

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования

«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ

Методические указания к выполнению индивидуальных и самостоятельных работ по физической химии для студентов специальности 020101.65 «Химия, направлений 020100.62 "Химия" и 240100.62 - Химическая технология»

Курск 2014

УДК 541.1

Составитель С.Д. Пожидаева

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент *Е.В. Агеева*

Фазовые равновесия в системах: методические указания к выполнению лабораторных работ по физической химии для студентов специальности 020101.65 «Химия, направлений 020100.62 "Химия" и 240100.62 – «Химическая технология» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева. Курск, 2014. 16 с.: табл. 9. ил.1. Библиогр. с.16.

Содержат необходимое для выполнения работ теоретическое введение и описание из раздела физической химии «Фазовые равновесия. Растворы».

Методические указания соответствуют требованиям программы.

Предназначены студентов специальности 020101.65 «Химия, направлений 020100.62 "Химия" и 240100.62 – «Химическая технология».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Форма 60x84 1/16.

Усл. печ.л. . Уч.-изд.л. . Тираж 30 экз. Заказ. . Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр
Введение	4
Требования к отчету к лабораторным работам по физической химии.....	4
Лабораторная работа №1. Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с ограниченной растворимостью компонентов.....	5
Лабораторная работа №2. Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с неограниченной растворимостью компонентов.....	6
Лабораторная работа №3. Изучение химического равновесия в растворах при помощи метода распределения.....	7
Лабораторная работа №4 Определение константы химического равновесия в растворах.....	10
Лабораторная работа №5 Термический анализ легкоплавких веществ.....	11
Контрольные вопросы по теме "Химическое равновесие", "Фазовые равновесия".....	12
Библиографический список	16

Введение

В методических указаниях излагаются требования к подготовке и проведению лабораторных работ, написанию отчета в плане его построения и оформления. В методику включена теоретическая вводная часть, описание используемого в работе оборудования, принцип его работы, порядок выполнения эксперимента, методы обработки и анализа полученных результатов работы.

Работы предназначены для закрепления теоретических знаний по разделу физической химии «Химическое равновесие. Фазовые равновесия. Растворы» с целью освоения методов физико-химического исследования, получения навыков математической обработки экспериментальных данных и объяснения выявленных закономерностей.

Требования к отчету к лабораторным работам

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

1. Название и цель работы.
2. Используемые приборы и оборудование: схема, порядок работы.
3. Используемую в работе посуду и принадлежности.
4. Физико-химические методы анализа.
5. Описание объекта исследования.
6. Требования по технике безопасности при выполнении лабораторной работы, в частности при работе с оборудованием, стеклянной посудой, химическими реактивами.
7. Методика выполнения эксперимента с указанием конкретных действий.
8. Таблицы, графики, оформленные в соответствии с ГОСТ.
9. Полученные результаты с оценкой погрешности измерения.
10. Вывод.

Лабораторная работа №1

Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с ограниченной растворимостью компонентов

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомиться с явлениями полной и частичной растворимости жидкостей друг в друге, правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с ограниченной и неограниченной взаимной растворимостью, с явлениями порога растворимости при расслоении жидкой смеси, получить кривые расслоения (растворимости) жидкостей.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью.

2. Получить задание на эксперимент.

3. В 8 колбочек с притертыми пробками отмерить пипетками две растворимые друг в друге жидкости *A* и *C*. Для изучения ограниченной растворимости можно использовать: *C* - четыреххлористый водород, орто-, мета- и пара-ксилолы, толуол; *A*- уксусная кислота, ацетон, метиловый и этиловый спирты. Общий объем смеси составляет 5 мл. Каждую жидкость отбирать своей пипеткой. Получить смеси составов, представленных в табл.1.

Таблица 1- Состав двухкомпонентных смесей

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент <i>C</i> , объем. %	30	45	60	70	80	85	90	95
Компонент <i>A</i> , объем. %	70	55	40	30	20	15	10	5

4. Каждую смесь титровать водой (жидкость *B*) из микробюретки до появления исчезающей мути. Фиксировать количество воды, пошедшей на титрование.

Для смесей, находящихся в первых колбах достаточно 1-2 капель воды. После каждой прилитой капли колбу закрыть пробкой, тщательно встряхнуть, наблюдая за появлением мути. Если муть, исчезающая при стоянии, вновь появляется при повторном встряхивании, значит титрование закончено. Полученные результаты представить в форме табл. 2.

6. На основании данных таблицы построить кривую расслаивания (растворимости) в треугольной диаграмме.

Таблица 2 -Результаты определения состава трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов

№ п/п	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$A + B + C$	Содержание трех жидкостей в момент появления мути объем, %		
	мл	мл	мл		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1							
...							
8							

Для нанесения точек на график следует лишь каждую точку, соответствующую линии *AC* (соответствующую смеси *A* и *C* различного процентного состава) соединить с вершиной треугольника - точкой *B*. На этих линиях отметить данные содержания вещества *B* в процентах. Соединив точки на графике, получить кривую линию, ограничивающую гетерогенную область от гомогенной. Благодаря различной растворимости *A*, *B*, и *C*, кривая может быть несимметричной и критическая точка не всегда будет совпадать с максимумом на кривой.

Лабораторная работа №2

Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с неограниченной растворимостью компонентов

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомиться с явлениями полной и частичной растворимости жидкостей друг в друге, правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с ограниченной и неограниченной взаимной растворимостью, с явлениями порога растворимости при расслоении жидкой смеси, получить кривые расслоения (растворимости) жидкостей.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью.

2. Получить задание на эксперимент и рассчитать точки треугольника, представленные на рис., результаты занести в табл.3 .

3. Определить концентрацию всех компонентов заданной системы, учитывая, что она одинакова для всех красителей. Поэтому можно определить концентрацию только одного из компонентов. Для этого надо приготовить из исходного красителя серию растворов

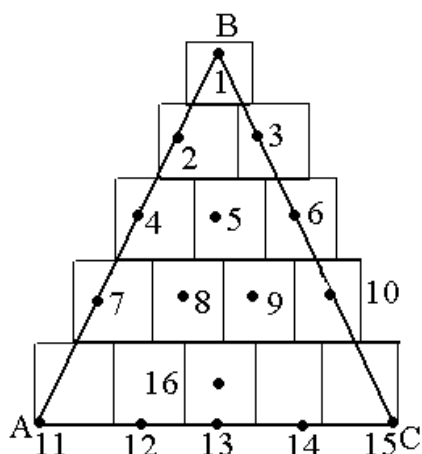


Рис. Точки треугольника для расчета концентраций трехкомпонентного раствора

Таблица 3 - Расчет исходных точек для изучения неограниченной растворимости

№	Объемный %			Объем, мл		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1						
...						
16						

(объем раствора 10 мл) определенной концентрации (5-6 растворов). Визуально или фотозлектрическим методом определить соответствие цвета контрольного раствора определенному номеру раствора (концентрацию раствора).

4. Приготовить по 60 мл растворов красителей заданной трехкомпонентной системы с установленными в п.3 концентрациями.

5. Приготовить серию растворов, соответствующих точкам треугольника п.3 (рис.1, табл.3) объемом по 10 мл и визуально определить цвет контрольного раствора на соответствие определенной точке треугольника.

6. Рассчитать концентрацию компонентов заданной системы в контрольном растворе.

Лабораторная работа №3

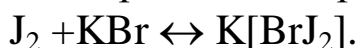
Изучение химического равновесия в растворах при помощи метода распределения.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомиться с методом определения коэффициента распределения.

Если вещество распределяется в двух соприкасающихся не смешивающихся жидкостях, а химическая реакция с участием этого вещества протекает лишь в одной из двух фаз (в одном из двух

растворов), то с помощью закона распределения можно определить константу равновесия реакции при заданной температуре. Так, йод, растворяясь в соприкасающихся слоях бензола и воды, окрашивает их в желто-коричневый цвет. При комнатных температурах окраска водного слоя окраска водного слоя менее интенсивная.

Если водный слой заменить раствором бромида калия, то интенсивность окраски выровняется, что свидетельствует об увеличении растворимости йода в водной фазе в присутствии KBr. Причина этого – протекание процесса



Зная константу распределения йода между водой и бензолом, можно определить константу равновесия реакции

$$K = \frac{[\text{BrJ}_2^-]}{[\text{J}_2][\text{Br}^-]}$$

Если эксперимент проводить при разных температурах T_1 и T_2 , то используя уравнение изобары химической реакции

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

получим
$$\ln \frac{K_{\text{равн}2}}{K_{\text{равн}1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(в указанном интервале температур величина ΔH считается постоянной), откуда можно определить тепловой эффект реакции. По известному значению константы равновесия реакции можно определить ΔG и ΔS .

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 4 смеси разного состава 0,05 н. раствора йода в жидкой фазе, состоящей из органического растворителя и воды (табл. 4). Растворителями могут быть (бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод).

2. Полученные смеси установить на аппарат для встряхивания на 30 мин.

3. Перенести смеси в делительные воронки для полного расслаивания. Когда в процессе расслаивания смеси станут прозрачными (15-20 мин), их разделяют.

4. Определить содержание йода в водном и органических

слоях. Повторить каждое титрование трижды. Определяют средний объем титранта в водной и органических фазах. Полученные результаты заносят в табл.5.

Таблица 4 -Исходные составы для определения коэффициента распределения

№	Объем, мл		
	0,05 н. раствора [J ₂] в органическом растворителе	растворителя	воды
1	6	6	50
2	8	4	50
3	10	2	50
4	12	0	50

Таблица 5 -Исходные составы для определения коэффициента распределения

№	Водный слой		Органический слой		lg[J ₂] ₁	lg[J ₂] ₂	$K = \frac{([J_2]_2)^n}{[J_2]_1}$
	V _T , мл	[J ₂] ₁ , г-экв/л	V _T , мл	[J ₂] ₂ , г-экв/л			
1							
	V _{ср} =	[J ₂] _{1 ср} =	V _{ср} =	[J ₂] _{2 ср} =			K _I =
2							
	V _{ср} =	[J ₂] _{1 ср} =	V _{ср} =	[J ₂] _{2 ср} =			K _I =
3							
	V _{ср} =	[J ₂] _{1 ср} =	V _{ср} =	[J ₂] _{2 ср} =			K _I =
4							
	V _{ср} =	[J ₂] _{1 ср} =	V _{ср} =	[J ₂] _{2 ср} =			K _I =

5. По полученным значениям [J₂]₁ и [J₂]₂ определить lg[J₂]₁ и lg[J₂]₂. Полученные данные занести в табл. 5.

6. Построить график lg[J₂]₁= f(lg[J₂]₂) и по тангенсу угла наклона определить величину n, K.

7. Сравнить величину K, полученную из графика, с величиной K_{ср}, посчитанной в табл.5.

Лабораторная работа №4

Определение константы химического равновесия в растворах.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: рассчитать константу химического равновесия в растворе при помощи метода распределения.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 4 смеси из 0,05 н. раствора йода в жидкой фазе, состоящей из органического растворителя и раствора йодида или бромида калия (табл. 6). Растворителями могут быть (бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод).

Таблица 6 - Исходные составы для определения константы равновесия

№	Объем, мл		
	0,05 н. раствора $[J_2]$ в органическом растворителе	растворителя	0,05 н. раствора KJ или KBr
1	6	6	50
2	8	4	50
3	10	2	50
4	12	0	50

2. Проводят практически и расчетные операции, аналогичные п. 2-4. Полученные данные заносят в табл.7.

Таблица 7 - Исходные составы для определения константы равновесия

№	Водный слой		Органический слой		$[J_2]$	$[BrJ^-]$	$[Br^-]$	$K_{равн}$
	V_T , мл	$[J_2]_1$, Г-ЭКВ/л	V_T , мл	$[J_2]_2$, Г-ЭКВ/л				
1								
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1 cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2 cp=}$				$K_{I=}$
2								
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1 cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2 cp=}$				$K_{I=}$
3								
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1 cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2 cp=}$				$K_{I=}$
4								
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1 cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2 cp=}$				$K_{I=}$

3. В случае использования водного раствора KBr:

$$[J_2]_{\text{св}} = \frac{[J_2]_2}{K} \quad (K - \text{константа распределения})$$

$$[BrJ] = [J_2]_{1-} - [J_2]_{\text{св}}$$

$$[Br^-] = [KBr]_{1-} - [BrJ]$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{[BrJ_2^-]}{[J_2][Br^-]}$$

Аналогично поступить при замене KBr на KJ.

Соответствующие определения провести для четырех исходных смесей, в каждом случае рассчитать константу равновесия, после чего рассчитать среднее значение константы.

Лабораторная работа №5

Термический анализ легкоплавких веществ.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомиться с методом термического анализа и построить диаграмму плавкости двойной системы, компоненты которой практически нерастворимы друг в друге в твердом состоянии.

Порядок выполнения работы

1. В несколько пробирок насыпать чистые вещества и их смеси. Объекты исследования, число и состав смеси указывается преподавателем.

2. Пробирки закрыть пробками, в отверстия которых вставлены термометры и мешалка и помещаются в глицериновую баню, нагретую до определенной температуры, до расплавления системы.

3. Пробирку с расплавом перенести в суховоздушный термостат и проводить измерения охлаждения системы, записывая температуру через каждые 15-30 с (табл.8). Для чистых веществ

Таблица 8 - Результаты измерения

Время от начала, мин	Температура, °С							
	1	2	3	4	5	6	7	8

наблюдения прекратить после температурной остановки, для

смесей после отвердевания эвтектики. Результаты измерений занести в табл.9.

Таблица 9 - Данные для построения диаграмм плавкости

№	Состав смеси		Температура начала кристаллизации, °С	Отверждение эвтектики	
	вес. %	мол. %		T, °С	продолжительность эвтектической остановки
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

4. Построить кривые охлаждения, по которым определить температуру начала кристаллизации, эвтектическую температуру, длительность эвтектической остановки. Полученные данные представить в виде табл.9

5. Построить диаграмму плавкости системы.

Контрольные вопросы по теме "Химическое равновесие", "Фазовые равновесия"

1. Термодинамический вывод закона действующих масс для идеальных газов. Значение закона.
2. Законы, определяющие соотношение исходных реагентов и продуктов реакции для реальных систем (реальных газов, реальных растворов).
3. Зависимость химического равновесия от температуры и давления. Принцип смещения равновесия.
4. Взаимосвязь веществ химической реакции в неравновесном состоянии при определенных условиях: постоянстве температуры, давления, объема.
5. Каковы термодинамические и молекулярно-кинетические признаки равновесного состояния?
6. Через какие величины можно выразить константу химического равновесия? Какая зависимость существует между константами равновесия, выраженными различными способами?
7. От чего зависит K_p и K_c реакций?

8. Как, исходя из принципа Ле Шателье – Брауна, предвидеть влияние температуры на константу равновесия?
9. Как можно сместить равновесие при постоянной температуре? Каково влияние давления, содержания инертного газа и концентрации исходных продуктов и продуктов реакции на равновесный выход?
10. Как рассчитать тепловой эффект реакции, зная K_p или K_c равновесия при разных температурах?
11. В каких координатах зависимость константы равновесия от температуры выражается прямой линией? Какой наклон эта прямая имеет в случае экзо- и эндотермической реакции?
12. По каким признакам можно судить о достижении равновесия?
13. В чем заключается физико-химический метод анализа? На чем основан термический анализ?
14. Является ли фаза понятием адекватным понятию агрегатного состояния? Что называют фазой, компонентом, степенью свободы? Классификация систем по этим признакам.
15. Как рассчитать число степеней свободы системы? Что означает, если система имеет число степеней свободы, равное 0, 1, 2, 3?
16. Что такое конноды и изоплеты? Как их можно построить?
17. Как изображается состав трехкомпонентной системы по методу Гиббса и по методу Розебума? Чему соответствуют вершины, ребра и точки внутри треугольника?
18. Как изображается температура в тройных системах? Изображение области расслаивания в пространственных диаграммах.
19. Что такое правило рычага и как оно применимо для двухкомпонентной и трехкомпонентной систем?
20. Сформулируйте правило Тарасенкова.
21. Какой вид имеют диаграммы состояния с ограниченной взаимной растворимостью: одной пары, двух и трех пар компонентов?
22. Объясните почему при увеличении температуры в смеси анилин-вода наблюдается увеличение взаимной растворимости? Как называется температура, при которой наступает полная взаимная растворимость?
23. Какие возможны типы бинарных жидких растворов с ограниченной растворимостью? Объясните их существование.

24. Сколькими степенями свободы обладают системы, если точка заданного состава находится вне кривой расслоения, на кривой и в критической точке?
25. В чем состоит правило прямой линии Алексева и его практическое значение?
26. Как отражается количественное соотношение компонентов, образующих раствор с ограниченной взаимной растворимостью, на составе равновесных слоев (при неизменной температуре)?
27. Зависимость состояния однокомпонентной системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий на примере воды.
28. Зависимость состояния однокомпонентной системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий на примере серы. Моно- и энантиотропные превращения в системе.
29. Зависимость состояния однокомпонентной системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий на примере бензофенона. Моно- и энантиотропные превращения в системе.
30. Термодинамические условия фазовых равновесий. Какова возможность варьирования параметрами, влияющими на систему в условиях ее равновесия?
31. Равновесные соотношения при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения жидкостей и сублимации твердых тел.
32. Равновесные соотношения при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процесса плавления твердых тел.
33. Как и почему изменяется теплота испарения от температуры? Какого значения она достигает при критической температуре?
34. Почему мольный (удельный) объем насыщенного пара уменьшается, а объем жидкости увеличивается с ростом температуры при постоянном давлении и когда их значения становятся равными?
35. В каких координатах зависимость между давлением насыщенного пара и температурой выражается на диаграмме прямой линией, и как при этих условиях определяется среднее значение теплоты испарения (возгонки)?
36. Как по зависимости $P = f(T)$ определить при заданной температуре теплоту испарения?
37. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ? Почему у воды и

некоторых других веществ эта зависимость иная?

38. В чем смысл правила Трутона? Как, учитывая нормальную температуру кипения, дать приближенно зависимость давления пара от температуры в координатах $\lg P - 1/T$?

39. Какова связь между теплотой возгонки, испарения и плавления в тройной точке?

40. Чем обуславливаются различные углы, которые образуются между касательной и осью абсцисс T , проведенной в тройной точке к кривой возгонки?

41. Сравнить теплоты испарения воды и бензола при их критических температурах (соответственно 374 и 288 °C).

42. Как влияет атмосферное давление на температуру кипения?

43. Характеристика свойств неизоморфной двухкомпонентной системы на основе фазовой диаграммы с простой твердой эвтектикой. Привести примеры охлаждения (нагревания) систем с различными заданными составами.

44. Что представляют собой кривые охлаждения расплавов различных составов, чистых компонентов и эвтектической смеси? Как по кривым охлаждения построить диаграмму состояния системы?

45. От чего зависит продолжительность эвтектической остановки?

46. Как отражают диаграммы состояния химические реакции между составляющими неизоморфной двухкомпонентной смеси? Характеристика свойств системы с конгруэнтно плавящимся химическим соединением. Привести примеры охлаждения (нагревания) систем с различными заданными составами.

47. Как отражают диаграммы состояния химические реакции между составляющими неизоморфной двухкомпонентной смеси? Характеристика свойств системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением. Привести примеры охлаждения (нагревания) систем с различными заданными составами.

48. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, где компоненты неограниченно растворимы друг в друге в твердом и жидком состоянии. Типы твердых растворов. Привести примеры охлаждения (нагревания) систем с различными заданными составами.

49. В чем смысл закона распределения Нернста-Шилова?

50. Какому из законов, относящихся к газам, закон распределения

аналогичен?

51. Чем объясняются отклонения от закона распределения?
52. Применение закона распределения. Какая экстракция более эффективна, дробная или однократная?
53. Чему соответствуют вершины, ребра и точки внутри треугольника?
54. Как определить положение критической точки?
55. Укажите области гомогенности и гетерогенности на диаграмме.
56. Изображение состава тройных сопряженных растворов.
7. Системы с ограниченной взаимной растворимостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 2006. 496 с.
2. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи/ Учебное пособие/ В.В. Еремин и [др]. М.: Экзамен. 2005. 480 (УМО РФ).
3. Физическая химия. В 2 кн. Кн.2 / К.С.Краснов, Н.К.Воробьев, И.Н.Годнев и др./ под ред К.С. Краснова.-М.:, Высшая школа, 1982.-687 с.
4. Новый справочник химика и технолога. [Текст] в 2 томах. Том I. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Профессионал. 2004. 998 с
5. Практикум по физической химии/ Под ред. С.В. Горбачева. М.: Высшая школа, 1974. 496.
6. Практические работы по физической химии/ Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. 347.
7. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 231.
8. Киселева, Е.В. Сборник примеров и задач по физической химии/ Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов.- М.:Высшая школа,1983. 456 с.