

Министерство образования Российской Федерации
Томский политехнический университет

Термодинамика растворов. Определение
парциальных молярных величин

Методическое пособие

Томск 2003

УДК 541.1

Термодинамика растворов. Определение парциальных молярных величин. Методическое пособие. В. А. Колпаков. – Томск: ИПФ ТПУ, 2003. 20 с.

В методическом пособии кратко изложены основные понятия теории растворов, методы определения парциальных молярных величин.

Пособие является руководством к практическим работам по определению парциальных молярных теплот растворения солей для студентов химических и химико-технологических специальностей. Пособие также может быть полезным для преподавателей физической химии в техникумах и нехимических вузах.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры физической и аналитической химии 22 марта 2002 г.

Зав. кафедрой

А. А. Бакибаев

ВВЕДЕНИЕ

В природе существует бесчисленное количество систем, представляющих собой равномерную смесь одного вещества в другом или смеси нескольких веществ. Все существующие в природе смеси можно разделить на две группы. Существуют смеси, в которых имеется физическая граница раздела между компонентами. Такие смеси называются гетерогенными. Гетерогенные системы состоят из фаз, отличающихся друг от друга химическим составом и термодинамическими свойствами.

Существуют смеси, в которых нет физической границы раздела между компонентами. Поэтому во всех своих частях такие системы имеют одинаковые физико-химические свойства. Такие системы называются гомогенными или растворами. *Растворами называют гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа компонентов, состав которой может в определенных пределах непрерывно изменяться.*

Растворы могут быть в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

На практике наиболее часто приходится встречаться с жидкими растворами. В жидком растворе различают растворитель и растворенное вещество, хотя с термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Под растворителем понимают вещество, которое имеется в растворе в большем количестве.

Здесь и далее рассматриваются только жидкие растворы.

Структура и физические свойства жидкости зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц и от характера и интенсивности сил, действующих между ними. В жидких системах проявляются различные виды взаимодействия.

По структуре жидкое состояние является промежуточным между твердым состоянием со строго определенной периодической структурой во всем кристалле и газом, в котором отсутствует какая-либо структура и движение частиц беспорядочно. Отсюда для жидкости характерно, с одной стороны, наличие определенного объема, а с другой — отсутствие определенной формы. У жидкости вблизи температуры затвердевания упорядоченность внутренней структуры становится более выраженной. Напротив, по мере приближения жидкости к температуре кипения, усиливается беспорядок во взаимном расположении частиц.

Жидкие растворы могут быть получены при растворении газов, твердых тел или жидкостей в соответствующем жидком растворителе. При образовании жидкого раствора, когда в чистый растворитель, характеризующийся определенной структурой, вводится растворимое вещество, образуется новая структура с иным

расположением частиц, чем в чистом растворителе. При этом изменяются силы межмолекулярного взаимодействия

В жидком растворе кроме взаимодействия между одноименными молекулами появляется и взаимодействие между разноименными молекулами. Взаимодействие молекул 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. Различают первичную и вторичную сольватные оболочки. Первичной сольватной оболочкой называют оболочку, образующуюся в результате воздействия иона на ближайшие молекулы растворителя, которые теряют при этом независимое движение и перемещаются вместе с ионом. Например, первичная сольватная оболочка Li^+ , Na^+ , K^+ содержит, согласно квантово-химическим расчетам, от 5 до 7 молекул воды на ион.

Взаимодействие между молекулами часто приводит к образованию других, более сложных молекул — комплексов.

Таким образом, растворы это очень сложные системы, в которых растворенное вещество может находиться в виде отдельных молекул или ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, либо частично или полностью диссоциированным на ионы. В связи с этим растворы подразделяются на *растворы неэлектролитов* и *растворы электролитов*.

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. Одновременно протекает процесс сольватации, т. е. возникают связи между частицами растворяемого вещества и растворителя. При этом энергия выделяется. Общий энергетический эффект растворения, в зависимости от соотношения количеств выделяемой и поглощаемой энергии, может быть как положительным, так и отрицательным.

Кроме энергетического эффекта, растворение сопровождается изменением объема смешиваемых компонентов. Например, при растворении спирта в воде объем раствора уменьшается примерно на 3,5 % по сравнению с общим объемом взятых веществ за счет образования сольватов.

При растворении иногда наблюдается изменение окраски раствора.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для химии большой интерес представила бы возможность определения свойств растворов по свойствам компонентов раствора в чистом состоянии. Подобная задача до сих пор не решена, т. к. для ее решения необходимо учитывать все взаимодействия между частицами, имеющимися и образующимися в растворе. В настоящее время еще не создана общая теория растворов и для описания их свойств используются представления физической и химической теории растворов. Особенность термодинамического подхода к растворам заключается в том, что здесь не требуется представлений о молекулярном механизме взаимодействия в растворах.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов.

1.1. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКЕ РАСТВОРОВ

Чтобы установить зависимость равновесных свойств растворов от состава и свойств компонентов, пользуются парциальными молярными величинами.

Как правило, при протекании различных процессов в растворах, количество молей компонентов во время процесса изменяется. Так, например, при протекании химической реакции количество исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции увеличивается. Таким образом, числа молей компонентов являются химическими переменными, характеризующими, наряду с другими переменными, термодинамический эффект процесса. Поэтому, при изменении количества веществ во время процесса, любое экстенсивное свойство раствора является функцией не только температуры и давления, но и состава раствора.

Рассмотрим какое-нибудь экстенсивное (зависящее от массы раствора) термодинамическое свойство ($X_{\text{общ}}$) раствора. К экстенсивным термодинамическим свойствам относятся, например, энергия Гиббса — $G_{\text{общ}}$, энтальпия — $H_{\text{общ}}$, энтропия — $S_{\text{общ}}$, объем — $V_{\text{общ}}$, теплоемкость — $c_{\text{общ}}$ и др. Тогда

$$X_{\text{общ}} = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_m).$$

Учитывая, что экстенсивное свойство раствора $X_{\text{общ}}$ является функцией состояния, возьмем полный дифференциал от этого выражения при постоянстве p

$$\text{и } T: \quad dX_{\text{общ}} = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_m} \right)_{T, p, n_j} dn_m$$

или
$$dX_{\text{общ}} = \sum \bar{X}_i \cdot dn_i \quad (1)$$

где
$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (2)$$

— парциальная молярная величина или свойство i -го компонента в растворе

Индекс n_j указывает на постоянство количества всех компонентов кроме i -го.

Парциальной молярной величиной i -го компонента раствора называется изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля i -го компонента к большому количеству раствора при постоянстве давления и температуры. Большое количество раствора указывается для того, чтобы добавление одного моля i -го компонента практически не изменяло состава раствора.

Например, для двухкомпонентного раствора

$$dX_{\text{общ}} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2, \quad (3)$$

Для чистого вещества парциальная молярная величина равна свойству чистого вещества: $\bar{X}_i = X_i^0$.

Термодинамическим свойствам раствора $G_{\text{общ.}}$, $H_{\text{общ.}}$, $S_{\text{общ.}}$, $V_{\text{общ.}}$ и т. п. соответствуют парциальные молярные величины i -го компонента: \bar{G}_i — парциальная молярная энергия Гиббса; \bar{H}_i — парциальная молярная энтальпия; \bar{S}_i — парциальная молярная энтропия; \bar{V}_i — парциальный молярный объем.

Практическое значение парциальных молярных величин состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами.

Например, если от энергии Гиббса в уравнении $G = H - TS$ взять производную по числу молей n_p при постоянстве p , T и n_p то получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}. \quad (4)$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \bar{G}_i = \mu_i, \text{ а } \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \bar{H}_i \text{ и } \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \bar{S}_i,$$

тогда можно написать:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i, \quad (5)$$

Таким образом, *при помощи парциальных молярных величин можно применить к описанию поведения отдельного компонента в растворе весь математический аппарат химической термодинамики*. Это дает возможность выразить через термодинамические уравнения любые равновесные свойства раствора, к которым относятся давление пара компонентов над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора, растворимость веществ, осмотическое давление, распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями и др.

1.2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПАРЦИАЛЬНЫМИ МОЛЯРНЫМИ ВЕЛИЧИНАМИ

Определение $X_{\text{общ}}$ как экстенсивной величины означает, что для нее выполняется соотношение $X_{\text{общ}}(kn_1, kn_2, \dots, kn_m) = kX_{\text{общ}}(n_1, n_2, \dots, n_m)$, где k — произвольный постоянный множитель, а n_i — число молей i -го компонента в растворе.

Приведенное соотношение является одновременно математическим определением однородной функции первого порядка, для которой выполняется теорема Эйлера. Применительно к какому либо экстенсивному термодинамическому свойству, теорема Эйлера запишется

$$X_{\text{общ}}(n_1, n_2, \dots, n_m) = \sum_1^m \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} n_i,$$

или

$$X_{\text{общ}} = \sum n_i \bar{X}_i \quad (6)$$

Здесь, по определению, $\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$.

Для бинарного раствора, согласно (6), получаем:

$$X_{\text{общ}} = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2. \quad (7)$$

Продифференцировав уравнение (6), полагая, что все величины в этом уравнении — переменные, получим:

$$dX_{\text{общ}} = \sum \bar{X}_i dn_i + \sum n_i d\bar{X}_i . \quad (8)$$

Из сравнения уравнений (6) и (8) получаем:

$$\sum n_i d\bar{X}_i = 0 \quad (9)$$

Для бинарного раствора уравнение (9) запишется:

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 . \quad (10)$$

Отсюда следует, что парциальные молярные величины в бинарном растворе изменяются антибатно, т. е. если для одного компонента парциальная молярная величина растёт с увеличением доли второго компонента x_2 , то для второго компонента она уменьшается.

При термодинамическом изучении растворов очень часто уравнения (6) и (9) пишут в ином виде: делят обе части на сумму чисел молей всех компонентов $\sum n_i$, т. е. относят эти уравнения к одному молю раствора. Для одного моля раствора молярные доли компонентов численно равны n_i , т. е. $n_i = x_i$ и $\sum n_i = 1$. Уравнения (6) и (9) запишутся тогда

$$X = \sum x_i \bar{X}_i \quad (11)$$

и

$$\sum x_i d\bar{X}_i = 0 , \quad (12)$$

где X — приведенное значение $X_{\text{общ}}$, или свойство одного моля раствора, а x_i — молярная доля i -го компонента.

Для бинарного раствора получаем: $X_{\text{общ}} = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2$ (13)

и

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0 . \quad (14)$$

Соотношения (11) и (12) называются *уравнениями Гиббса – Дюгема*.

Эти уравнения отражают зависимость между парциальными молярными величинами компонентов, образующих раствор и поэтому находят большое применение в термодинамике растворов. Уравнения Гиббса — Дюгема отражают тот экспериментальный факт, что при постоянной температуре и давлении, интенсивные свойства раствора — к ним относятся парциальные молярные величины — зависят от состава, а не от количества раствора.

Особенно большое значение для теории растворов имеет уравнение Гиббса — Дюгема, в применении к энергии Гиббса, т. е. парциальная молярная энергия

$$\text{Гиббса } \bar{G}_i \text{ является химическим потенциалом: } \bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}^* \quad (15)$$

Свойство одного моля раствора X_{ao} называется *аддитивным*, если оно складывается из свойств X_1^0 и X_2^0 компонентов пропорционально их содержанию в растворе, т. е.

$$X_{ao} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0, \quad (16)$$

где X_1^0 - свойство одного моля чистого растворителя; X_2^0 - свойство одного моля чистого растворенного вещества. Подставляя $x_j = 1 - x_2$ получаем

$$X_{ao} = X_1^0 + (X_2^0 + X_1^0)x_2. \quad (17)$$

Из уравнения (17) видно, что зависимость X_{ao} от x_2 - линейная, так как коэффициенты X_1^0 и $(X_2^0 + X_1^0)$ — постоянные величины.

В уравнении (13) зависимость $X_{\text{общ}}$ от x_2 нелинейная, поскольку \bar{X}_1 и \bar{X}_2 изменяются от состава. Поэтому свойство раствора в общем случае представляет собой неаддитивную величину.

Отклонение свойства раствора от аддитивности называется *изменением свойства* раствора. Если вычтем из уравнения (13) уравнение (16), то получаем

$$\Delta X_{\text{общ}} = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2, \quad (18)$$

где $\Delta X_{\text{общ}}$ — изменение общего свойства раствора; $\Delta \bar{X}_1$ — изменение парциального молярного свойства растворителя; $\Delta \bar{X}_2$ — изменение парциального молярного свойства растворенного вещества.

Пользуясь численными значениями парциальных молярных величин, можно вычислить различные свойства растворов, имеющие большое значение для практики.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методы определения парциальных молярных величин.

Для определения парциальных молярных величин необходимо знать зависимость общего экстенсивного свойства раствора от его состава или зависимость парциальной молярной величины одного из компонентов от состава раствора.

Методы определения парциальных молярных величин делятся на аналитические и графические.

2.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.1.1. Если известна зависимость общего экстенсивного свойства раствора от числа молей каждого компонента, например, в виде интерполяционного уравнения, то парциальные молярные величины \bar{Z}_i определяют дифференцированием интерполяционного уравнения для экстенсивного свойства по числу молей данного компонента.

Подставляя соответствующее значение n_i в полученное уравнение, вычисляют парциальную молярную величину данного компонента для раствора определенного состава.

2.1.2. В ряде случаев физико-химические методы позволяют найти только одну из функций — \bar{Z}_i . Например, по давлению пара растворов нелетучих растворенных веществ можно найти только парциальную величину \bar{Z}_i растворителя. Если известна зависимость парциальной молярной величины одного компонента от состава раствора, парциальную молярную величину второго компонента можно вычислить пользуясь уравнением Гиббса – Дюгема.

Пусть для бинарного раствора молярная доля растворителя — x_1 , а молярная доля растворенного вещества — x_2 или x .

Пусть, например, известна \bar{Z}_1 во всем интервале значений x . Из уравнения

$$x_1 d\bar{Z}_1 + x_2 d\bar{Z}_2 = (1-x)d\bar{Z}_1 + x d\bar{Z}_2 = 0$$

следует, что

$$\int d\bar{Z}_2 = -\int \frac{1-x}{x} d\bar{Z}_1$$

Интегрирование удобно производить от состава $x = 1$ до произвольного значения $x = b$:

$$\bar{Z}_2(b) - Z_2^0 = - \int_{\bar{z}_1(0)}^{\bar{z}_1(b)} \frac{1-x}{x} d\bar{Z}_1$$

\bar{Z}_2^0 — это молярное значение Z_2 для чистого второго компонента, которое может быть измерено независимо от свойств изучаемого раствора. В данном случае необходимо знать предельное значение величины $\bar{Z}_1(0)$, т. е. \bar{Z}_1 при $x \rightarrow 1$.

2.2. ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.2.1. Метод графического дифференцирования

Для определения парциальных молярных величин по опытным данным строят график зависимости общего экстенсивного свойства раствора от числа молей данного компонента (рис. 1).

Тангенс угла касательной к кривой в любой точке будет соответствовать парциальной молярной величине данного компонента в растворе данного состава, так как

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \operatorname{tg} \alpha.$$

Данный метод недостаточно точен из-за возможных ошибок при проведении касательных и позволяет определить только одну из парциальных молярных величин.

2.2.2. Метод отрезков

Метод используется для определения парциальных молярных величин бинарных растворов. Экспериментально определяют зависимость экстенсивного свойства Z от состава для одного моля раствора и строят график в координатах $Z - x$, где x — молярная доля второго компонента. Вид графика может быть любым. Задача состоит в том, чтобы по графику зависимости $Z(x)$ найти значения \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 при всех значениях $0 \leq x \leq 1$. Из определения $Z = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2 = \bar{Z}_1(1-x) + \bar{Z}_2 x$. В уравнении имеется два неизвестных — \bar{Z}_1 , \bar{Z}_2 и известное из опыта значение Z . Необходимое для определения \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 второе уравнение получают дифференцированием Z по x .

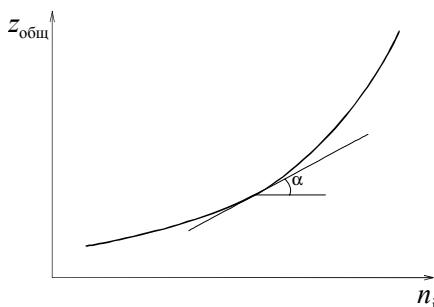


Рис. 1. Зависимость общего экстенсивного свойства раствора от числа молей данного компонента

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = -\bar{Z}_1 + \bar{Z}_2 + (1-x) \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x} + x \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x}$$

С учетом уравнения (7) сумма двух последних слагаемых равна 0 и

$$\text{тогда } \frac{\partial Z}{\partial x} = -\bar{Z}_1 + \bar{Z}_2.$$

Качественный анализ графика зависимости $Z(x)$ показывает, что отрезки, отсекаемые касательной к кривой $Z(x)$ и есть искомые величины \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 . Так как абсцисса — единичный отрезок ($x = 1$), то тангенс угла наклона равен отрезку АВ, а это и есть разность величин \bar{Z}_i .

Для раствора любого состава

$$\bar{Z}_2 = AB = Z + (1-x) \frac{\partial Z}{\partial x},$$

$$\bar{Z}_1 = OA = Z - x \frac{\partial Z}{\partial x}.$$

Значения Z и $\frac{\partial Z}{\partial x}$ можно найти из опытной кривой.

2.2.3. Графическое определение парциальной молярной величины одного компонента по известным значениям парциальных молярных величин второго компонента

$$\text{Уравнение } \bar{Z}_2(b) - Z_2^0 = - \int_{\bar{z}_1(0)}^{\bar{z}_1(b)} \frac{1-x}{x} d\bar{Z}_1$$

можно использовать для графического оп-

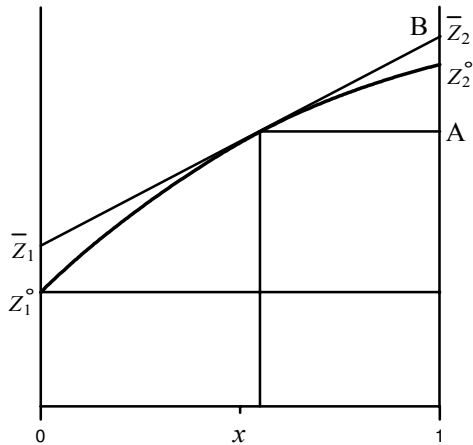


Рис. 2. К расчету парциальных молярных величин \bar{Z}_1 и \bar{Z}_2 для бинарного раствора.

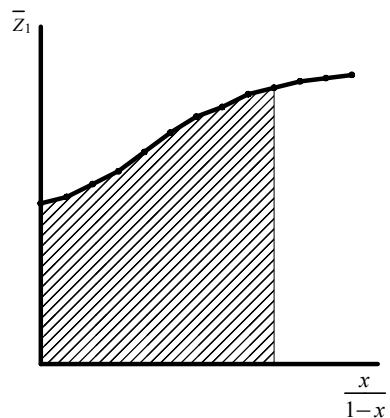


Рис. 3. Определение \bar{Z}_2 методом графического интерполирования

ределения парциальных молярных величин. При графическом интегрировании удобно строить график в координатах $\bar{Z}_1 - x_1 / x_2$. Тогда

$$\bar{Z}_2 - Z_2^0 = x \int \bar{Z}_1 d \frac{1-x}{x} = -x \int \frac{\bar{Z}_1}{x^2} dx$$

легко определяется по площади, ограничиваемой кривой зависимости \bar{Z}_1 от $\frac{1-x}{x}$ и осью абсцисс. Если из независимых источников известно Z_2^0 , то можно найти полную величину $Z = \bar{Z}_1 x_1 + \bar{Z}_2 x_2$.

2.3. ВЫВОД ИНТЕРПОЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ОТ СОСТАВА

Выразим зависимость интегральной теплоты растворения от числа молей растворенного вещества (n_2) эмпирическим уравнением

$$\Delta H = a + b n_2 + c n_2^2,$$

где a, b, c — эмпирические постоянные. Тогда

$$\Delta \bar{H}_2 = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = b + 2c n_2$$

Построив график в координатах $\Delta \bar{H}_2 - n_2$, экстраполируем его до точки $n_2 = 0$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен b , а тангенс угла наклона касательной к кривой точке $n_2 \rightarrow 0$, равен $2c$. Зная интегральную теплоту растворения для раствора с данным числом молей растворенного вещества n_2 , находим постоянную a в уравнении.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ

Целью данной работы является определение интегральных и парциальных молярных теплот растворения различных веществ (предлагаются преподавателем) и вывод интерполяционного уравнения для зависимости интегральной теплоты растворения от состава раствора.

Задачи работы:

- С помощью калориметрических измерений определить значения интегральной теплоты растворения для различных концентраций образующегося раствора;
- построить график зависимости интегральной теплоты растворения от состава раствора;
- рассчитать по одному из описанных выше методов парциальные теплоты растворения
- построить график зависимости парциальной теплоты растворения от состава раствора;
- вывести интерполяционное уравнение для зависимости интегральной теплоты растворения от состава.

Теплотой растворения называется количество тепла, поглощаемое или выделяемое при переходе твердого, жидкого или газообразного вещества в раствор. Теплота растворения зависит от концентрации образующегося раствора. Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения. Теплота, которая поглощается или выделяется при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной моляльностью m , называется интегральной теплотой растворения. Дифференциальной теплотой растворения называется тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения одного моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Интегральные теплоты растворения находятся экспериментально.

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

$$Q = \left[(m_1 + m_2)c + \sum_{i \geq 3}^n m_i c_i \right] \Delta T,$$

где m_1 и m_2 — масса воды и соли, соответственно, г;
 $m_1 + m_2$ — масса образующегося раствора;

c — теплоемкость образующегося раствора, Дж/(г • К). При малых концентрациях, теплоемкость раствора можно приближенно принять равной теплоемкости воды. При больших концентрациях, теплоемкость раствора можно определить по справочным данным.

m_i и c_i — масса и теплоемкость составных частей калориметра.

Точно определить m_i и c_i не представляется возможным. Поэтому $\sum_{i \geq 3}^n m_i \cdot c_i$

обозначается 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 1К.

Уравнение теплового баланса тогда запишется тогда

$$Q = [(m_1 + m_2)c + K] \Delta T$$

Отсюда

$$K = \frac{Q}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c$$

где $Q = \Delta H \cdot m_2$; ΔH — интегральная теплота растворения соли, кДж/грамм.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать КСl или NH_4Cl . Интегральные теплоты растворения солей даны в справочнике [1].

В справочнике приведены интегральные теплоты растворения для стандартной температуры – 298 К. Если температура воды, в которой растворяют соль, отличается от стандартной, то теплота растворения будет иной. Поэтому опыт нужно проводить при стандартной температуре или рассчитывать интегральную теплоту растворения для данной температуры с помощью уравнений типа

$\Delta H = \Delta H_{298} \cdot k (298 - T)$. Где k — коэффициент, характерный для каждой соли. Например, для КСl $\Delta H_{\text{уд}} = 256.9 - 3.89 (298 - T)$, Дж/г.

Теплота растворения соли зависит от концентрации образующегося раствора. Поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, интерполяцией определить теплоту растворения этой соли для данной концентрации раствора, а затем рассчитать постоянную калориметра.

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

3.1. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

При определении действительного изменения температуры фиксируют температуру калориметрической жидкости в стакане, помещенном в подготовлен-

ный для работы калориметр, до тех пор, пока изменение температуры не станет одинаковым и незначительным или изменение температуры не будет наблюдаться (не менее 5 минут). Затем начинают термохимический опыт (например, растворение соли), не прерывая записи температур. Это так называемый главный период. По окончании главного периода, когда изменение температуры снова станет равномерным, продолжают записывать температуру еще 5 минут, после чего опыт считают законченным. Перемешивание жидкости мешалкой облегчает быстрое достижение теплового равновесия в калориметре.

3.2. ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура — время. Получающийся график имеет следующий вид.

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 растворения соли, 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 l проводят вертикаль. Экстраполируют линейные участки AB и CD (пунктирные линии на графике) 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

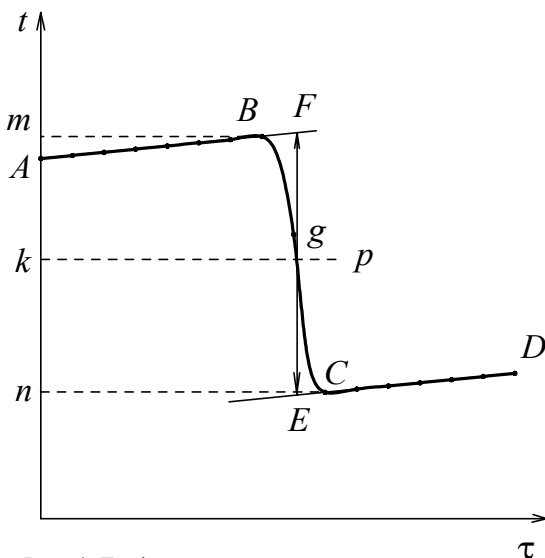


Рис. 4. График для определения действительного изменения температуры

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.

3.3. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Определение интегральных теплот растворения начинают с определения постоянной калориметра. Для этого стакан, в который налито 100 см^3 дистиллированной воды, устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку, в которую предварительно насыпано 2 г измельченной соли с известной теплотой растворения (KCl или NH_4Cl). Проводят калориметрический опыт и фиксируют изменение температуры. Затем выливают из стакана раствор, ополаскивают стакан, наливают в него 100 см^3 дистиллированной воды и устанавливают в калориметр. Проводят растворение 2 г исследуемой соли, фиксируя при этом изменение температуры. Аналогично проводят растворение 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 и 30 г исследуемой соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Химия, 1999. 528 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983, 321 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ	5
1.1. <i>Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов</i>	<i>5</i>
1.2. <i>Основные соотношения между парциальными молярными величинами</i>	<i>7</i>
МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	10
2.1. <i>Аналитические методы</i>	<i>10</i>
2.2. <i>Графические методы</i>	<i>11</i>
2.3. <i>Вывод интерполяционной зависимости интегральной теплоты растворения от состава</i>	<i>13</i>
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ	14
3.1. <i>Получение температурных данных</i>	<i>15</i>
3.2. <i>Обработка полученных данных</i>	<i>16</i>
3.3. <i>Проведение эксперимента</i>	<i>17</i>
ЛИТЕРАТУРА	17