,16
HI	25,94	206,30	29,16
H ₂ O	-241,84	188,74	33,56
H ₂ S	-20,15	205,64	33,93
NH ₃	-46,19	192,51	35,65
NO	90,37	210,62	29,83
NO ₂	33,89	240,45	37,11

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль	S_{298}^0 , Дж / моль К	$C_{p,298}$, Дж / моль К
NOCl	52,95	263,5	39,37
SO ₂	-296,9	248,1	39,87
SO ₂ Cl ₂	-358,7	311,3	77,4
SO ₃	-395,2	256,23	50,63
CH ₄	-74,81	186,26	35,31
C ₂ H ₂	226,73	200,94	43,93
C ₂ H ₄	52,28	219,4	43,63
C ₂ H ₅ OH	-235,3	282,0	73,6
CH ₃ F	-247,6	222,8	37,40
CH ₃ Cl	-82,0	233,5	40,71
CH ₃ Br	-35,6	245,8	42,4
CH ₃ I	20,5	253,0	44,1
CHCl ₃	-100,4	295,6	65,7
CCl ₄	-106,7	309,7	83,4
C ₂ H ₅ F	-297,0	364,8	58,6
C ₂ H ₅ Cl	105,0	274,8	62,3
CH ₃ NH ₂	-28,03	241,5	51,7
C ₂ H ₆	-84,68	229,60	52,63

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барыбин А., Томилин В., Шаповалов В. Физико-технологические основы макро-, микро–и наноэлектроники. – Litres, 2015.
2. Бурдаков В. П. и др. Термодинамика. Ч. 1 //М.: Дрофа. – 2009. — 480 с.
3. Глазов В. М. Фазовые диаграммы простых веществ. – Изд-во "Наука,", 1980.
4. де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. – Рипол Классик, 2013.
5. Задачи по физической химии: учебное пособие (В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин – М.: Издательство «Экзамен», 2003. – 320 с.
6. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия : учебник для вузов / Е.Г.Ипполитов, А.В.Артемов, В.В.Батраков; под ред.Е.Г.Ипполитова .— М. : Академия, 2005 .— 448с.
7. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики: Учеб. Пособие для вузов / М.: Издательский центр «Академия», 2003. — 464 с.
8. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник //М.: Машиностроение. – 1997. – Т. 1. – С. Т2.
9. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб.пособие для вузов /В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. — М.: Издательство «Экзамен», 2005. — 480 с.
10. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. – Т. 461.

11. Семиохин И. А. Физическая химия. – М. : Изд-во МГУ, 2001. — 272 с.
12. Справочные материалы по физической и коллоидной химии: Справочное пособие/Сост. Н.В. Кирсанова, Ю.В. Тарасова. – Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. - Кемерово, 2005. – 89 с.
13. Термохимия. Методические указания. В.А.Колпаков. – Томск: Изд. ТПУ, 2007.— 35 с.
14. Физическая химия. Учебное пособие / Н. А. Колпакова, В. А. Колпаков, С.В. Романенко. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. — Ч. 1. — 168 с.
15. Физическая химия: Справочные материалы к лабораторным и практическим занятиям / Е.И. Степановских Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2005. 39 с.
16. Шершавина, А.А. Физическая и коллоидная химия.Методы физико-химического анализа : учеб.пособие / А.А.Шершавина .— М. : Новое знание, 2005 .— 800 с.
17. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. В 3-х ч. Ч.1: Равновесная термодинамика / Пер. с англ. И.А. Успенской, В.А. Иванова.- М. : Мир, 2007.- 494 с.
18. Мищенко К. П., Равдель А. А. ред. Краткий справочник физико-химических величин //Химия, М. – 1974. – С. 160.

ПРИЛОЖЕНИЕ

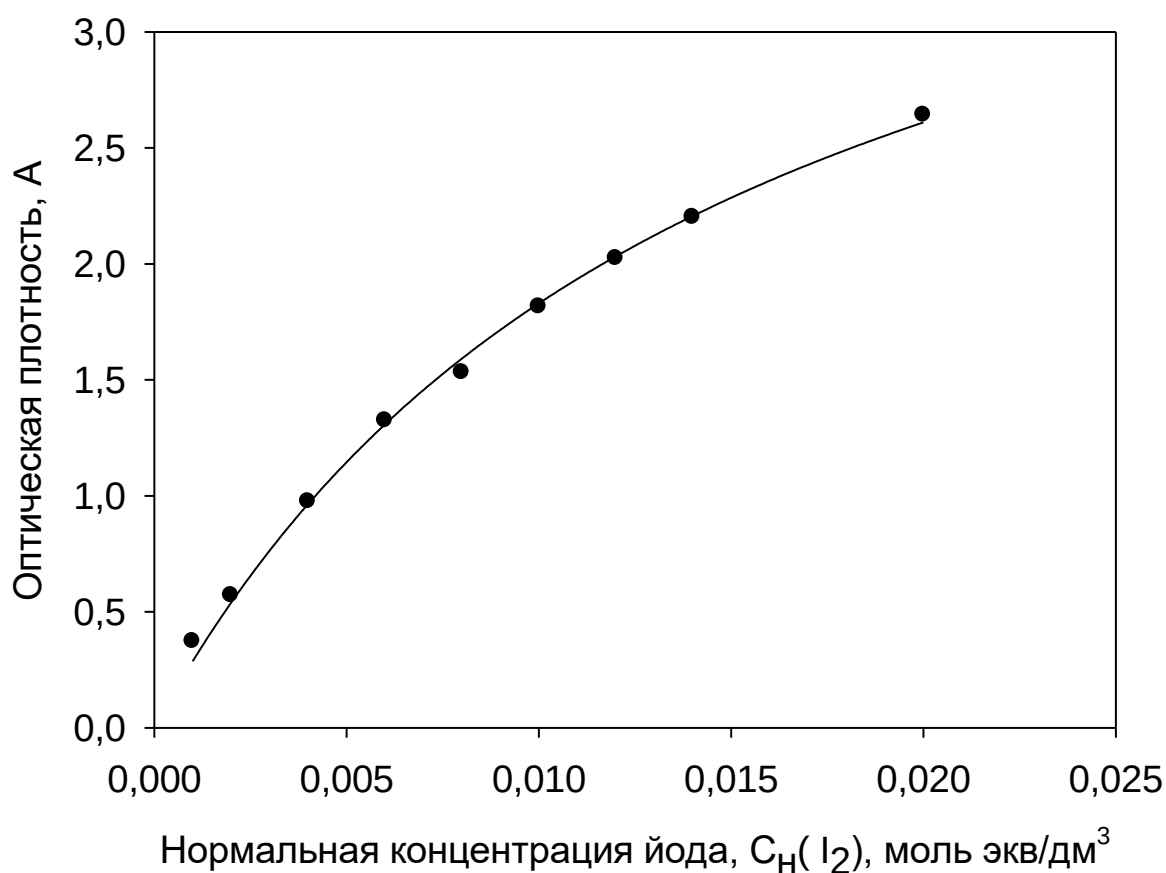
Приложение 1. Градуировочные зависимости для определения концентрации йода

Определение значений оптической плотности растворов йода различных концентраций проведено с использованием фотометра «Эксперт-003» при длине волны $\lambda=470$ нм.

Значения оптической плотности

Нормальной концентрации йода $C_n (I_2)$, моль·экв/дм ³	Оптическая плотность раствора, А
0,001	0,372
0,002	0,570
0,004	0,975
0,006	1,324
0,008	1,531
0,01	1,815
0,012	2,023
0,014	2,201
0,02	2,641

В области концентраций от 0,001 до 0,02 моль·экв/дм³ зависимость оптической плотности от нормальной концентрации йода ($C_n(I_2)$) имеет вид гиперболы.



Уравнение градуировочной зависимости в гиперболическом виде:

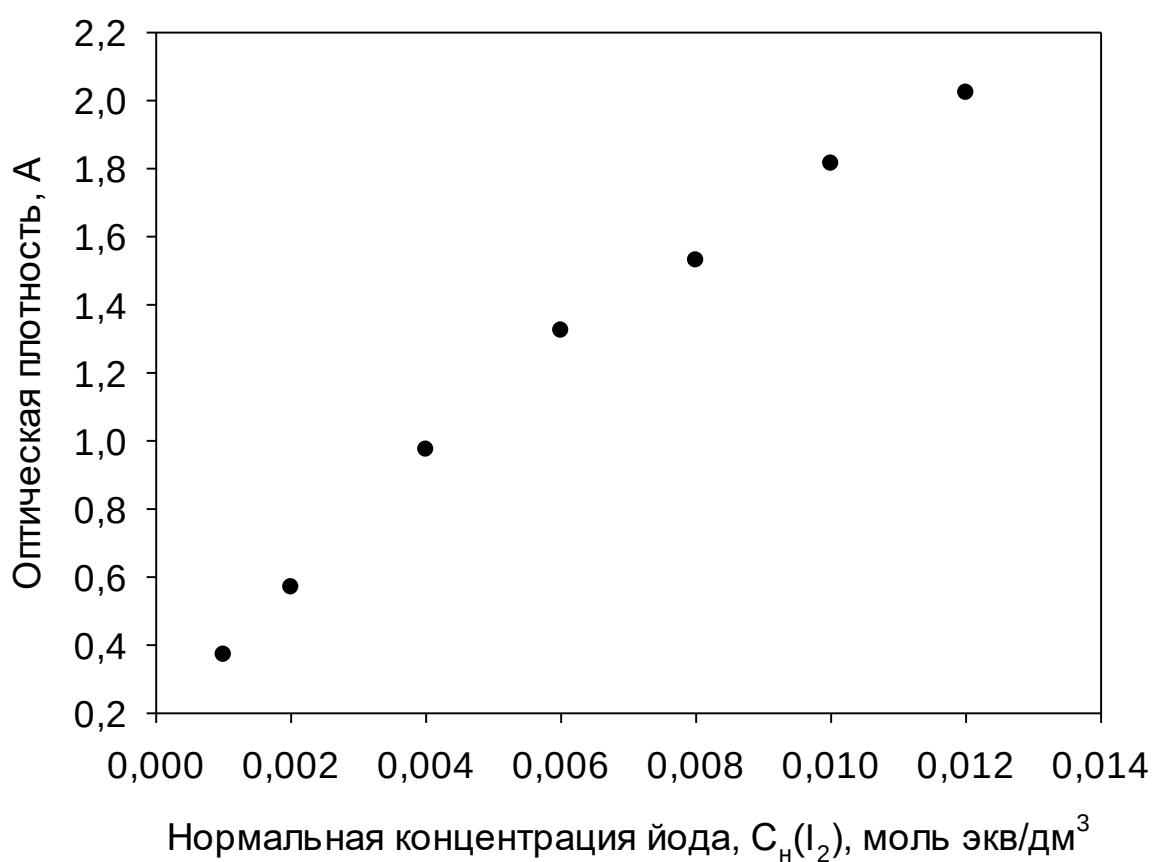
$$A = \frac{4,55 \cdot C_n}{0,0149 + C_n}$$

Коэффициент корреляции $R=0,9985$

Для расчета нормальной концентрации йода в области концентраций от 0,001 до 0,02 моль·экв/дм³ необходимо воспользоваться следующим уравнением:

$$C_{n(I_2)} = \frac{0,0149 \cdot A}{4,55 - A}$$

Для определения низких концентраций йода (0,001-0,012моль·экв/дм³) можно использовать градуировочный график обработанный уравнением прямой.



Уравнение градуировочной зависимости:

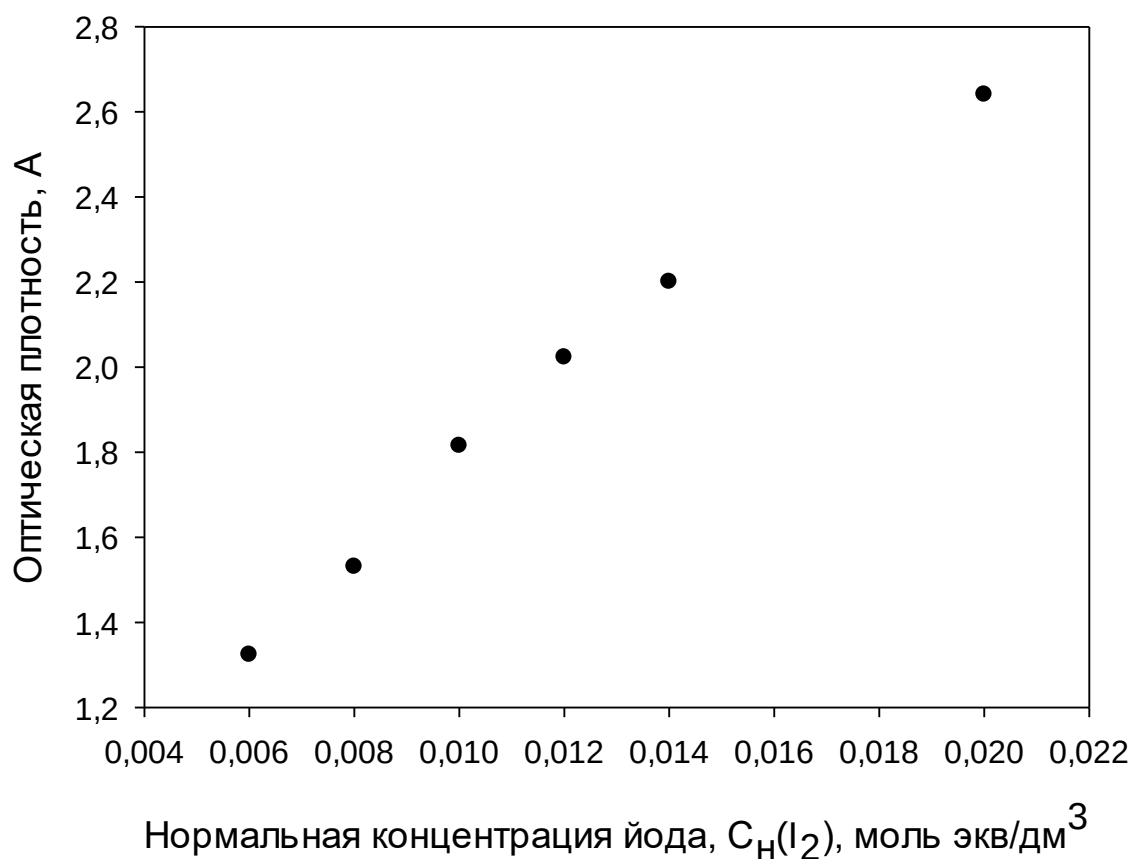
$$A = 160 \cdot C_n + 0,27$$

Коэффициент корреляции $R=0,9936$

Для расчета нормальной концентрации йода в области концентраций от 0,001 до 0,012 моль·экв/дм³ необходимо воспользоваться следующим уравнением:

$$C_{н(I_2)} = \frac{A - 0,27}{160}$$

Для определения высоких концентраций йода (0,006-0,02 моль·экв/дм³) можно использовать градуировочный график обработанный уравнением прямой.



Уравнение градуировочной зависимости:

$$A = 94,7 \cdot C_{н} + 0,82$$

Коэффициент корреляции R=0,9905

Для расчета нормальной концентрации йода в области концентраций от 0,006 до 0,02 моль·эquiv/дм³ необходимо воспользоваться следующим уравнением

$$C_{n(I_2)} = \frac{A - 0,82}{94,7}$$

Приложение 2. Единицы измерения физических величин

Международная система единиц СИ. Основные единицы СИ

Название величины	Единицы измерения	Обозначения
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Температура	градус Кельвина	К
Сила света	кандела	кд
Количество вещества	моль	моль

Производные единицы системы СИ и некоторые внесистемные единицы, которые продолжают использоваться

Название величины	Единицы измерения	Обозначения	Размерность
Объем	кубический метр	м ³	
Объем	кубический дециметр (литр)	л	1 л = 10 ⁻³ м ³ = 1 дм ³
Сила	Ньютон	Н	
Давление	Паскаль	Па	м кг с ⁻²
Давление	мм.рт.ст.	мм.рт.ст.	
Энергия	Джоуль	Дж	м кг с ⁻²
Энергия	калория	кал	
Электрический заряд	Кулон	Кл	А с
Электрический потенциал	Вольт	В	Дж А ⁻¹ с ⁻¹
Электрическое сопротивление	Ом	Ом	В А ⁻¹
Длина	Ангстрем	А°	1 А° = 10 ⁻¹⁰ м

Десятичные приставки к названиям единиц

<i>Приставка</i>	<i>Обозначение</i>	<i>Множитель</i>
Тера	Т	10^{12}
Гига	Г	10^9
Мега	М	10^6
кило	к	10^3
гекто	г	10^2
дека	да	10
деци	д	10^{-1}
санти	с	10^{-2}
милли	м	10^{-3}
микро	мк	10^{-6}
нано	н	10^{-9}
пико	п	10^{-12}
фемто	ф	10^{-15}
атто	а	10^{-18}

Приложение 3. Физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение
Скорость света в вакууме	c	$2,997925 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$ $2,997925 \cdot 10 \text{ см с}^{-1}$
Число Авогадро	N_A	$6,0225 \cdot 10^{23} \text{ частиц/моль}$
Постоянная Планка	h	$6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$ $6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг с}$
Постоянная Ридберга	R_∞	10973731 м^{-1} $109737,31 \text{ см}^{-1}$
Газовая постоянная	R	$8,3143 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ $1,9872 \text{ кал К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	$9,648456 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$
Постоянная Больцмана	k	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Атомная единица массы	а.е.м.	$1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	e	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ $4,80298 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ $9,1096 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ $0,00055 \text{ а.е.м.}$
Радиус электрона		$2,8177 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ $2,8177 \cdot 10^{-13} \text{ см}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ $1,007277 \text{ а.е.м.}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ г}$

Приложение 4. Фазовые равновесия

Давление насыщенного пара воды при различной температуре

<i>t, °C</i>	<i>P, Па</i>	<i>P, мм.рт.ст.</i>
0,0	610,8	4,581
5,0	871,8	6,539
10,0	1227,1	9,204
15,0	1704,1	12,782
20,0	2336,8	17,527
25,0	3166,3	23,75
30,0	4241,7	31,82
35,0	5621,7	42,17
40,0	7374,9	55,32
50,0	12335	92,52
55,0	15740	118,06
60,0	19919	149,40
65,0	25008	187,58
70,0	31161	233,73
75,0	38548	289,13
80,0	47359	355,22
85,0	57803	433,56
90,0	70108	525,85
95,0	84525	633,99
100,0	101325	760,0
100,0	101,32	1,00
110,0	143,26	1,41
120,0	198,54	1,96
130,0	270,12	2,67
140,0	361,36	3,57
150,0	475,97	4,70
160,0	618,04	6,10
170,0	792,02	7,82
180,0	1002,7	9,90
190,0	1255,2	12,39
200,0	1555,1	15,35

Окончание таблицы

<i>t, °C</i>	<i>P, кПа</i>	<i>P, атм</i>
220,0	2320,1	22,90
240,0	3348,0	33,04
260,0	4694,0	46,33
280,0	6419,1	63,35
300,0	8591,7	84,79
320,0	11290	111,4
340,0	14608	144,2
360,0	18674	184,3
370,0	21053	207,8

Давление насыщенного пара ртути в интервале температур(- 40 - 300)°C

<i>t, °C</i>	<i>P, кПа</i>	<i>P10⁵, мм.рт.ст.</i>
- 40	0,239	0,179
- 30	0,893	0,670
- 20	2,933	2,200
- 10	8,976	6,734
0	25,31	18,98
10	66,28	49,71
20	162,66	122,0
30	373,46	280,1
40	815,71	611,8
50	1696,0	1272,0
60	3367,9	2526,0
70	6430,5	4823,0
80	0,0119	0,0887
90	0,0231	0,158
100	0,0383	0,271
140	0,2449	1,821
180	1,159	8,678
200	2,283	17,12
250	9,882	74,12
300	32,87	246,55

**Давление насыщенного пара металлов
в интервале температур (400 ÷ 2000) К**

<i>Металл</i>	<i>Давление (Па) при температуре (К)</i>					
	400	500	600	800	1000	1200
Li	-	$7,85 \cdot 10^{-7}$	$4,19 \cdot 10^{-4}$	0,9856	95,59	1955
Na	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$8,74 \cdot 10^{-2}$	4,524	880,7	17730	-
K	$1,56 \cdot 10^{-2}$	2,74	82,5	5465	64900	-
Mg	-	$4,23 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	21,06	1427	19730
Ca	-	$3,04 \cdot 10^{-8}$	$3,32 \cdot 10^{-5}$	0,185	18,4	771,9
Zn	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	0,623	320	11410	-
Cd	$2,48 \cdot 10^{-4}$	0,2013	16,53	2933	62130	-
	800	1000	1200	1500	1800	2000
Ag	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$7,48 \cdot 10^{-4}$	0,164	34,5	1140	6506
Si	-	$5,63 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	0,227	27,73	249,3
Ge	-	$2,72 \cdot 10^{-8}$	$5,61 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-2}$	6,39	63,2
Sn	-	$6,67 \cdot 10^{-6}$	$2,6010^{-3}$	0,952	48,66	345,3
Pb	$5,43 \cdot 10^{-3}$	1,48	59,6	2347	26130	86390
Mn	$4,79 \cdot 10^{-7}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	0,481	100,7	2453	11810
Fe	-	-	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$	6,13	70,4
Ni	-	$1,2510^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	7,43	585,3	4520

Приложение 5. Диаграммы плавкости

Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с эвтектикой.

Образование эвтектик (от греческого «легко плавящийся») наблюдается, как правило, в том случае, когда компоненты А и В имеют разные типы кристаллических решеток и различные размеры радиусов частиц решетки, или при наличии одинакового типа решетки, но резко различных радиусов частиц (разница радиусов 10 %).

Например, соединения LiCl-KCl образуют эвтектическую смесь, так как, несмотря на химическое сходство этих соединений, разница радиусов ионов Li^+ и K^+ составляет 45 %.

Двухкомпонентная диаграмма с эвтектикой приведена на рисунке 1, а. Температуры плавления чистых компонентов А и В отмечены точками T_A и T_B .

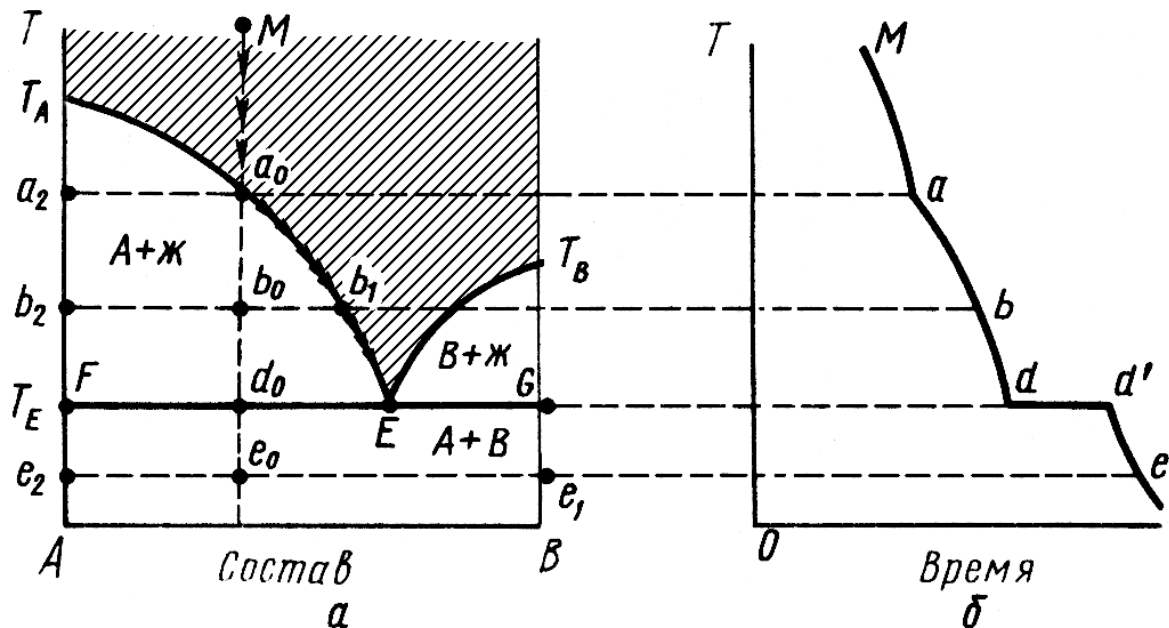


Рисунок 1. Двухкомпонентная диаграмма с эвтектикой

Кривые $T_A E$ и $T_B E$ называются *линиями ликвидуса*: каждая точка этих линий показывает состав расплава, находящегося в равновесии с

твёрдой фазой (кристаллами А или кристаллами В). Выше линии ликвидуса система находится в жидком состоянии. Ниже линии ликвидуса начинается кристаллизация.

Точка E пересечения кривых T_AE и T_BE показывает температуру и состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами А и кристаллами В. Точка E называется эвтектической точкой. Расплав, соответствующий точке E , называется эвтектическим расплавом, температура T_E — эвтектической температурой.

Механическая смесь кристаллов А и В, которые одновременно выпадают при температуре T_E , называется твёрдой эвтектикой.

Каждая точка прямой FG показывает состав системы, состоящей из расплава состава точки E и двух твёрдых фаз из кристаллов А и кристаллов В³, находящихся в равновесии. Линия называется *эвтектической прямой* или *линией солидуса*. Ниже этой линии жидкая фаза отсутствует.

Линиями ликвидуса T_AE , T_BE и линией солидуса FG диаграмма делится на четыре участка. Поле выше линии ликвидуса T_AET_B сплошное (заштрихованное поле) — область существования только жидкой фазы. Остальные три поля «вырожденные»: — T_AFE — расплав + кристаллы А; T_BGE — расплав + кристаллы В; $AFGB$ — смесь кристаллов А и В.

В таблице 1 приведено описание состояния системы при охлаждении расплава состава, заданного фигуративной точкой M . Соответствующая кривая охлаждения приведена на рисунке 1б.

Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до полной кристаллизации расплава, называется *путем кристаллизации* (кривая Ma_0b_1E на рисунке 1).

Таблица 1. Изменение состояния системы в результате охлаждения
расплава т. M

Точка на диаграмме	Что происходит	Φ	C
M	Охлаждение жидкой фазы	1	2
a_0	Появляются первые кристаллы компонента А	2	1
b_0	Продолжают выпадать кристаллы компонента А	2	1
d_0	Кристаллизуются одновременно компонент А и компонент В	3	0
e_0	Продолжается охлаждение двух твердых фаз	2	1

Отметим некоторые особенности процесса охлаждения.

Кривая охлаждения в интервале температур между точками a и d изменяется не линейно, так как при кристаллизации выделяется теплота, которая замедляет охлаждение.

Кристаллы А или В, которые выпадают при температурах, далеких от температуры эвтектики, крупные.

Соотношение масс кристаллов А и В в выпадающей твердой эвтектике такое же, как и массовое содержание веществ А и В в расплаве эвтектического состава.

Кристаллы А и В выпадают при температуре эвтектики одновременно и у них нет условий для роста, поэтому твердая эвтектика имеет мелкокристаллическую структуру

Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы в которых образуется химическое соединение плавящиеся без разложения

Пример: Mg_2S

Если компонента А и В могут образовать химическое соединение (на рисунке 2 — просто АВ), плавящееся без разложения, т. е. конгруэнтно, то на диаграмме состояния кривая ликвидуса образует максимум в точке С. В этой точке состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы.

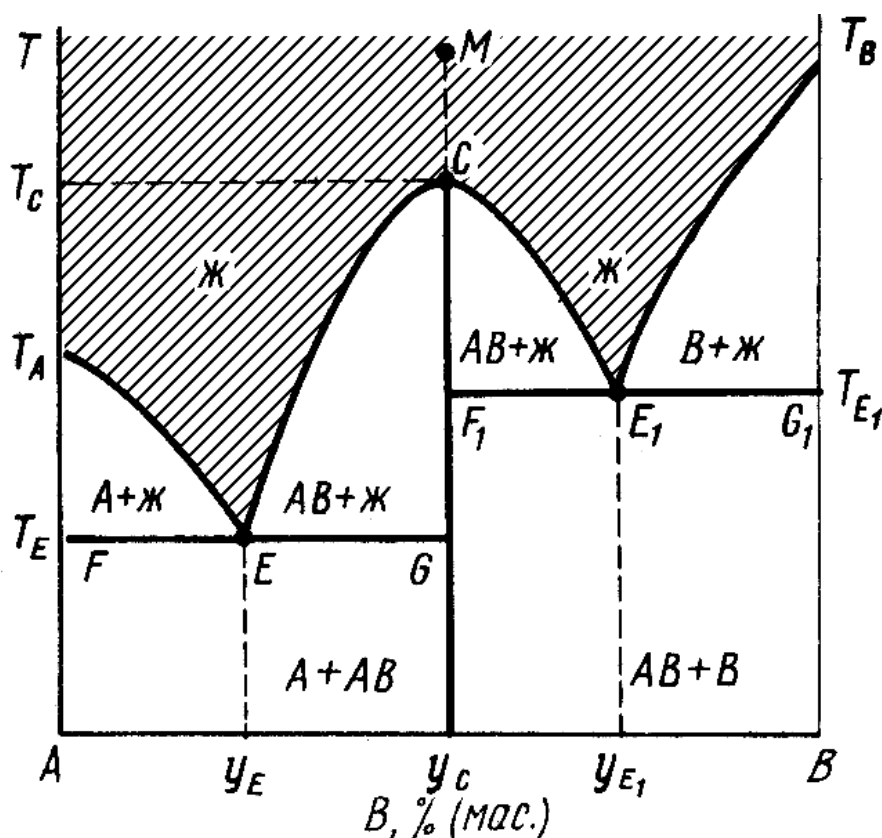


Рисунок 2. Диаграмма состояния системы с химическим
соединением, плавящимся конгруэнтно

Твердое химическое соединение постоянного состава — это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы компонента правильно чередуются.

Фазовый состав полей диаграммы указан на рисунке 2. Как видно из рисунка, диаграмма представляет как бы две диаграммы с простой эвтектикой: А– АВ и В–АВ. К этим диаграммам применимо все, что сказано относительно системы с эвтектикой.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M (таблица 2) и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося химического соединения АВ. При этом составе число независимых компонентов системы равно 1, так как система может быть образована из одного химического соединения АВ.

Таблица 2. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т. M

Точка на диаграмме	Что происходит	Φ	C
M	Охлаждение жидкой фазы, химического соединения АВ	1	1
C	Выпадают кристаллы соединения АВ	2	0
F_1	Охлаждается твердая фаза химического соединения АВ	1	1

Пример: $\text{NaCl}-\text{BeCl}_2$ $\text{Na}_2[\text{BeCl}_4]$

Рисунок 3. Диаграмма состояния системы с инконгруэнтно
плавящимся химическим соединением

160

Точка C называется перитектикой (или переходной), температура T_C — *перитектической температурой* и расплав — *перитектическим расплавом*, состав которого постоянен (точка C).

В перитектической точке, так же как и вэвтектической, в равновесии находятся три фазы (кр. АВ, кр. В и расплав). Однако процессы при охлаждении такой системы существенно различаются: при эвтектической температуре одновременно выпадают две твердые фазы, а при температуре перитектики — одна твердая фаза образуется (кр. АВ), а другая (ранее выпавшая) растворяется.

Процесс охлаждения в точке b_0 заканчивается полным растворением ранее выпавших кристаллов В.

Фактически т. b_2 не лежит на вертикальной линии, соответствующей чистому компоненту В, т. е. в равновесии с расплавом находятся химическое соединение АВ и твердый раствор, но концентрация второго компонента в растворе настолько мала, что ей пренебрегают и говорят о чистом компоненте В. Это же замечание касается тт. F и G .

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой M (табл. 3). Кривая охлаждения приведена на рисунке 3б.

Таблица 3. Изменение состояния системы в результате охлаждения расплава т. M

Точка на диаграмме	Что происходит	Φ	C
M	Охлаждение жидкой фазы	1	2
a_0	Появляются первые кристаллы компонента В	2	1
g_0	Продолжают выпадать кристаллы В	2	1
b_0	Кристаллизуется химическое соединение АВ, состав которого соответствует y_2 (точка D) растворяются кристаллы В	3	0
f_0	Продолжает кристаллизоваться химическое соедине- ние АВ	2	1

d_0	Кристаллизуются химическое соединение АВ, состав которого соответствует y_2 (точка D), и компонент А	3	0
e_0	Продолжается охлаждение двух твердых фаз А и АВ	2	1

Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы с твердыми растворами

Твердыми растворами называют гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов, находящиеся в твердом состоянии. Различают твердые растворы трех типов: внедрения, замещения и вычитания. В твердых растворах внедрения частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Растворы внедрения получаются, например, при растворении в металлах неметаллов — бора, углерода, водорода, азота.

В твердых растворах замещения частицы (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента. Твердые растворы замещения образуют системы с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге, например, Cu–Au.

Твердые растворы вычитания связаны с дефектами структуры, в которой имеются вакантные (незанятые) места

Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов А и В в жидком и твердом состояниях представлена на рисунке 4а. Фазовый состав полей указан на диаграмме.

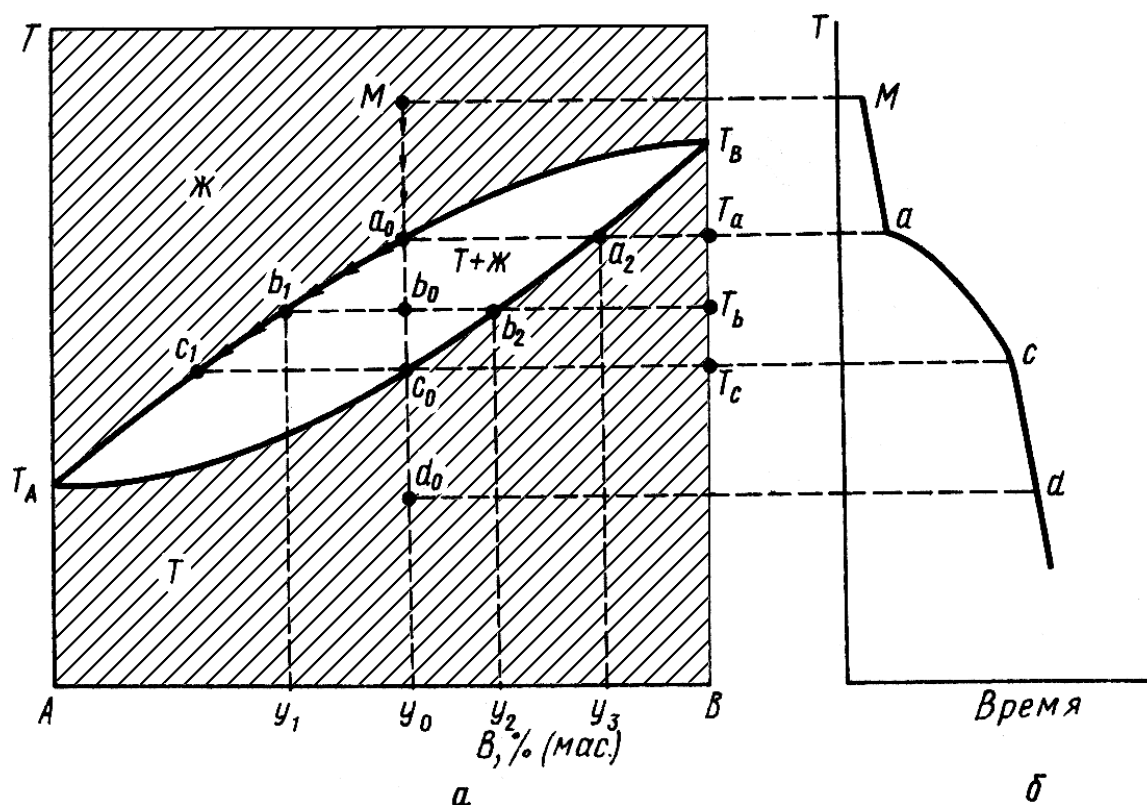


Рисунок 4. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Ниже линии солидуса $T_{Ac_0}T_B$ находится область существования твердых растворов; выше линии ликвидуса $T_Aa_0T_B$ расположена область жидких растворов; между линиями солидуса и ликвидуса находится область равновесного сосуществования жидких и твердых растворов. Число компонентов системы равно двум, но твердый раствор, состоящий из двух компонентов, образует в твердом виде гомогенную однофазную систему.

На рисунке 4а показан путь кристаллизации линией $Ma_0b_1c_1$. Так как на пути кристаллизации нет точек, в которых в равновесии находились бы три фазы и число степеней свободы было бы равно нулю, то на кривой охлаждения (рисунок 4б) нет горизонтальных участков.

Изменения в системе в процессе охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой M , описаны в таблице 4.

Таблица 4. Изменение состояния системы в результате охлаждения
расплава т. M

Точка на диаграмме	Что происходит	Φ	C
M	Охлаждение жидкой фазы	1	2
a_0	Начинается кристаллизация твердого раствора состава y_3 из расплава состава y_0	2	1
b_0	Продолжается кристаллизация твердого раствора состава y_2 из расплава состава y_1	2	1
c_0	Исчезает последняя капля жидкости. Состав твердого раствора равен составу первоначального расплава y_0	2	1
d_0	Продолжается охлаждение твердого раствора	1	2

На рисунке 5а и б представлен другой тип диаграммы состояния с неограниченной растворимостью в твердом состоянии. В экстремальной точке составы жидкого и твердого растворов совпадают.

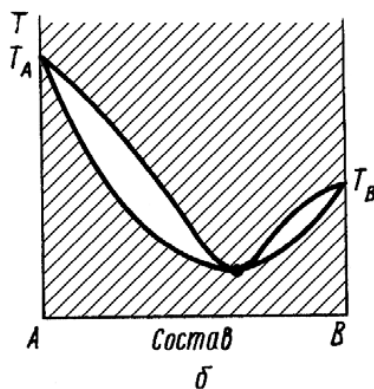
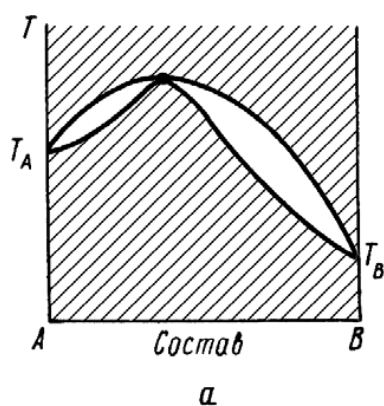


Рисунок 5. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и точками максимума (а) и минимума (б)

Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Системы с двумя твердыми растворами, устойчивыми при всех температурах, можно описать диаграммами состояния 1-го типа (рисунок 6а).

Кривые T_AE и T_BE (линии ликвидуса) изображают состав расплавов, которые находятся в равновесии с твердыми растворами. Кривые T_{AD} и T_{BC} (линии солидуса) указывают состав твердых растворов, которые находятся в равновесии с соответствующими расплавами.

Площадь T_aDF соответствует твердому раствору α и площадь T_bCG — твердому раствору β . Кривые DF и CG указывают составы двух равновесных твердых растворов. Точки G и F реально не существуют на диаграмме. Они служат для указания условной температуры ниже которой можно пренебречь взаимной растворимостью компонентов. Таким образом кривые DF и CG реально продолжаютсся ниже точек F и G асимптотически приближаясь к вертикальным линиям, соответствующим чистым компонентам A и B .

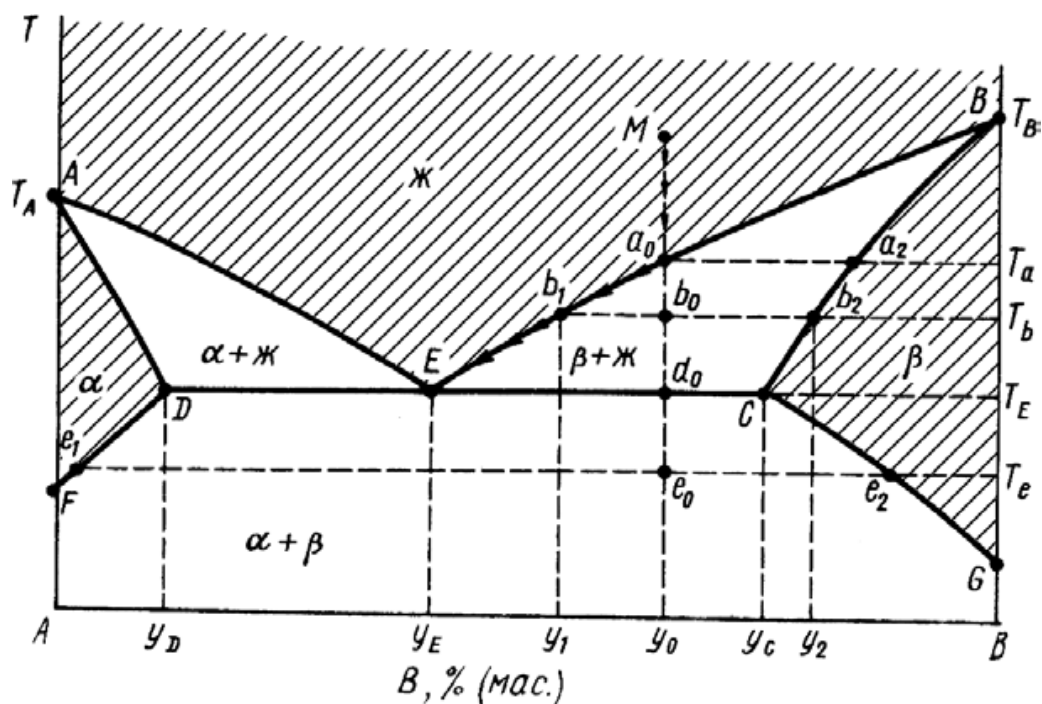


Рисунок 6. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (1-й тип)

Различают диаграммы с твердыми растворами, образующими эвтектическую смесь (рисунок 6), и системы состояния второго типа, когда один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры (рисунок 7), т. е. система с твердыми растворами, образующими перитектическую смесь.

Рассмотрим фазовую диаграмму для твердых растворов, когда компоненты ограниченно растворимы друг в друге, и когда твердые растворы образуют эвтектическую смесь (рисунок 6). Фазовый состав полей указан на рисунке 6.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой M (таблица 5).

Таблица 5. Изменение состояния системы в результате охлаждения
расплава т. M

Точка на диаграмме	Что происходит	Φ	C
M	Охлаждение жидкой фазы.	1	2
a_0	Начинается кристаллизация твердого раствора из расплава состава y_0 .	1	2
b_0	Продолжается кристаллизация твердого раствора β состава y_2 из расплава состава y_1	2	1
d_0	Кристаллизуются твердый раствор α (состава точки D) и твердый раствор β (состава точки C). Состав расплава остается постоянным y_E	3	0
e_0	Продолжается охлаждение смеси кристаллов твердых растворов α и β	2	1

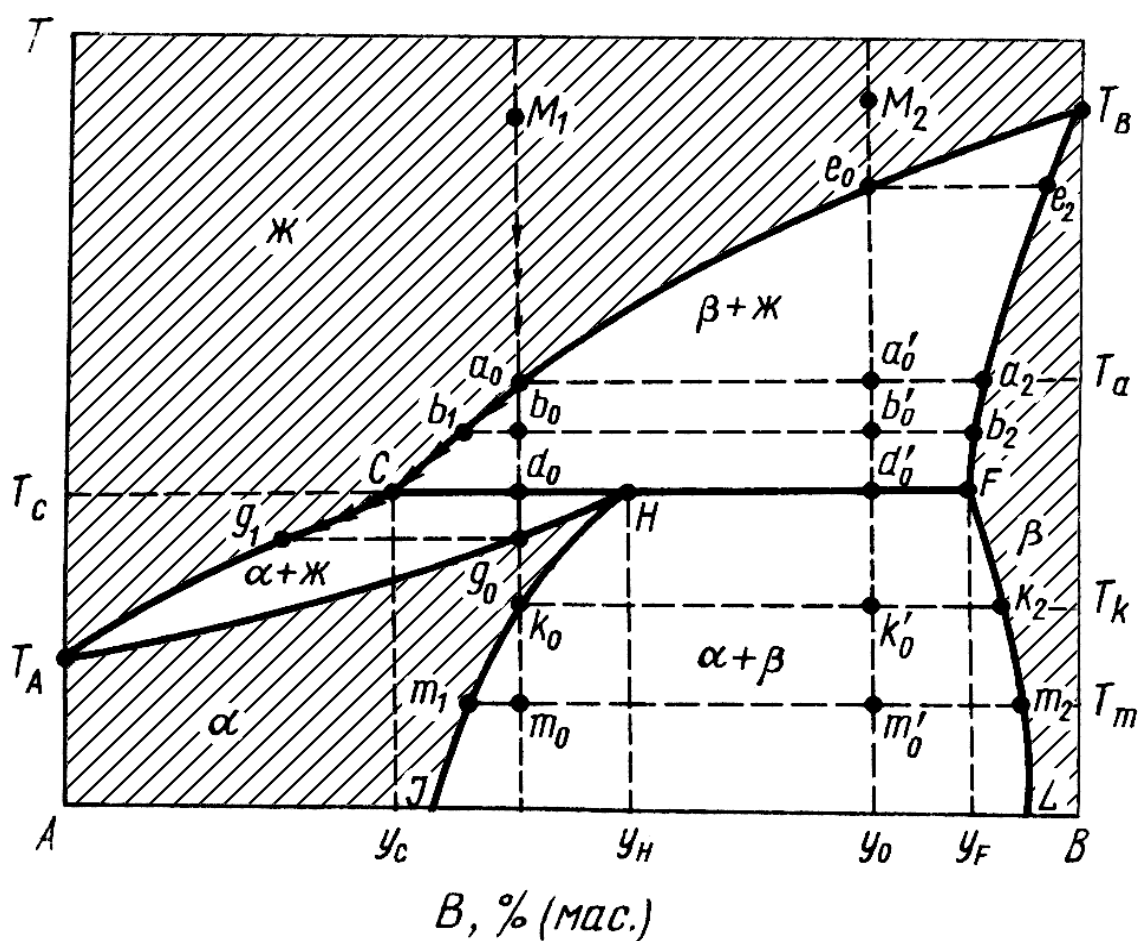


Рисунок 7. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (2-й тип)

Пример системы состояния второго типа, когда один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры, представлен на рисунке 7. Фазовый состав полей указан на диаграмме (рисунок 7).

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой M_1 (таблица 6).

Число степеней свободы в трехфазной системе равно нулю ($\Phi = 3, C = 0$) при температуре T_C , и составы трех фаз y_C, y_H и y_F должны оставаться постоянными (точки C, H, F). Для поддержания постоянного состава y_C расплава в процессе кристаллизации твердого раствора α (состав y_H) ранее выпавшие кристаллы твердого раствора β должны растворяться. Прямая CF — *перитектическая прямая*; температура T_C — *перитектическая температура*.

В точке d_0 весь твердый раствор β перейдет в твердый раствор α . Далее от точки d_0 до точки g_0 следует охлаждение расплава и твердого раствора α ($\Phi = 2; C = 1$). Далее от точки g_0 до точки k_0 происходит охлаждение единственного твердого раствора α ($\Phi = 1, C = 2$). Ниже точки k_0 (температура T_k) твердый раствор α распадается на два твердых раствора. Любая фигуративная точка в области $JHFL$ характеризует сосуществование двух равновесных твердых растворов. Например, точка m_0 (или точка m'_0) при температуре T_m отвечает системе, состоящей из твердого раствора α (точка m_1) и твердого раствора β (точка m_2). С понижением температуры состав двух равновесных твердых растворов меняется в соответствии с кривыми HJ и FL .

Таблица 6. Изменение состояния системы в результате охлаждения
расплава т. M_1

Точка на диаграмме	Что происходит	Φ	C
M_1	Охлаждение жидкой фазы	1	2
a_0	Начинается кристаллизация твердого раствора β (состав определяется точкой a_2) (состав расплава определяется ординатой точки a_0)	2	1
b_0	Продолжается кристаллизация твердого раствора β (состав определяется точкой b_2) из расплава (состав расплава определяется ординатой точки b_1)	2	1
d_0	Одновременно кристаллизуются твердый раствор α (состава точки H) и твердый раствор β (состава точки F). Состав расплава остается постоянным y_C (точка C)	3	0
g_0	Заканчивается кристаллизация твердого раствора α (состав определяется точкой g_0) из расплава (состав расплава определяется точкой g_1)	2	1
k_0	Происходит выпадение твердого раствора β (состав определяется точкой k_2) из твердый раствор α (состав определяется точкой g_0)	2	1

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, характеризуемого фигуративной точкой M_2 (таблица 7).

Таблица 7. Изменение состояния системы в результате охлаждения
расплава т. M_2

Точка на диаграмме	Что происходит	Φ	C
M_2	Охлаждение жидкой фазы	1	2
e_0	Начинается кристаллизация твердого раствора β (состав определяется точкой e_2) из расплава состава y_0 .	2	1
a'_0	Продолжается кристаллизация твердого раствора β (состав определяется точкой a_2) из расплава (состав расплава определяется точкой a_0)	2	1
b'_0	Продолжается кристаллизация твердого раствора β (состав определяется точкой b_2) из расплава (состав расплава определяется точкой b_1)	2	1
d'_0	Одновременно кристаллизуются твердый раствор α (состава y_H) и твердый раствор β (состава y_F). Состав расплава остается постоянным y_C (точка C)	3	0
k'_0	Продолжается охлаждение двух твердых растворов	2	1

В точке d'_0 весь расплав закристаллизуется. Далее от точки d'_0 до точки t'_0 следует охлаждение двух твердых растворов ($\Phi = 2$; $C = 1$).

***Приложение 6. Эбулиоскопические E и криоскопические K
постоянные некоторых растворителей***

<i>Растворитель</i>	<i>$E, K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$</i>	<i>$K, K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$</i>
Вода	0,52	1,86
Бензол	2,57	5,10
Анилин	3,69	5,87
Этанол	1,16	-
Ацетон	1,50	2,40
Хлороформ	3,89	4,90
Диэтиловый эфир	2,02	1,73

Приложение 7. Стандартные температуры фазовых переходов и их теплоты испарения и плавления

<i>Вещество</i>	<i>T_{кип}, К</i>	<i>ΔH_{исп}, кДж/моль</i>
HCl	188,1	16,2
HF	292,7	32,6
HBr	206,4	17,6
HI	237,8	19,8
H ₂ S	212,8	18,7
H ₂ Se	231,7	19,9
H ₂ Te	271,0	23,4
NH ₃	239,8	23,4
PH ₃	185,7	14,7
AsH ₃	210,7	16,7
SbH ₃	255,0	21,1
H ₂ O	373,2	41,1
CCl ₄	349,8	30,0
HCOOH	373,6	36,2
CH ₃ OH	337,7	50,8
CCl ₃ OH	334,3	54,4
C ₂ H ₅ OH	351,7	38,6
CH ₃ COOH	391,0	78,9
CH ₂ ClCOOH	463,0	56,5
CHCl ₂ COOH	467,2	55,4
C ₆ H ₆	353,2	30,8
C ₆ H ₅ Cl	405,0	42,8
C ₆ H ₅ I	462,0	46,8
C ₆ H ₅ Br	429,0	42,7
C ₆ H ₅ NO ₂	483,6	53,3
C ₆ H ₅ OH	351,4	25,8
HCl	159,0	1,99
NH ₃	195,5	5,65
H ₂ O	273,2	6,01
CCl ₄	250,2	2,51
C ₂ H ₅ OH	156,2	5,02
C ₆ H ₆	278,6	9,83
C ₇ H ₈	178,2	6,53

Приложение 8. Теплота сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Конечные продукты сгорания: CO₂ (г.), H₂O (ж.), SO₂(г.), N₂ (г.).

Вещество	$-\Delta H_{сгор, 298}^0$, кДж/моль
Углеводороды	
CH ₄ (г.) метан	890,31
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	1299,63
C ₂ H ₄ (г.) этилен	1410,97
C ₂ H ₆ (г.) этан	1559,88
C ₃ H ₈ (г.) пропан	2220,00
C ₄ H ₁₀ (г.) бутан	2877,13
C ₄ H ₁₀ (г.) изобутан	2868,76
C ₅ H ₁₂ (г.) пентан	3536,15
C ₅ H ₁₂ (ж.) пентан	3509,20
C ₆ H ₆ (ж.) бензол	3267,58
C ₆ H ₆ (г.) бензол	3301,51
C ₆ H ₁₂ (ж.) циклогексан	3919,91
C ₆ H ₁₂ (г.) циклогексан	3953,00
C ₆ H ₁₄ (ж.) гексан	4163,05
C ₆ H ₁₄ (г.) гексан	4194,75
C ₇ H ₈ (ж.) толуол	3910,28
C ₇ H ₈ (г.) толуол	3947,94
C ₈ H ₁₀ (ж.) м-ксилол	4551,81
C ₈ H ₁₀ (ж.) п-ксилол	4552,80
C ₈ H ₁₀ (ж.) о-ксилол	4552,80
C ₈ H ₁₈ (ж.) октан	5470,58
C ₁₀ H ₈ (кр.) нафталин	5156,78

Теплоты сгорания галогенпроизводных

<i>Вещество</i>	<i>$-\Delta H^0_{\text{сгор}, 298,}$ кДж/моль</i>	<i>Конечные продукты сгорания</i>
<i>Галогенсодержащие соединения</i>		
CCl ₄ (ж.)тетрахлорметан	260,65	CO ₂ (г.) и Cl ₂ (г.)
CHCl ₃ (ж.) трихлорметан	428,06	CO ₂ (г.), Cl ₂ (г.), HCl (раствор)
CH ₃ Cl(ж.)хлорметан	759,94	CO ₂ (г.), H ₂ O (ж.), HCl (раствор)
C ₆ H ₅ Cl(ж.)хлорбензол	3110,30	CO ₂ (г.), H ₂ O (ж.), HCl (раствор)

Теплоты сгорания

<i>Вещество</i>	<i>$-\Delta H^0_{\text{сгор}, 298,}$ кДж/моль</i>
<i>Азотсодержащие соединения</i>	
CH ₃ O ₂ N(ж.)нитрометан	708,77
CH ₄ ON ₂ (кр.)карбамид	632,20
CH ₅ N(г.)метиламин	1085,08
C ₂ H ₇ N(г.)диметиламин	1768,59
C ₃ H ₅ O ₉ N ₃ (ж.)нитроглицерин	1541,40
C ₃ H ₉ N(г.)триметиламин	2442,92
C ₅ H ₅ N(ж.)пиридин	2755,16
C ₆ H ₅ O ₂ N(ж.)нитробензол	3091,2
C ₆ H ₅ O ₂ N(кр.)п-нитробензол	2884,00
C ₆ H ₇ N(ж.)анилин	3396,2

<i>Вещество</i>	<i>$-\Delta H_{\text{сгор}, 298}^0$, кДж/моль</i>
<i>Серосодержащие соединения</i>	
CS ₂ (ж.) сероуглерод	1075,29
H ₂ S (г.) сероводород	578,98
<i>Кислородсодержащие соединения</i>	
CO(г.) оксид углерода	282,92
CH ₂ O (г.)формальдегид	561,07
CH ₄ O (ж.)метанол	726,60
CH ₂ O ₂ (ж.) муравьиная кислота	254,58
C ₂ H ₄ O (г.)ацетальдегид	1193,07
C ₂ H ₄ O ₂ (ж.)уксусная кислота	874,58
C ₂ H ₆ O (ж.)этанол	1370,68
C ₃ H ₆ O (ж.)ацетон	1785,73
C ₃ H ₈ O ₃ (ж.)глицерин	1661,05
C ₄ H ₈ O ₂ (ж.)этилацетат	2246,39
C ₄ H ₁₀ O (ж.)бутанол	2671,90
C ₄ H ₁₀ O(ж.)диэтиловый эфир	2726,71
C ₅ H ₁₂ O(ж.)амиловый спирт	3320,84
C ₆ H ₆ O (кр.)фенол	3063,52
C ₆ H ₁₂ O ₆ (кр.)α-глюкоза	2802,04
C ₇ H ₆ O ₂ (кр.)бензойная кислота	3226,70
C ₃ H ₈ O(ж.) 1-пропанол	2010,41
C ₃ H ₈ O (ж.) 2-пропанол	1986,56
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр.)сахароза	5646,73
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (кр.)стеариновая кислота	11274,6

Приложение 9. Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов в водных растворах

$\Delta H^0_{f,298}$ [кДж/моль] – изменение стандартной энтальпий (теплоты образования) при образовании (индекс *f*–formation) данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К,.

S^0_{298} [Дж/моль·К] - стандартные значения энтропии веществ при 298 К,

$\Delta G^0_{f,298}$ [кДж/моль] - изменение стандартной энергии Гиббса при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К,.

$C^0_{p,298}$ [Дж/моль·К] стандартные значения изобарной теплоемкости веществ при 298 К,

Теплоемкость при температуре T в указанном в таблице температурном интервале выражается уравнениями:

$$C^o_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{или}$$

$$C^o_p = a + bT + cT^{-2}$$

Свойства ионов в растворах даны при $a = 1$ по отношению к H^+ , соответствующие характеристики которого приняты равным нулю.

Вещество	$\Delta H^0_{f,298}$	S^o_{298}	$\Delta G^0_{f,298}$	$C^0_{p, 298}$	Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Простые вещества								
Br ₂ (г.)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298-1600
С (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298-2500
Cl ₂ (г.)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298-3000
F ₂ (г.)	0	202,67	0	31,33	34,56	2,51	-3,51	298-2000
Fe-□	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	-	298-700
H (г.)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	-	-	до 20000
H ₂ (г.)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298-3000
I ₂ (г.)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71	298-3000
N ₂ (г.)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	-	298-2500
O ₂ (г.)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
S ₂ (г.)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298-2000
Zn ₂ (кр.)	0	41,63	0	25,44	22,38	10,04	-	273-690

Продолжение таблицы – неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
AgBr (кр)	-100,42	107,11	-97,02	53,3	33,18	64,43	-	298-700
AgCl (кр)	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,3	298-725
AgI-α	-61,92	115,48	-66,35	54,43	24,35	100,83	-	298-420
AgNO ₃ -α	-124,52	140,92	-33,6	93,05	36,65	189,12	-	298-433
Ag ₂ O (кр)	-30,54	121,75	-10,9	65,86	55,48	29,46	-	298-500
Ag ₂ S-α	-31,8	143,51	-39,7	76,53	64,6	39,96	-	298-449
Ag ₂ SO ₄ (кр)	-715,88	200	-618,36	131,38	96,65	116,73	-	298-597
AlBr ₃ (кр)	-513,38	180,25	-490,6	100,5	49,95	169,58	-	298-370
AlCl ₃ (кр)	-704,17	109,29	-628,58	91	77,12	47,83	-	273-453
AlF ₃ -α	-1510,42	66,48	-1431,15	75,1	72,26	45,86	-9,62	298-727
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04	114,55	12,89	-34,31	298-1800
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр)	-3441,8	239,2	-3100,87	259,41	366,31	65,59	-112,4	298-1100
AsCl ₃ (ж)	-305,01	216,31	-259,16	133,47	-	-	-	-
AsCl ₃ (г)	-270,34	328,82	-258,04	75,48	82,09	1	-5,94	298-2000
As ₂ O ₃ (клаудетит)	-653,37	122,72	-577,03	112,21	59,83	175,73	-	298-582
As ₂ O ₃ (арсенолит)	-656,89	108,32	-576,16	95,65	35,02	203,34	-	298-548
As ₂ O ₅ (кр)	-921,32	105,44	-478,69	116,52	-	-	-	-

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
BCl ₃ (г)	-402,96	290,08	-387,98	62,63	70,54	11,97	-10,21	298-1000
BF ₃ (г)	-1136,58	254,01	-1119,93	50,46	52,05	28,03	-8,87	298-1000
B ₂ O ₃ (кр)	-1270,43	53,84	-1191,29	62,76	36,53	106,32	-5,48	298-723
BaCO ₃ (кр)	-1210,85	112,13	-1132,77	85,35	86,9	48,95	-11,97	298-1040
BaCl ₂ (кр)	-859,39	123,64	-811,71	75,31	71,13	13,97	-	298-1195
Ba(NO ₃) ₂ (кр)	-992,07	213,8	-797,23	151,63	125,73	149,37	-16,78	298-868
BaO (кр)	-553,54	70,29	-525,84	46,99	53,3	4,35	-8,28	298-1270
Ba(OH) ₂ (кр)	-943,49	100,83	-855,42	97,91	70,71	91,63	-	298-681
BaSO ₄ (кр)	-1458,88	132,21	-1348,43	102,09	141,42	0	-35,27	298-1300
BeO (кр)	-598,73	14,14	-569,54	25,56	35,35	16,74	-13,26	298-1175
BeSO ₄ (кр)	-1200,81	77,97	-1089,45	85,69	71,78	99,69	-13,78	298-863
Bi ₂ O ₃ (кр)	-570,7	151,46	-490,23	113,8	103,51	33,47	-	298-978
CO (г)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,1	-0,46	298-2500
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
COCl ₂ (г)	-219,5	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
COS (г)	-141,7	231,53	-168,94	41,55	48,12	8,45	-8,2	298-1800
CS ₂ (ж.)	88,7	151,04	64,41	75,65	-	-	-	-
CS ₂ (г)	116,7	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298-1800

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
CaC ₂ -α	-59,83	69,96	-64,85	62,72	68,62	11,88	-8,66	298-720
CaCO ₃ (кальцит)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,9	298-1200
CaCl ₂ (кр)	-795,92	108,37	-749,34	72,59	71,88	12,72	-2,51	298-1055
CaF ₂ -α	-1220,89	68,45	-1168,46	67,03	59,83	30,46	1,97	298-1000
CaHPO ₄ (кр)	-1808,56	111,38	-1675,38	110,04	138,41	55,1	-40,3	298-1000
CaHPO ₄ ·2H ₂ O (кр)	-2397,46	189,45	-2148,6	197,07	-	-	-	-
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (кр)	-3114,57	189,54	-2811,81	-	-	-	-	-
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O(кр)	-3408,29	259,83	-3057	258,82	-	-	-	-
Ca(NO ₃) ₂ (кр)	-938,76	193,3	-743,49	149,33	122,88	153,97	-17,2	298-800
CaO (кр)	-635,09	38,07	-603,46	42,05	49,62	4,52	-6,95	298-1800
Ca(OH) ₂ (кр)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19	298-600
CaS (кр)	-476,98	56,61	-471,93	47,49	42,68	15,9	-	298-1000
CaSO ₄ (ангидрит)	-1436,28	106,69	-1323,9	99,66	70,21	98,74	-	298-1400
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α	-4120,82	235,98	-3884,9	227,82	201,84	166,02	-20,9	298-1373
CdCl ₂ (кр)	-390,79	115,27	-343,24	73,22	61,25	40,17	-	298-841
CdO (кр)	-258,99	54,81	-229,33	43,64	48,24	6,38	-4,9	298-1500
CdS (кр)	-156,9	71,13	-153,16	47,32	53,97	3,77	-	298-1273
CdSO ₄ (кр)	-934,41	123,05	-823,88	99,62	77,32	77,4	-	298-1273

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	$C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
ClO ₂ (г)	104,6	257,02	122,34	41,84	48,28	7,53	-7,74	298-1500
Cl ₂ O (г)	75,73	266,23	93,4	45,44	53,18	3,35	-7,78	298-2000
CoCl ₂ (кр)	-312,54	109,29	-269,69	78,49	60,29	61,09	-	298-1000
CoSO ₄ (кр)	-867,76	113,39	-760,83	103,22	-	-	-	-
CrCl ₃ (кр)	-556,47	123,01	-486,37	91,8	79,5	41,21	-	298-1218
CrO ₃ (кр)	-590,36	73,22	-513,44	69,33	82,55	21,67	-17,49	298-470
Cr ₂ O ₃ (кр)	-1140,56	81,17	-1058,97	104,52	119,37	9,2	-15,65	298-1800
CsCl (кр)	-442,83	101,18	-414,61	52,63	49,79	9,54	-	298-918
CsI (кр)	-336,81	125,52	-331,77	51,88	48,53	11,21	-	298-894
CsOH (кр)	-406,68	77,82	-354,71	-	-	-	-	-
CuCl (кр)	-137,24	87,02	-120,06	48,53	38,27	34,38	-	298-703
CuCl ₂ (кр)	-205,85	108,07	-161,71	71,88	67,44	17,56	-	298-766
CuO (кр)	-162	42,63	-134,26	42,3	43,83	16,77	-5,88	298-1359
CuS (кр)	-53,14	66,53	-53,58	47,82	44,35	11,05	-	298-1273
CuSO ₄ (кр)	-770,9	109,2	-661,79	98,87	78,53	71,69	-	298-900
Cu ₂ O (кр)	-173,18	92,93	-150,56	63,64	56,57	29,29	-	298-1500
Cu ₂ S (кр)	-79,5	120,92	-86,27	76,32	39,25	130,54	-	298-376

a

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
D ₂ O (ж)	-294,6	75,9	-243,47	84,31	-	-	-	-
D ₂ O (г)	-249,2	198,23	-234,55	34,27	-	-	-	-
FeCO ₃ (кр)	-738,15	95,4	-665,09	83,26	48,66	112,13	-	298-855
FeO (кр)	-264,85	60,75	-244,3	49,92	50,8	8,61	-3,31	298-1650
FeS-α	100,42	60,29	-100,78	50,54	0,502	167,36	-	298-411
FeS-β	^(α→β) ΔH ₄₁₁ 4,39	-	-	-	50,42	11,42	-	411-1468
FeSO ₄ (кр)	-927,59	107,53	-819,77	100,58	-	-	-	-
FeS ₂ (кр)	-177,4	52,93	-166,05	62,17	74,81	5,52	-12,76	298-1000
Fe ₂ O ₃ (кр)	-822,16	87,45	-470,34	103,76	97,74	72,13	-12,89	298-1000
Fe ₃ O ₄ (кр)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	-	298-866
Ga ₂ O ₃ (кр)	-1089,1	84,98	-998,24	92,05	112,88	15,44	-21	298-2068
GeO ₂ (гексаг.)	-554,71	55,27	-500,79	52,09	68,91	9,83	-17,7	298-1390
GeO ₂ (тетраг.)	-580,15	39,71	-521,59	50,17	66,61	11,59	-17,74	298-1300

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	$C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
HBr (г)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298-1600
HCN (г)	132	201,71	121,58	35,9	39,37	11,3	-6,02	298-2500
HCl (г)	-92,31	186,79	-95,3	29,14	26,53	4,6	1,09	298-2000
HD (г)	0,32	143,7	-1,47	29,2	29,25	-1,15	$\frac{2,5}{(c \cdot 10^6)}$	298-1500
HF (г)	-273,3	173,67	-275,41	29,14	26,9	3,43	1,09	298-2500
HI (г)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298-2000
HNCS (г)	127,61	248,03	112,89	46,4	26,48	76,99	$\frac{-34,18}{(c \cdot 10^6)}$	298-1000
HNO ₃ (ж)	-173,3	156,16	-79,9	109,87	-	-	-	-
HNO ₃ (г)	-133,91	266,78	-73,78	54,12	-	-	-	-
H ₂ O (кр)	-298,85	-39,33	-	-	4,41	109,5	46,47	100-273
H ₂ O (ж)	-285,83	69,95	-273,23	75,3	93,02	76,64	11,96	273-380
H ₂ O (г)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30	10,71	0,33	298-2500
H ₂ O ₂ (ж)	-187,86	109,6	-120,52	89,33	53,6	117,15	-	298-450
H ₂ O ₂ (г)	-135,88	234,41	-105,74	42,39	52,3	11,88	-11,88	298-1500
H ₂ S (г)	-20,6	205,7	-33,5	33,44	29,37	15,4	-	298-1800

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
H ₂ SO ₄ (ж)	-813,99	156,9	-690,14	138,91	156,9	28,3	-23,46	298-553
H ₃ PO ₄ (кр)	-1279,05	110,5	-1119,2	106,06	49,83	189,24	-	298-316
H ₃ PO ₄ (ж)	-1266,9	200,83	-1134	106,1	-	-	-	-
HgBr ₂ (кр)	-169,45	170,31	-152,22	75,32	66,58	29,29	-	298-514
HgCl ₂ (кр)	-228,24	140,02	-180,9	73,91	69,99	20,28	-1,89	298-550
HgI ₂ -α	-105,44	184,05	-103,05	78,24	72,84	16,74	-	273-403
HgO (красн.)	-90,88	70,29	-58,66	44,88	36,04	29,64	-	298-800
HgS (красн.)	-58,99	82,42	-51,42	48,41	43,84	15,27	-	298-800
Hg ₂ Br ₂ (кр)	-207,07	217,7	-181,35	-	-	-	-	-
H ₂ Cl ₂ (кр)	-265,06	192,76	-210,81	101,7	92,47	30,96	-	273-798
Hg ₂ SO ₄ (красн.)	-744,65	200,71	-627,51	131,96	-	-	-	-
In ₂ O ₃ (кр)	-925,92	107,95	-831,98	92,05	-	-	-	-
In ₂ (SO ₄) ₃ (кр)	-2725,5	302,08	-2385,87	275	200,2	251,04	-	298-943
KAl(SO ₄) ₂ (кр)	-2465	204,5	-2235	193	234,1	82,34	-58,41	298-1000
KBr (кр)	-393,8	95,94	-380,6	52,3	48,37	13,89	-	298-543

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
KCl (кр)	-436,68	82,55	-408,93	51,49	41,38	21,76	3,22	298-1000
KClO ₃ (кр)	-391,2	142,97	-289,8	100,25	-	-	-	-
KClO ₄ (кр)	-430,12	151,04	-300,58	112,4	-	-	-	-
KI (кр)	-327,9	106,4	-323,18	53	38,84	28,92	4,93	298-955
KMnO ₄ (кр)	-828,89	171,54	-729,14	117,57	-	-	-	-
KNO ₃ -α	-492,46	132,88	-392,75	96,29	60,88	118,83	-	273-401
KOH (кр)	-424,72	79,28	-379,22	65,6	42,66	76,96	-	298-522
K ₂ CO ₃ (кр)	-1150,18	155,52	-1064,87	114,44	80,29	109,04	-	630-1170
K ₂ CrO ₄ (кр)	-1385,74	200	-1277,84	146	123,72	74,89	-	298-939
K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр)	-2067,27	291,21	-1887,85	219,7	153,38	229,29	-	298-671
K ₂ SO ₄ (кр)	-1433,69	175,56	-1316,04	130,01	120,37	99,58	-17,82	298-856
LaCl ₃ (кр)	-1070,68	144,35	-997,07	103,6	97,19	21,46	-	298-1128
LiCl (кр)	-408,27	59,3	-384,3	48,39	41,42	23,4	-	298-883
LiNO ₃ (кр)	-482,33	71,13	-374,92	83,26	38,37	150,62	-	273-523
LiOH (кр)	-484,67	42,78	-439	49,58	50,17	34,48	9,5	298-744
Li ₂ CO ₃ (кр)	-1216	90,16	-1132,67	96,2	42,53	177,34	-	298-623
Li ₂ SO ₄ (кр)	-1435,86	114	-1321,28	117,6	118,95	93,34	-27,2	298-505

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
MgCO ₃ (кр)	-1095,85	65,1	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298-750
MgCl ₂ (кр)	-644,8	89,54	-595,3	71,25	79,08	5,94	-8,62	298-900
MgO (кр)	-601,49	27,07	-569,27	37,2	48,98	3,14	-11,4	298-3000
Mg(OH) ₂ (кр)	-924,66	63,18	-833,75	76,99	46,99	102,85	-	298,541
MgSO ₄ (кр)	-1287,42	91,55	-1173,25	95,6	106,44	46,28	-21,9	298-1400
MgSO ₄ ·6H ₂ O (кр)	-3089,5	348,1	-2635,1	348,1	-	-	-	-
MnCO ₃ (кр)	-881,66	109,54	-811,4	81,5	92,01	38,91	-19,6	298-700
MnCl ₂ (кр)	-481,16	118,24	-440,41	72,97	75,48	13,22	-5,73	298-923
MnO (кр)	-385,1	61,5	-363,34	44,1	46,48	8,12	-3,68	298-1800
MnO ₂ (кр)	-521,49	53,14	-466,68	54,02	69,45	10,21	-16,2	298-523
MnS (кр)	-214,35	80,75	-219,36	49,92	47,7	7,53	-	298-1800
Mn ₂ O ₃ (кр)	-957,72	110,46	-879,91	107,5	-	-	-	-
Mn ₃ O ₄ (кр)	-1387,6	154,81	-1282,91	148,08	144,93	45,27	-9,2	298-1445
NH ₃ (ж)	-69,87	-	-	80,75	-	-	-	-
NH ₃ (г)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,8	25,48	-1,67	298-1800
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (кр)	-2353,5	216,31	-2039,8	226,4	-	-	-	-
NH ₄ Cl-β	-314,22	95,81	-203,22	84,1	-	-	-	-

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
NH ₄ NO ₃ (кр)	-365,43	151,04	-183,93	139,33	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄ (кр)	-1180,31	220,08	-901,53	187,3	103,6	280,8	-	298-600
NO (г)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298-2500
NOCl (г)	52,59	263,5	66,37	39,37	44,89	7,7	-6,95	298-2000
NO ₂ (г)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298-1500
N ₂ O (г)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298-2000
N ₂ O ₄ (г)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	-14,9	298-1000
N ₂ O ₅ (г)	13,3	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,8	298-2000
NaAlO ₂ (кр)	-1133,03	70,29	-1069,2	73,3	87,95	17,7	-17,7	298-1900
NaBr (кр)	-361,41	86,82	-349,34	51,9	47,92	13,31	-	-
NaC ₂ H ₃ O ₂ (кр)	-710,4	123,1	-608,96	80,33	-	-	-	-
NaCl (кр)	-411,12	72,13	-384,13	50,81	45,94	16,32	-	298-1070
NaF (кр)	-573,63	51,3	-543,46	46,86	43,51	16,23	-1,38	298-1265
NaHCO ₃ (кр)	-947,3	102,1	-849,65	87,7	44,89	143,89	-	298-500
NaI (кр)	-287,86	98,32	-284,59	52,5	48,88	12,05	-	298-933
NaNO ₃ -α	-466,7	116,5	-365,97	93,05	25,69	225,94	-	298-550
NaOH-α	-426,35	64,43	-380,29	59,66	7,34	125	13,38	298-566
NaOH (ж)	^(плавл) ΔH ₅₉₅ 6,36	-	-	-	89,58	-5,86	-	595-1000

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
Na ₂ B ₄ O ₇ (кр)	-3276,7	189,5	-3081,8	186,8	206,1	77,09	-37,49	298-1000
Na ₂ CO ₃ -α	-1130,8	138,8	-1048,2	111,3	70,63	135,6	-	298-723
Na ₂ CO ₃ (ж)	(плавл) ΔH_{1127} 33	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O _(кр)	-4077	2172	-3906	536	-	-	-	-
NaH ₂ PO ₄ (кр)	-1544,9	127,57	-1394,24	116,94	-	-	-	-
Na ₂ HPO ₄ (кр)	-1754,86	150,6	-1615,25	135,28	-	-	-	-
Na ₂ O (кр)	-417,98	75,06	-379,26	68,89	77,11	19,33	-12,59	298-1000
Na ₂ O ₂ -α	-513,21	94,81	-449,81	90,89	74	56,66	-	298-785
Na ₂ S (кр)	-374,47	79,5	-358,13	84,93	82,89	6,86	-	298-1250
Na ₂ SO ₃ (кр)	-1089,43	146,02	-1001,21	120,08	107,11	43,51	-	298-1000
Na ₂ SO ₄ -α	-1387,21	149,62	-1269,5	128,35	82,32	154,36	-	298-522
Na ₂ SO ₄ -β	(α→β) ΔH_{522} 10,81	-	-	-	145,05	54,6	-	522-980
Na ₂ SO ₄ -γ	(β→γ) ΔH_{920} 0,33	-	-	-	142,68	59,31	-	980-1157
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O _(кр)	-4324,75	591,87	-3644,09	547,46	-	-	-	-
Na ₂ SO ₄ (ж)	(плавл) ΔH_{1157} 23,01	-	-	-	197,4	-	-	1157-2000

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
Na ₂ S ₂ O ₃ (кр)	-1117,13	-225	(-1043)	145,98	-	-	-	-
Na ₂ SiF ₆ (кр)	-2849,72	214,64	-2696,29	-	-	-	-	-
Na ₂ SiO ₃ (кр)	-1561,43	113,76	-1467,5	111,81	130,29	40,17	-27,07	298-1362
Na ₂ SiO ₃ (ж)	^(плавл) ΔH ₁₃₆₁ 51,8	-	-	-	177,32	-	-	1362-2000
Na ₂ SiO ₄ (стекл.)	-1541,64	-	-	179,2	179,2	-	-	298-2000
Na ₂ Si ₂ O ₅ -α	-2470,07	164,05	-2324,39	156,5	185,69	70,54	-44,64	298-951
Na ₂ Si ₂ O ₅ -β	^(α→β) ΔH ₉₅₁ 0,42	-	-	-	292,88	-	-	951-1147
Na ₂ Si ₂ O ₅ (ж)	^(плавл) ΔH ₁₁₄₇ 35,56	-	-	-	261,21	-	-	1147-2000
Na ₂ Si ₂ O ₅ (стекл.)	-2443,04	-	-	-	-	-	-	-
Na ₃ AlF ₆ -α	-3309,54	283,49	-3158,53	219,51	172,27	158,45	-	298-834
Na ₃ AlF ₆ -β	^(α→β) ΔH ₈₃₄ 9,29	-	-	-	151,49	144,29	-	834-1279
Na ₃ AlF ₆ (ж)	^(плавл) ΔH ₁₂₇₉ 107,28	-	-	-	396,22	-	-	1279-2500
Na ₃ PO ₄ (кр)	-1924,64	224,68	-1811,31	153,57	136,1	67	-	298-1600

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
Na ₄ SiO ₄ (кр)	-2106,64	195,81	-1976,07	184,72	162,59	74,22	-	298-1393
NiCl ₂ (кр)	-304,18	98,07	-258,03	71,67	73,27	13,23	-4,98	298-1300
NiO-α	-239,74	37,99	-211,6	44,31	-20,88	157,23	16,28	298-525
NiS (кр)	-79,5	52,97	-76,87	47,11	38,7	26,78	-	273-597
NiSO ₄ (кр)	-873,49	103,85	-763,76	97,7	125,94	41,51	-	298-1200
PCl ₃ (ж)	-320,91	218,49	-274,08	131,38	131,38	-	-	298-340
PCl ₃ (г)	-287,02	311,71	-267,98	71,84	80,11	3,1	7,99	298-1000
PCl ₅ (кр)	-445,89	170,8	-318,36	-138	-138	-	-	298-432
PCl ₅ (г)	-374,89	364,47	-305,1	112,97	129,49	2,93	-16,4	298-1500
P ₂ O ₃ (ж)	(-1097)	-142	(-1023)	144,4	-	-	-	-
P ₂ O ₅ (кр)	-1507,2	140,3	-1371,7	-41,8	35,06	22,61	-	(298-500)
P ₄ O ₁₀ (кр)	-2984,03	228,86	-2697,6	211,71	93,3	407,19	-	298-630
P ₄ O ₁₀ (г)	-2894,49	394,55	-2657,46	190,79	-	-	-	-
PbBr ₂ (кр)	-282,42	161,75	-265,94	80,54	77,78	9,2	-	298-640
PbCO ₃ (кр)	-699,56	130,96	-625,87	87,45	51,84	119,66	-	298-800

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
PbCl ₂ (кр)	-359,82	135,98	-314,56	76,99	66,78	33,47	-	298-768
PbCl ₂ (ж)	^(плавл) ΔH ₇₆₈ 23,85	-	-	-	104,18	-	-	768-1226
PbCl ₂ (г)	-173,64	315,89	-182,02	55,23	56,62	0,96	-	298-2000
PbI ₂ (кр)	-175,23	175,35	-173,56	81,17	75,31	19,66	-	298-680
PbO (желт.)	-217,61	68,7	-188,2	45,77	37,87	26,78	-	298-1000
PbO (красн.)	-219,28	66,11	-189,1	45,81	36,15	32,47	-	298-760
PbO ₂ (кр)	-276,56	71,92	-217,55	64,77	53,14	32,64	-	298-1000
Pb ₃ O ₄ (кр)	-723,41	211,29	-606,17	146,86	177,49	34,39	-29,29	298-1500
PbS (кр)	-100,42	91,21	-98,77	49,48	46,74	9,2	-	298-1392
PbS (г)	122,34	251,33	76,25	35,1	37,32	-2,05	-	1609-2400
PbSO ₄ (кр)	-920,48	148,57	-813,67	103,22	45,86	129,7	17,57	298-1100
PtCl ₂ (кр)	-106,69	219,79	-93,35	-75,52	67,78	25,98	-	298-854
PtCl ₄ (кр)	-229,28	267,88	-163,8	-150,86	112,21	129,7	-	298-600
RaCl ₂ (кр)	-887,6	144,4	(-842,9)	-80,25	77,04	10,9	-	298-1000
Ra(NO ₃) ₂ (кр)	-992,27	217,71	(-795,5)	-	-	-	-	-
RaO (кр)	-544	-71	(-513)	-46,5	44	8,4	-	298-1000
RaSO ₄ (кр)	-1473,75	142,35	(-1363,2)	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
SO ₂ (г)	-296,9	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,81	-7,7	298-2000
SO ₂ Cl ₂ (ж)	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-	219-342
SO ₂ Cl ₂ (г)	-363,17	311,29	-318,85	77,4	87,91	16,15	-14,23	298-1000
SO ₃ (г)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298-1300
SbCl ₃ (кр)	-381,16	183,26	-322,45	110,46	43,1	213,8	-	273-346
SbCl ₃ (г)	-311,96	338,49	-299,54	77,4	83,05	0	-4,98	298-1000
Sb ₂ O ₃ (кр)	-715,46	132,63	-636,06	111,76	92,05	66,11	-	298-930
Sb ₂ O ₅ (кр)	-1007,51	125,1	-864,74	117,61	45,86	241,04	-	298-500
Sb ₄ O ₆ (кр)	-1417,12	282	-1263,1	223,8	-	-	-	-
Sb ₂ S ₃ (черн.)	-157,74	181,59	-156,08	123,22	101,29	55,23	-	273-820
SiCl ₄ (ж)	-687,85	239,74	-620,75	145,27	145,27	-	-	298-330
SiCl ₄ (г)	-657,52	330,95	-617,62	90,37	101,46	6,86	-11,51	298-1000
SiF ₄ (г)	-1614,94	282,33	-1572,66	73,64	91,46	13,26	-19,66	298-1000
SiH ₄ (г)	34,73	204,56	57,18	42,89	46,26	36,76	-12,77	298-1500
SiO ₂ (кварц-α)	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,3	298-846
SiO ₂ (кварц-β)	^(α→β) ΔH ₈₄₆ 0,63	-	-	-	60,29	8,12	-	846-2000

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
SiO ₂ (тридимит-α)	-909,06	43,51	-855,29	44,6	13,68	103,76	-	298-390
SiO ₂ (тридимит-β)	^(α→β) ΔH ₃₉₀ 0,29	-	-	-	57,07	11,05	-	390-2000
SiO ₂ (кristобалит-α)	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	-	298-515
SiO ₂ (кristобалит-β)	^(α→β) ΔH ₅₁₅ 1,3	-	-	-	60,25	8,54	-	515-2000
SiO ₂ (стекл.)	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,4	298-2000
SnCl ₂ (кр)	-330,95	131,8	-288,4	75,58	50,63	83,68	-	298-520
SnCl ₂ (ж)	^(плавл) ΔH ₅₂₀ 14,52	-	-	-	96,23	-	-	520-925
SnCl ₄ (ж)	-528,86	258,99	-457,74	165,27	165,27	-	-	298-388
SnCl ₄ (г)	-489,11	364,84	-449,55	98,32	106,98	0,84	-7,82	298-1000
SnO (кр)	-285,98	56,48	-256,88	44,35	39,96	14,64	-	298-1200
SnO (г)	20,85	232,01	-2,39	31,76	35,23	1,34	-3,51	298-2000
SnO ₂ (кр)	-580,74	52,3	-519,83	52,59	73,85	10,04	-21,5	298-1500
SnS-α	-110,17	76,99	-108,24	49,25	35,69	31,3	3,77	298-875
SnS-β	^(α→β) ΔH ₈₇₅ 0,67	-	-	-	40,96	15,65	-	875-1150

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
SrO (кр)	-592,04	54,39	-562,1	45,03	50,75	5,27	-6,49	298-1800
SrSO ₄ (кр)	-1444,74	117,57	-1332,42	107,79	91,2	55,65	-	298-1600
TeCl ₄ (кр)	-323,84	200,83	-236	138,49	138,49	-	-	298-500
TeF ₆ (г)	-1369	335,89	-1273,11	117,32	152,08	3,1	-31,71	298-2000
TeO ₂ (кр)	-323,42	74,06	-269,61	63,88	65,19	14,56	-5,02	298-1000
Th(OH) ₄ (кр)	-1764,7	134	-1588,6	-	-	-	-	-
ThO ₂ (кр)	-1226,75	65,23	-1169,15	61,76	66,27	12,05	-6,69	298-2000
ThS ₄ (кр)	-627,6	96,23	-621,34	74,67	71,8	9,62	-	298-2180
Th(SO ₄) ₂ (кр)	-2541,36	148,11	-2306,04	173,46	104,6	230,96	-	298-900
TiCl ₄ (ж)	-804,16	252,4	-737,32	145,2	142,79	8,71	-0,16	298-410
TiCl ₄ (г)	-763,16	354,8	-726,85	95,45	107,18	0,47	-10,55	298-2000
TiO ₂ (рутил)	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298-2140
TiO ₂ (анатаз)	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0	-17,63	298-2000
TlCl (кр)	-204,18	111,29	-184,98	52,7	50,21	8,37	-	298-700
TlCl (г)	-68,41	256,06	-92,38	36,23	37,4	0	-1,02	298-2000
Tl ₂ O (кр)	-167,36	134,31	-138,57	68,54	56,07	41,84	-	298-850

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	
UF ₄ (кр)	-1910,37	151,67	-1819,74	115,98	107,53	29,29	-0,25	298-1309
UF ₄ (ж)	^(плавл) ΔH ₁₃₀₉ 58,6	-	-	-	133,98	37,68	-	1309-1500
UF ₄ (г)	-1591,55	349,36	-1559,87	90,79	-	-	-	-
UF ₆ (кр)	-2188,23	227,61	-2059,82	167,49	52,72	384,93	-	273-337
UF ₆ (ж)	^(плавл) ΔH ₃₃₇ 19,22	-	-	-	198,32	-	-	337-450
UF ₄ (г)	-2138,61	377,98	-2055,03	129,74	151,04	5,44	-20,38	298-1000
UO ₂ (кр)	-1084,91	77,82	-1031,98	63,71	80,33	6,78	-16,57	298-1500
UO ₂ F ₂ (кр)	-1637,2	135,56	-1541,06	103,05	222,88	8,62	-19,92	298-1500
UO ₂ (NO ₃) ₂ (кр)	-1348,99	276,33	-1114,76	-	-	-	-	-
U ₃ O ₈ (кр)	-3574,81	282,42	-3369	237,24	282,42	36,94	-49,96	298-900
WO ₃ (кр)	-842,91	75,9	-764,11	72,79	87,65	16,17	-17,5	298-1050
WS ₂ (кр)	-259,41	64,85	-249,98	63,55	68,63	15,61	-8,66	298-1500
ZnCO ₃ (кр)	-812,53	80,33	-730,66	80,08	38,91	138,07	-	298-500
ZnCl ₂ (кр)	-415,05	111,46	-369,39	67,53	60,67	23,01	-	298-590
ZnCl ₂ (г)	-256,68	276,56	-269,24	56,9	60,25	0,84	-	1005-2000

Продолжение таблицы– неорганические вещества

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
ZnO (кр)	-348,11	43,51	-318,1	40,25	48,99	5,1	-9,12	298-1600
ZnS (кр)	-205,18	57,66	-200,44	45,36	49,25	5,27	-4,85	298-1290
ZnSO ₄ (кр)	-981,36	110,54	-870,12	99,06	76,36	76,15	-	298-1020
Zn(OH) ₂ (кр)	-645,43	76,99	-555,92	74,27	-	-	-	-
ZrCl ₄ (кр)	-979,77	181,42	-889,27	119,77	124,97	14,14	-8,37	298-607
ZrCl ₄ (г)	-869,31	368,19	-834,5	98,32	107,46	0,29	-8,26	607-2000
ZrO ₂ -α	-1097,46	50,36	-1039,72	56,05	69,62	7,53	-14,06	298-1480

Продолжение таблицы- органические вещества								
Вещество	$\Delta H^0_{f,298}$	S^o_{298}	$\Delta G^0_{f,298}$	$C^0_{p, 298}$	Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Углеводороды								
CH ₄ (г.)метан	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,4	298-1500
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,5	298-1000
C ₂ H ₄ (г.) этилен	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,0	-37,9	298-1500
C ₂ H ₆ (г.)этан	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,1	-57,9	298-1500
C ₂ H ₆ (г.) бензол	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,1	400,1	-169,9	298-1000
C ₂ H ₆ (ж.) бензол	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,0	-	281-353
Кислородсодержащие соединения								
CH ₄ O (г.) метанол	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,0	298-1000

Продолжение таблицы								
Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$	S_{298}^0	$\Delta G_{f,298}^0$	$C_{p,298}^0$	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
C ₂ H ₄ O (г.) ацетальдегид	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,5	-53,7	298-1000
C ₂ H ₄ O ₂ (г.) уксусная кислота	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,7	-77,7	298-1000
C ₂ H ₆ O (г.) этанол	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,7	-74,2	298-1000
Галогенсодержащие соединения								
CCl ₄ (г.)	-100,42	310,12	-58,23	83,76	59,36	97,00	-49,6	298-1000
CHCl ₃ (г.)	-101,25	295,64	-68,52	65,73	29,50	148,9	-90,7	298-773
CH ₃ Br (г.)	-37,66	245,81	-28,18	42,43	18,53	89,40	-27,3	298-1500
CH ₃ Cl (г.)	-86,31	234,47	-62,90	40,75	15,57	92,74	-28,3	298-1500
CH ₃ I (г.)	13,971	254,01	15,63	44,14	19,67	92,67	-32,3	298-1000
C ₂ H ₅ Cl (г.)	-111,72	275,85	-60,04	62,72	11,63	193,00	-72,9	298-1000
C ₂ H ₅ F (г.)	-261,50	264,93	-209,60	59,04	8,27	190,90	-69,6	298-1000

Продолжение таблицы								
Вещество	$\Delta H^0_{f,298}$	S^o_{298}	$\Delta G^0_{f,298}$	$C^0_{p, 298}$	Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
Азотсодержащие соединения								
CH ₂ N ₂ (г.) диазометан	192,46	242,80	217,78	48,85	54,02	31,50	-13,16	298-1000
CH ₃ NO ₂ (г.) нитрометан	-74,73	275,01	-7,00	57,32	11,76	172,60	-66,49	298-1000
CH ₄ N ₂ O(кр.) карбамид (мочевина)	-333,17	104,60	-197,15	93,14	93,14	-	-	-
CH ₅ N(г.) метиламин	-23,01	242,59	32,18	50,08	14,70	132,60	-41,1	298-1000
C ₂ H ₇ N(г.) диметиламин	-18,83	272,96	67,91	69,04	4,54	242,10	-86,84	298-1000
C ₃ H ₉ N(г.)три- метиламин	-23,85	288,78	98,79	91,76	1,60	341,00	-129,30	298-1000
C ₅ H ₅ N(ж.) пиридин	99,96	177,90	181,31	132,72	132,72	-	-	-
C ₅ H ₅ N(г.) пиридин	140,16	282,80	190,23	78,12	-18,45	370,10	-154,30	298-1000

Продолжение таблицы

Вещество	$\Delta H^0_{f,298}$	S^0_{298}	$\Delta G^0_{f,298}$	$C^0_{p, 298}$	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
C ₆ H ₅ NO ₂ (ж.) нитробензол	15,90	224,26	146,20	(186)	(186)	-	-	-
C ₆ H ₇ N(ж.)	31,09	191,29	149,08	190,79	190,78	-	-	-
C ₆ H ₇ N(г.)	86,86	319,20	166,67	108,40	-6,00	439,40	-185,30	298-1000

Ионы в водных растворах

Ион	$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж / мольК	$\Delta G^0_{f,298}$, кДж /моль
H ⁺	0	0	0
OH ⁻	-230,02	-10,71	-157,35

Приложение 10. Средняя теплоемкость простых веществ и соединений

Средняя изобарная теплоемкость $C_{p,298-T}$ [Дж/моль·К] приведена для температурного интервала от 298 К до указанной в таблице температуры.

Вещество	Температура, К					
	500	600	700	800	900	1000
	Простые вещества					
Br ₂ (г.)	36,67	36,84	36,97	37,06	37,15	37,22
C (графит)	13,03	14,22	15,15	15,90	16,54	17,09
Cl ₂ (г.)	35,39	35,74	35,99	36,20	36,37	36,50
F ₂ (г.)	33,20	33,73	34,13	34,47	34,75	35,01
Fe-□	27,12	28,36	29,60	30,74	32,31	34,70
H ₂ (г.)	28,92	29,02	29,15	29,28	29,42	29,57
I ₂ (г.)	37,16	37,26	37,35	37,42	37,49	37,54

<i>Вещество</i>	<i>Температура, К</i>					
	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>700</i>	<i>800</i>	<i>900</i>	<i>1000</i>
N ₂ (г.)	29,58	29,80	30,01	30,22	30,44	30,65
O ₂ (г.)	30,28	30,87	31,34	31,74	32,09	32,39
S ₂ (г.)	34,18	34,64	34,97	35,24	35,42	35,64
Zn ₂ (кр.)	26,38	26,89	27,39	-	-	-
	Неорганические вещества					
CO (г.)	29,74	29,99	30,24	30,47	30,69	30,92
CO ₂ (г.)	42,02	43,43	44,56	45,52	46,37	47,15
COCl ₂ (г.)	65,88	67,50	68,82	69,97	70,98	71,93
CS ₂ (г.)	49,71	50,88	51,82	52,61	53,29	53,91
CaCO ₃ (кр)	95,86	99,86	103,03	105,69	107,97	110,06
CaCl ₂ (кр.)	75,27	76,19	77,02	77,81	78,58	79,29
CaO (кр.)	46,76	47,76	48,55	49,19	49,74	50,23

<i>Вещество</i>	<i>Температура, К</i>					
	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>700</i>	<i>800</i>	<i>900</i>	<i>1000</i>
FeO (кр.)	52,01	52,82	53,51	54,14	54,72	55,28
F ₂ O ₃ (кр.)	117,87	122,92	127,55	131,94	136,14	140,23
HBr (г.)	29,22	29,39	29,60	29,82	30,07	30,32
HCl (г.)	29,10	29,20	29,35	29,51	29,69	29,88
HF (г.)	29,00	29,05	29,13	29,24	29,36	29,49
HI (г.)	29,31	29,50	29,72	29,97	30,22	30,48
H ₂ O г.)	34,49	34,99	35,50	36,02	36,54	37,06
H ₂ S (г.)	35,51	36,28	37,05	37,82	38,59	39,36
KCl (кр.)	52,22	52,95	53,78	54,67	55,61	56,58
NH ₃ (г.)	38,84	40,31	41,71	43,09	44,44	45,78

<i>Вещество</i>	<i>Температура, К</i>					
	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>700</i>	<i>800</i>	<i>900</i>	<i>1000</i>
NO (г.)	30,72	30,98	31,22	31,45	31,67	31,88
NOCl(г.)	43,29	44,46	45,40	46,20	46,91	47,56
NO ₂ (г.)	40,96	42,32	43,45	44,44	45,33	46,16
N ₂ O (г.)	43,40	44,79	45,90	46,84	47,67	48,42
N ₂ O ₄ (г.)	89,75	93,40	96,58	99,46	102,14	104,69
SO ₂ (г.)	44,16	45,41	46,43	47,28	48,03	48,72
SO ₂ Cl ₂ (г.)	84,80	87,20	89,15	90,81	92,28	93,61
SO ₃ (г.)	58,69	61,10	62,99	64,56	65,92	67,12
	Органические соединения.					
	Углеводороды					
CH ₄ (г.) метан	41,16	44,06	46,85	49,52	52,08	54,52
C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	48,72	50,83	52,75	54,49	56,06	57,46
C ₂ H ₄ (г.) этилен	53,84	58,17	62,25	66,08	69,66	72,98
C ₂ H ₆ (г.) этан	66,21	72,27	77,94	83,24	88,14	92,66
C ₆ H ₆ (г.) бензол	110,94	123,02	133,98	143,81	152,50	160,06

<i>Вещество</i>	<i>Температура, К</i>					
	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>700</i>	<i>800</i>	<i>900</i>	<i>1000</i>
	Кислородсодержащие соединения					
CH ₄ O (г.) метанол	52,20	56,03	59,64	63,04	66,22	69,21
C ₂ H ₄ O (г.) ацетальдегид	65,49	70,70	75,53	79,98	84,06	87,81
C ₂ H ₄ O ₂ (г.) уксусная кислота	80,64	86,91	92,62	97,80	102,43	106,58
C ₂ H ₆ O (г.) этанол	80,57	87,39	93,69	99,48	104,74	109,55
	Галогенсодержащие соединения					
CCl ₄ (г.)	90,00	92,54	94,75	96,63	98,18	99,40
CF ₄ (г.)	71,01	75,04	78,61	81,71	84,34	86,50
CHCl ₃ (г.)	74,16	77,38	80,00	82,00	83,41	84,21
CHF ₃ (г.)	60,15	64,07	67,60	70,73	73,47	75,83
CH ₃ Br (г.)	49,76	52,96	55,98	58,81	61,47	63,94
CH ₃ Cl (г.)	47,97	51,28	54,42	57,36	60,11	62,67
CH ₃ F (г.)	44,84	48,21	51,38	54,35	57,12	59,71
CH ₃ I (г.)	51,39	54,53	57,44	60,14	62,62	64,89

<i>Вещество</i>	<i>Температура, К</i>					
	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>700</i>	<i>800</i>	<i>900</i>	<i>1000</i>
C_2H_5Cl (г.)	76,78	83,03	88,80	94,08	98,87	103,20
C_2H_5F (г.)	73,13	79,43	85,27	90,65	95,56	100,00
C_6H_5Cl (г.)	125,10	136,80	147,40	156,80	165,20	172,50
	Азотсодержащие соединения					
CH_5N (г.) метиламин	60,93	65,64	70,08	74,25	78,15	81,77
C_2H_7N (г.) диметиламин	87,02	95,08	102,60	109,50	115,80	121,50
C_3H_9N (г.) триметиламин	116,6	127,7	137,8	147,1	155,6	163,1
C_5H_5N (г.) пиридин	104,1	115,4	125,7	135,0	143,2	150,4
C_6H_7N (г.) анилин	139,2	152,5	164,6	175,5	185,1	193,5