Министерство образования и науки Российской Федерации

Бийский технологический институт (филиал)

государственного образовательного учреждения

высшего профессионального образования

«Алтайский государственный технический университет

 им. И.И. Ползунова»

С.С. Балабанова, А.Л. Верещагин, Г.Г. Сакович

**ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ**

Методические рекомендации по выполнению лабораторной работы

по курсу «Физическая химия для студентов всех форм обучения»

специальностей 24091, 240701, 240702, 080401, 260204

Издание БТИ АлтГТУ

2010

УДК 541.133

Б93

Балабанова, С.С. Однокомпонентные системы: методические рекомендации к лабораторной работе по курсу «Физическая химия» для студентов специальностей 24091, 240701, 240702, 080401, 260204 всех форм обучения / С.С. Балабанова, Г.Г. Сакович, А.Л. Верещагин. – Бийск: Изд-во. Алт. гос. техн. ун-та, 2010. - 29 с.

В методических рекомендациях приведены основные понятия и определения, связанные с равновесием в гетерогенных системах. Получены математические соотношения условия равновесия вещества в двух фазах гетерогенной системы. Особое внимание уделено однокомпонентным системам. Приведена диаграмма системы. Для анализа состояния вещества в различных точках диаграммы использован закон равновесия фаз – правило фаз Гиббса. Связь между основными термодинамическими величинами, характеризующими состояние однокомпонентной системы, установлена применением уравнения Клапейрона – Клаузиуса. Рассмотрены метод измерения давления насыщенного пара жидкости, методика проведения эксперимента и обработка опытных данных для определения теплоты испарения жидкости.

Разработаны в соответствии с Государственными образовательными стандартами ВПО для направлений подготовки Методические рекомендации используются при выполнении лабораторной работы 24091, 240701, 240702, 080401, 260204 на основе рабочих программ дисциплины «Физическая химия».

Рецензент: доцент кафедры ТГВПАХТ, к.т.н. Багров Г.В.

Работа подготовлена на кафедре общей химии и экспертизы товаров

УДК 541. 133 Б 93

Рассмотрены и одобрены на заседании

 кафедры общей химии и экспертизы товаров

Протокол № 60-05/02 от 25.01.2010 г.

© С.С. Балабанова, 2010 БТИ АлтГТУ, 2010

**1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

**1.1 Основные понятия и определения**

Система, содержащая больше одной фазы, называется гетерогенной. Твердое, жидкое и газообразное состояния вещества – фазы. Твердые и жидкие фазы называются конденсированными.

Равновесие в системе, содержащей несколько фаз, называется гетерогенным (фазовым) равновесием.

Фаза – это однородная часть системы, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей (фаз) системы поверхностью раздела. Например, при получении насыщенного раствора соли образуется система из трёх фаз: кристаллической, жидкой и парообразной.

Фаза или многофазная (гетерогенная) система могут состоять из нескольких компонентов.

Компонент (составная часть системы) – это химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы в чистом виде и существовать вне системы. Например, в водном растворе NaCl имеются частицы (ионы): Na+, Cl−, H+, OH−. Но компоненты (составные части) этой системы вода Н2О и хлористый натрий NaCl.

При определении числа компонентов системы следует учитывать взаимодействие веществ системы друг с другом.

Если вещества – составные части системы – не взаимодействуют между собой, тогда число компонентов точно совпадает с числом веществ, образующих систему. Например, для смеси газов Н2, Не, Аr число компонентов равно трём.

Если в равновесной системе протекают реакции, то количество компонентов зависит друг от друга, и состав фаз можно определить по концентрации не всех, а лишь части веществ. В этом случае число компонентов равно числу этих веществ минус число уравнений реакций между ними. Например, для смеси, состоящей из трех газов Н2, N2 и NH3, возможно протекание реакции:

 3Н2 + N2 = 2NH3.

Поэтому число компонентов – два.

**1.2 Закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса)**

Основной закон фазового равновесия – правило фаз Гиббса. Оно является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах. В этих системах возможны как переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение вещества между двумя растворителями и др.), так и химические реакции.

Правило фаз Гиббса записывается уравнением

 С = К − Ф + 2, (1)

где С – число степеней свободы системы (вариантность системы) – это число независимых переменных (давление, температура и концентрации компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались неизменными;

 К – число компонентов в системе, находящихся в равновесии;

 Ф – число фаз в системе, находящихся в равновесии;

 2 – число внешних факторов, влияющих на равновесие системы (в данном случае Р и Т).

Закон фазового равновесия, или правило фаз Гиббса, формулируется так: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два.

Из основного закона фазового равновесия следует, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается при росте числа фаз.

При классификации систем их принято разделять:

– по числу фаз на однофазные, двухфазные и т.д.;

– по числу компонентов на однокомпонентные, двухкомпонентные и т.д.;

– по числу степеней свободы на безвариантные С = 0, одновариантные С = 1 и т.д.

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять другие внешние факторы, например, электрические и магнитные поля, поле тяжести и т.п., то в уравнении фаз Гиббса число внешних факторов будет больше двух. В этом случае уравнение приобретет вид

 С = К − Ф + n,

где n – число внешних факторов.

 Из уравнения следует, что число фаз максимально, если

 С = 0 и равно Ф = К + n.

В общем случае Ф ≤ К + n.

**1.3 Общие условия равновесия данного компонента в двух фазах гетерогенной системы**

Для системы из нескольких компонентов, находящейся в равновесии при Т = const и P = сonst, полный дифференциал изобарного потенциала выражается формулой

 dG = Σμ i dni = 0, (2)

где μ i – химический потенциал i – го компонента системы;

 dni – изменение количества молей компонента.

Применим уравнение равновесия термодинамической системы (2) к фазовому равновесию.

Пусть в многокомпонентной равновесной системе (рисунок 1) при постоянных Т и Р из фазы β в фазу α переходит dn1 моль компонента 1. Химические потенциалы этого компонента в фазах β и α имеют величину μ1β и μ1α. При этом изменение числа молей всех компонентов, кроме первого, равно 0. Тогда в соответствии с уравнением (2)

 Σμ i dni = μ1βdn1β + μ1αdn1α = 0.

 − dn1 μ1β фаза β

 + dn1 μ1α фаза α

Рисунок 1 – Переход компонента 1 из фазы β в фазу α

Так как количество компонента 1 в фазе β уменьшается, а в фазе α увеличивается, то

 − dn1β = + dn1α.

Отсюда следует,

 − μ1βdn1β + μ1αdn1α = 0

или μ1βdn1β = μ1αdn1α  и μ1β = μ1α.

В общем случае для любого компонента в условиях равновесия между фазами

 μ i β = μ i α . (3)

Если изменяются внешние условия ( Р и Т ) на бесконечно малую величину, то химические потенциалы компонента также изменяются на бесконечно малую величину, тогда условие равновесия запишется равенством

 μ iβ + dμ iβ= μ iα + dμ iα,

а так как химические потенциалы i – го компонента в фазах равны, то

 dμ iβ = dμ iα . (4)

Таким образом, условиями равновесия в гетерогенной системе являются равенство химических потенциалов или равенство полных дифференциалов химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы.

Самопроизвольный процесс совершается, когда

 Δμ < 0.

Условием самопроизвольного перехода i-го компонента из фазы β в фазу α будет

 μ i β > μ i α или dμ i β > dμ i α.

Кроме химического потенциала, критериями равновесия компонента в двух фазах могут выступать парциальное давление или фугитивность этого компонента в газовой фазе. В момент равновесия данного компонента в двух конденсированных фазах (жидких и твердых) будет соблюдаться равенство парциальных давлений или фугитивности данного компонента в равновесных парах над этими фазами. Если равновесие i – го компонента в гетерогенной системе отсутствует, то условие самопроизвольного перехода компонента из фазы β в фазу α для идеального газа может быть записано

 Р i β > P i α,

а для реального

 f i β > f i α."

**1.4 Однокомпонентные гетерогенные системы**

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества в различных агрегатных состояниях. В равновесии могут находиться:

твердое − пар – фазовые переходы в прямом и обратном направлениях – сублимация, возгонка, десублимация;

твердое − жидкость – фазовые переходы – плавление, кристаллизация (отверждение);

жидкость − пар – фазовые переходы – испарение, конденсация;

твердое − жидкость − пар – тройная точка.

Если вещество может в твердом состоянии давать различные кристаллические модификации:

α − твердое – β − твердое – фазовый переход – полиморфное превращение. Каждое полиморфное состояние является особой фазой.

Например, вода образует шесть различных модификаций льда.

Обычный лёд (до Р ≅ 200 МПа) имеет рыхлую кристаллическую структуру и плотность меньше плотности воды (d = 0,92 г/см3). При высоких давлениях ( Р ≅ 200...4000 МПа) могут существовать модификации льда, обладающие плотностью большей, чем жидкая вода (d = 1,12; 1,03; 1,09; 1,13; до 1,5 г/см3).

Сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах. Существует белое и серое олово, известен белый, фиолетовый и черный фосфор.

Для однокомпонентной системы при К = 1 правило фаз Гиббса приобретает вид:

 С = 3 − Ф. (5)

В зависимости от числа фаз в системе число степеней свободы может принимать значения:

 Ф = 3, С = 0; Ф = 2, С = 1; Ф = 1, С = 2.

Из соотношений видно, что равновесных фаз не может быть больше трех, то есть могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трехфазные.

Условия равновесия фаз характеризуются двумя параметрами – Т и Р, концентрация = const.

 В ЖИДКОСТЬ tЗАМ. = f(P)

 Р, B′

 мм рт. ст. 1• • К

 Р = const Е M N

 P = f(t)

 ЛЁД О •

 4,58 2

 D ПАР

 A

 0,0076 t, 0 C

 Рисунок 2 – Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Графическое изображение состояний системы и фазовых равновесий в ней, в зависимости от внешних условий или от её состава, называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой. Располагая диаграммой вещества, всегда можно выяснить, в каком состоянии - твердом, жидком или газообразном – оно находится при каких-либо давлении Р и температуре Т. В общем случае диаграмма должна давать зависимость между температурой Т, давлением Р и объемом V системы. Изобразим диаграмму состояния в системе координат Р−t (рисунок 2). Это модельная (схематичная) диаграмма состояния воды при температурах t, близких к 0 0С.

На диаграмме:

 – область (поле диаграммы) АОВ – соответствует твердому состоянию воды в виде льда;

 – в области ВОК вода находится в жидком состоянии;

 – область правее линии КОА соответствует состоянию воды в виде пара;

 – линия ОА – показывает зависимость давления насыщенного пара льда от температуры t и представляет кривую сублимации льда;

 – ОВ – характеризует зависимость температур замерзания воды от давления, то есть это кривая плавления (затвердевания) воды;

 – ОК - показывает зависимость давления насыщенного пара жидкой воды Н2О от температуры t и является кривой кипения (конденсации), или кривой насыщения;

 – ОD - характеризует давление насыщенного пара над переохлаждённой жидкостью.

Линия плавления ОВ уходит вверх, в сторону больших давлений. Исследования показывают, что она не оканчивается даже при сверхвысоких давлениях (порядка десятков и сотен тысяч атмосфер).

Линия кипения ОК оканчивается в точке К, называемой критической точкой.

Области диаграммы – однофазные. Если применить к ним правило фаз Гиббса в виде уравнения (5), то получим, что (точке 1 см. рисунок 2)

 С = 3 − 1 = 2.

Следовательно, однофазные области имеют число степеней свободы равное двум, и они двухвариантные, то есть в них в определенных пределах можно изменять два параметра: Т, Р. При этом состояние системы не изменится.

Кривые диаграммы (точки на кривых) отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами:

 – на линии ОА – в равновесии лед – пар;

 – ОВ - в равновесии лед – жидкость;

 – ОК – в равновесном состоянии жидкость – пар.

Применяя к точкам на этих линиях (точка 2, см. рисунок 2) уравнение фазового равновесия, находим, что число степеней свободы

 С = 3 − 2 = 1.

То есть в данных случаях системы одновариантные и произвольно можно изменять только один параметр: Т или Р. При этом система останется двухфазной. Причем с изменением одного из параметров (Т или Р) второй также будет изменяться из-за связи параметров между собой.

Точка О – тройная точка – характеризует условия одновременного равновесия между тремя фазами: лёд − пар − жидкость. В этой точке

 С = 3 − 3 = 0.

Это значит, что только при данных температуре Т и давлении Р могут сосуществовать три фазы.

Из Р−t диаграммы можно определить, как изменяется состояние вещества в процессе нагрева при постоянном давлении. Двигаясь по изобаре Р = const (см. рисунок 2), из области, соответствующей твердому состоянию вещества, можно выделить три участка:

 – участок ЕМ – нагрев твердого вещества до температуры плавления. В точке М вода переходит в жидкое состояние. В этой точке в равновесии, до полного плавления льда, находятся твердая и жидкая фазы;

 – участок МN – нагрев жидкости до температуры кипения. В точке N происходит испарение (кипение) жидкости при температуре кипения tКИП.

В равновесии здесь находятся, до полного испарения жидкости, две фазы – жидкость и пар;

 – участок дальше точки N соответствует нагреву вещества (воды) в газообразном (парообразном) состоянии.

**1.5 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса**

Связь между основными термодинамическими параметрами однокомпонентной двухфазной системы (давлением насыщенного пара, температурой, теплотой фазовых переходов) находящейся в состоянии равновесия, выражается уравнением Клапейрона – Клаузиуса. Для получения уравнения вспомним, что компонент находится в равновесии в двух фазах β и α, когда соблюдаются равенства (3) и (4), то есть равенства химических потенциалов или полных дифференциалов химических потенциалов компонента в обеих фазах.

Для чистого вещества химический потенциал равен молярному изобарному потенциалу

 μ β = Gβ и μ α = Gα .

По аналогии с равенствами (4)

 dGβ = dGα .

Найдем полный дифференциал изобарного потенциала в обратимых процессах. Для этого используем уравнение

 G = H − TS. (6)

Заменим в равенстве (6) энтальпию суммой

 Н = U + РV

и тогда оно приобретет вид:

 G = U + PV − TS, (7)

где U, P, V, T, и S – внутренняя энергия, давление, объём, температура и энтропия системы. Дифференцируя соотношение (7), получим:

 dG = dU + PdV + VdP − TdS − SdT. (8)

Из объединенного уравнения первого и второго начала термодинамики в обратимых процессах сумма

 dU + PdV = TdS.

С учетом приведенного равенства и после небольших преобразований выражение (8) примет вид:

 dG = − SdT + VdP. (9)

Это одно из уравнений полного дифференциала изобарного потенциала, которое показывает его изменение в обратимых процессах.

Используя выражение (9) для вещества в фазах β и α однокомпонентной системы, можно записать:

 dGβ = − SβdT + VβdP

и dGα = − SαdT + VαdP,

так как изменения потенциалов в фазах равны, то

 − SβdT + VβdP = − SαdT + VαdP,

или ( Sα − Sβ )dT = ( Vα − Vβ )dP,

и окончательно ΔSdT = ΔVdP. (10)

Для обратимых изотермических переходов

 ΔHФ. П

 ΔS = ⎯⎯⎯ ,

 Т

где ΔHФ. П – теплота фазового перехода, Дж/моль;

 Т – температура фазового перехода.

Подставляя значение ΔS в равенство (10) получим:

 dP ΔHФ. П

 ⎯− = ⎯⎯⎯ – уравнение Клапейрона – Клаузиуса, (11)

 dT Т ΔV

где ΔV – изменение молярного объема вещества в процессе фазового перехода.

**1.6 Применение уравнения Клапейрона – Клаузиуса к фазовым переходам в однокомпонентных системах**

1.6.1 Переход твердого вещества в жидкое состояние – процесс плавления (или переход между конденсированными фазами)

Для процесса плавления перепишем уравнение Клапейрона – Клаузиуса в виде:

 dT TПЛΔV

 ⎯− = ⎯⎯⎯ ,

 dP ΔHПЛ

где dT/dP – изменение температуры плавления при изменении давления на единицу;

 ТПЛ – температура плавления, К;

 ΔНПЛ – молярная теплота плавления, Дж/моль;

 ΔV = VЖ − VТ – изменение молярного объема вещества в процессе плавления, м3/моль;

 VЖ и VТ – объем одного моля вещества в жидком и твердом состояниях.

 Знак производной dT/dP зависит от знака изменения объема при плавлении. dT

Если VЖ > VТ и ΔV > 0, то ⎯ > 0,

 dP

то есть, если при плавлении объем жидкой фазы больше твердой, то с увеличением давления температура плавления повышается. Так ведут себя большинство веществ, и на диаграмме состояния кривая плавления соответствует линии ОВ′ (см. рисунок 2).

 dT

Если VЖ < VТ и ΔV < 0, то ⎯ < 0

 dP

и с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством обладает небольшое число веществ: вода, висмут и некоторые другие.

 Если учесть, что температура плавления слабо зависит от давления, то можно принять

 dT ΔT

 ⎯− ≅ ⎯ ,

 dP ΔP

тогда уравнение Клапейрана – Клаузиуса примет вид

 ΔТ ΔТ ТПЛΔV

 ⎯− = ⎯⎯⎯ = ⎯⎯⎯ . (12)

 ΔP Р2 − Р1 ΔHПЛ

Полученное уравнение показывает изменение температуры плавления от давления. В том случае, когда Р1 = 1 атм, а, например, Р2 = 200 атм, то давлением Р1 можно пренебречь, тогда ΔР = Р2 и соотношение (12) несколько изменится

 ΔТПЛ. ΔVTПЛ

 ⎯⎯ = ⎯⎯⎯ . (13)

 Р ΔНПЛ

Равенство (13) используют для расчета давления при заданном изменении температуры плавления или для вычисления температуры плавления ТПЛ при заданном давлении.

1.6.2 Переход вещества в газообразное состояние – процесс испарения или сублимации

Для процессов испарения и сублимации в уравнении Клапейрона – Клаузиуса изменение объема определяется разностью:

 ΔV = VП − VЖ,

где VП и VЖ – молярные объемы пара и жидкости, м3/моль.

 Так как VП >> VЖ, поэтому можно считать, что ΔV ≅ VП.

Если принять, что пар подчиняется уравнению состояния идеальных газов, то для одного моля пара справедлива формула

 RT

 VП = ⎯ .

 P

C учетом приведенных соотношений уравнение Клапейрона – Клаузиуса (11) примет вид:

 dlnP ΔHИСП

 ⎯⎯ = ⎯⎯⎯ , (14)

 dT RT 2

где Р – давление насыщенного пара вещества, Па;

 ΔНИСП– молярная теплота испарения, Дж/моль;

 Т – температура кипения (испарения) вещества, К;

 R – универсальная газовая постоянная (R = 8,314 Дж/моль.К).

Так как величины ΔНИСП R, Т всегда положительны, то производная dlnP/dT > 0, то есть также всегда положительна. Следовательно, с увеличением температуры давление насыщенного пара над жидкостью всегда увеличивается.

В узком интервале температур можно приближенно принять величину ΔНИСП. = const, при этом после интегрирования выражения (14) получается уравнение

 ΔНИСП 1

 lnP = C − ⎯⎯⎯ . ⎯ , (15)

 R T

где С – константа интегрирования.

Уравнение (15) показывает изменение давления насыщенного пара от температуры Р = f(T). Из него видно, что зависимость lnP от 1/Т представляет прямую линию. По тангенсу угла наклона этой прямой, построенной по экспериментальным данным, в системе координат lnP - 1/T можно графически определить теплоту испарения жидкости, сублимации твердого вещества (рисунок 3).

После интегрирования уравнения (14) в пределах от Р1 до Р2 и соответственно от Т1 до Т2, считая ΔНИСП. = const, получим

 P2 ΔHИСП Т2 − Т1

 ln ⎯ = ⎯⎯⎯ ( ⎯⎯⎯ ) . (16)

 Р1 R T2T1

Уравнение (16) можно использовать при расчетном методе определения теплоты испарения.

 lnP

 ΔHИСП.

 2 tgα = − ⎯⎯⎯ , ΔНИСП. = − tgα R,

 lnP2 R

 ΔlnP lnP2 − lnP1 ΔlnP

 tgα = ⎯⎯⎯⎯− = ⎯⎯.

 lnP1 α 1 1 1

 1 ⎯ − ⎯ Δ⎯

 T2 T1 T

 1

 ⎯

 1 1 1 T

 ⎯ Δ ⎯ ⎯

 T2 T T1

Рисунок 3 – Графическое определение теплоты испарения

При интегрировании уравнения (14) в широком интервале температур величину ΔНИСП нельзя считать постоянной. В общем случае

 ΔНИСП = f(T).

Основные уравнения перехода вещества в парообразное состояние, приведенные выше, можно записать в несколько ином виде, если провести в них замену натуральных логарифмов десятичными. Так формулы (14 – 16) приобретут вид

 dlgP ΔHИСП ΔНИСП 1

 ⎯⎯ = ⎯⎯⎯ , lgP = C − ⎯⎯⎯ . ⎯ ,

 dT 2,3 RT 2 2,3R T

 P2 ΔHИСП Т2 − Т1

 lg ⎯ = ⎯⎯⎯ ( ⎯⎯⎯ ) . (17)

 Р1 2,3 R T2T1

В графическом методе определения теплоты испарения в этом случае строят график в системе координат lgP − 1/T и используют уравнения

 ΔНИСП = −2,3 R tgα, Дж/моль, (18)

 lgP2 − lgP1 ΔlgP

 tgα = ⎯⎯⎯⎯ = ⎯⎯

 1 1 1

 ⎯ − ⎯ Δ ⎯ .

  T2 T1 T

**1.7 Измерение давления насыщенного пара жидкости**

Давление насыщенного пара жидкости может быть определено различными методами. Существуют статические и динамические методы, метод определения температуры кипения и др.

Статический метод основан на непосредственном измерении давления пара жидкости при заданной температуре. При этом используется специальный герметичный прибор с резервуарами для исследуемой жидкости и ртути, соединенными манометрической трубкой. Эксперимент проводят в следующей последовательности.

В тщательно вымытый и высушенный прибор заливают жидкость и ртуть. После этого из него откачивают воздух с помощью вакуумного насоса. Когда жидкость испарится на 1/3, вакуумирование прекращают и переливают ртуть из резервуара в манометрическую трубку, так чтобы уровень ртути были одинаковыми и находились посередине трубки. Прибор помещают в термостат. Находящаяся в вакуумированном закрытом приборе жидкость начинает испарятся. Её пары создают давление и вызывают изменение уровней ртути в манометрической трубке. Разность уровней будет характеризовать разность давлений в разных частях прибора. Для выравнивания уровней ртути в манометрической трубке в прибор подается атмосферный воздух. Давление введенного воздуха измеряется с помощью ртутного манометра или вакуумметра, присоединенного к прибору. Оно будет соответствовать давлению насыщенного пара исследуемого вещества при заданной температуре термостата. Постепенно повышая температуру термостата (на 4-6 0С) или К, определяют давление паров жидкости при нескольких температурах.

Динамический метод основан на определении температур кипения вещества при разных давлениях. Кипение происходит при той температуре, когда давление насыщенного пара равно внешнему давлению. Измерения температур кипения при разных давлениях дают зависимость давления насыщенных паров жидкости от температуры. Экспериментальная установка имеет емкость с исследуемой жидкостью, термостат, насос для создания давления, приборы измерения давления и температуры.

Температура кипения вещества зависит от давления. Одним из методов измерения температуры кипения является использование маностата – прибора, поддерживающего давление над жидкостью на необходимом уровне автоматически. Он представляет собой стеклянный цилиндр, внутри которого находится резиновый шарик, соединенный с помощью кранов с насосом. Цилиндр соединен с атмосферой и насосом. Принцип действия маностата основан на том, что вследствие разности давлений внутри резинового шарика и в системе шарик расширяется и закрывает отверстие, соединяющее пространство над жидкостью с вакуумным насосом. Благодаря эластичности резинового шарика, изменением в нем давления, можно поддерживать постоянным давление над исследуемым веществом.

Кроме этого, в измерительной установке в испытуемую жидкость, чтобы освободиться от местных перегревов и облегчить образование новой фазы, помещен электронагреватель. Сосуд для жидкости имеет рубашку для подвода теплоносителя. Остальные элементы установки обычные: термостат, манометр, термометры.

Измерения проводят при заданной температуре, последовательно переходя к другим температурам, отличающимися на 4–5 0С.

**2** **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (6 часов)**

**Цель работы**: познакомиться с одним из методов измерения давления насыщенного пара жидкости; определить величину ΔНИСП графическим и расчетным методами, методом наименьших квадратов; сравнить результаты экспериментов со справочными.

**Материалы и оборудование:** колба коническая стеклянная объемом 0,5 л, специальный сосуд из стекла для исследуемой жидкости емкостью 100 см3, тройник стеклянный ∅ 8 мм, трубка резиновая ∅ 14 мм, пробка резиновая ∅ 30 мм, кран трехходовой стеклянный (диаметр трубок 8 мм), водяная баня объемом 1,5 л, обратный холодильник, термометр ртутный 0 – 100 0 С, штатив лабораторный, вакуумметр ( 0−1) кгс/см2, электроплитка, насос Камовского.

**2.1 Установка для измерений**

В работе измерение давления насыщенного пара жидкости в зависимости от температуры производится динамическим методом. Установка для измерений показана на рисунке 4.

Перед экспериментами в колбу 2 наливают исследуемую жидкость в таком количестве, чтобы её высота приблизительно составляла три четверти диаметра сосуда. Колба закрывается пробкой с термометром 3, конец которого должен быть погружен в жидкость на высоту сосуда с термометрической жидкостью, и помещается в жидкостную баню 1. Уровень жидкости в бане должен быть несколько выше уровня исследуемой жидкости в колбе. Температура водяной бани должна изменяться равномерно и в течение опыта отличаться не более чем на 20С от температуры исследуемой жидкости. Колба 2 соединена с обратным холодильником 4, который служит для конденсации образующихся паров жидкости и возвращения её в колбу для жидкости. Это необходимо для предупреждения конденсации паров на стенках соединительных трубок 5 и в вакуумметре 6.

Емкость 7 используется для более равномерного и плавного регулирования давления в элементах установки. Вакуумметр измеряет давление в системе. С помощью крана 8 осуществляется подключение или отключение газового пространства измерительной установки к атмосфере или вакуумному насосу.

Емкость 7 выполняет роль как буферной емкости, так и предохранительной. В последнем случае она защищает вакуумный насос от попадания в него паров исследуемого вещества и газовое пространство установки от масла насоса. В качестве вакуумного насоса может быть использован насос Камовского или других типов.

 4 5 6

 3

 7 К вакуумному

 2  насосу

 1

 8

1 – жидкостная баня, 2 – колба для исследуемой жидкости, 3 – пробка с термометром, 4 – обратный холодильник, 5 – соединительные трубки,

6 – вакуумметр, 7 – предохранительная емкость, 8 – трехходовой кран

Рисунок 4 – Схема установки определения давления насыщенного пара над жидкостью

**2.2 Порядок выполнения работы**

Налить исследуемую жидкость в колбу 2. Установить её в водяную баню и герметично подсоединить к обратному холодильнику. Долить воду в емкость водяной бани до нужного уровня (уровень жидкости в бане должен быть несколько выше уровня исследуемой жидкости в колбе).

Включить нагрев водяной бани подключением вилки электронагревателя к розетке электрической сети. Нагреть исследуемую жидкость, наблюдая за показаниями термометра, до температуры заданной преподавателем. С помощью крана 7, поворотом его на 900 ручки, отсоединить газовое пространство установки от атмосферы и соединить его с вакуумным насосом. Вращением маховика насоса создать в установке разряжение, чтобы начался процесс кипения жидкости. Он проявляется в том, что происходит образование пузырьков пара в объеме жидкости. Записать температуру кипения (показание термометра) и показание вакуумметра. После чего соединить пространство установки с атмосферой поворотом ручки крана 7. Повторить опыт при другой более высокой температуре, чем первая на 3 – 5 0 С. При этом после достижения нужной температуры – снова соединить пространство установки с вакуумным насосом поворотом крана 7 на 900; вращением маховика насоса создать разряжение, при котором жидкость начинает кипеть. Записать в этот момент температуру и показание вакуумметра и снова соединить пространство установки с атмосферой до установления следующей температуры. Повторить 6–7 измерений.

При создании разряжения в установке нужно быть внимательными. Высокое разряжение может вызвать выброс жидкости из колбы 2, и опыт будет испорчен. Допускается выход за пределы 70 0 С, но не более чем на 8 0 С.

Значения температур и показания вакуумметра занести в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты измерений и расчетов

|  |  |
| --- | --- |
| Температура | Давление |
| t,0C | T, K | 103 | вакуумметра | барометра | пара | lgP |
|  |  | T | кгс/см2 | Па | Па | Па |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |

После проведения опыта отключить электронагреватель от электрической сети, поворотом ручки крана 7 соединить газовое пространство установки с атмосферой.

**2.3 Обработка результатов измерений**

Для того чтобы экспериментальные данные использовать в вычислениях каких-либо характеристик жидкости, необходимо их несколько преобразовать.

Во – первых, температуру нужно перевести из градусов 0 С в градусы К и вычислить величины 1/Т или 10 3/Т.

Во – вторых, показания вакуумметра не являются давлениями насыщенного пара изучаемой жидкости, а характеризуют разность между атмосферным давлением и давлением в установке. Давление пара равно абсолютному давлению, которое в данном случае определяется по формуле:

 Р = РАТ − РВ,

где РАТ – атмосферное давление (задается преподавателем или инженером лаборатории), Па;

 РВ – показание вакуумметра, Па.

Результаты всех преобразований данных опыта занести в таблицу 1. Рассчитать теплоту испарения исследуемой жидкости тремя способами:

 – графическим;

 – расчетным (аналитическим);

 – с применением метода наименьших квадратов.

Необходимо вычислить относительную погрешность в определении теплоты испарения, её верхнее и нижнее значения.

Для графического определения ΔНИСП по опытным данным построить график в координатах lgP − 1/T (см. рисунок 3). Найти тангенс угла наклона линии, проведенной через экспериментальные точки. По формуле (18) рассчитать теплоту испарения изучаемой жидкости.

При расчетном методе нахождения теплоты испарения использовать формулу (17), разрешив ее относительно ΔНИСП. В этом случае расчет теплоты испарения провести для трех интервалов температур. В качестве интервалов можно, например, взять: начальная температура − средняя; средняя − последняя; начальная − последняя. Допускается выбор других интервалов температур. Из трех значений теплоты испарения рассчитать среднюю величину ΔНСР.

Для применения метода наименьших квадратов по экспериментальным данным провести вычисления и заполнить таблицу 2.

После этого вычислить величину С:

 103 10 3

 nΣ lgPi ⎯ − Σ ⎯ . Σ lgPi

 ΔН Тi Ti

 − ⎯⎯⎯⎯ = ⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯ = C

 2,3 .10 3 R 103 103

 nΣ ( ⎯ ) 2 − (Σ ⎯ ) 2

 Ti Ti

и теплоту испарения по формуле

 ΔН = − 2,3 R C . 10 3.

Таблица 2 – Величины для вычисления теплоты испарения жидкости

методом наименьших квадратов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № изм. | 103⎯Тi | lgPi | 103( ⎯ )2Тi |  103lgPi ⎯ Тi |
| 12n |  |  |  |  |
|  |  103Σ ⎯ Тi | Σ lgPi | 103Σ( ⎯ )2 Тi |  103Σ lgPi ⎯ Тi |

Для вычисления относительной погрешности в определении теплоты испарения сначала получим формулу. Для этого представим выражение (16) в виде

 T2 . T1

 ΔН = R ⎯⎯⎯ (lnP2 − lnP1). (19)

 T2 − T1

Видно, что в расчетную формулу значения теплоты испарения входят величины температуры и давления, которые измеряются в опыте с некоторой погрешностью. Следовательно, погрешность экспериментально определяемой величины будет складываться из погрешностей измерения температуры и давления в проводимом опыте (на всех стадиях опыта). Чтобы через эти погрешности найти погрешность вычисляемой величины, прологарифмируем формулу (19)

 lnΔH = lgR + lgT2 + lnT1 + ln(lnP2 − lnP1) − ln(T2 − T1).

Продифференцируем полученное соотношение

 dΔH dT2 dT1 d(T2 − T1) d( lnP2 − lnP1)

 ⎯⎯ = ⎯− + ⎯− − ⎯⎯⎯⎯ + ⎯⎯⎯⎯⎯⎯ . (20)

 ΔH T2 T1 T2 − T1 lnP2 − lnP1

Подставим в равенство (20) вместо дифференциалов погрешность определяемой величины и погрешности приборов (термометра и вакуумметра) с учетом, что эти погрешности в худшем случае будут складываться. Окончательная формула для расчета относительной погрешности теплоты испарения примет вид

 ΔP ΔP

 ⎯ + ⎯

 Δ(ΔН) P2 P1 ΔT ΔT 2ΔT

 ⎯⎯ = ⎯⎯⎯⎯ + ⎯ + ⎯ + ⎯⎯− , (21)

 ΔH lnP2 − lnP1 T1 T2 T2 − T1

где Р1 и Р2 – начальное и конечное давление пара в проведенном эксперименте (см. таблицу 1), Па;

 Т1 и Т2 – начальная и конечная температуры измерений;

 ΔР – погрешность показаний вакуумметра (ΔР = 0,005 кгс/см2 = 0,5 . 10 3) Па;

 ΔТ – погрешность термометра (ΔТ = 1 К).

По полученной формуле рассчитать относительную погрешность измерения теплоты испарения жидкости.

После этого вычислить абсолютную погрешность определения теплоты испарения Δ(ΔН). При этом принять значение теплоты испарения, полученное расчетом (среднюю величину).

Найти пределы, в которых находится средняя расчетная теплота испарения. Нижний предел значения ΔН определить вычитанием абсолютной погрешности из средней расчетной теплоты испарения, верхний – прибавлением к ней значения Δ(ΔН).

Результаты всех расчетов свести в таблицу 3.

Таблица 3 – Величина теплоты испарения исследуемой жидкости в интервале температур

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Обозначение | Метод определения | Относительная | Пределы значения ΔНИСП. | Справочное |
| величины | графический | наименьших квадратов | расчетный | ошибка | верхний | нижний | значение |
| ΔНИСП.,кДж/моль |  |  |  |  |  |  | 2358,кДжкг |

Найденные по результатам эксперимента теплоты испарения жидкости сравнить со справочной величиной. Сделать вывод о причинах расхождений в значениях ΔНИСП справочной и полученной тремя методами. Отметить преимущества и недостатки каждого метода.

**2.4 Требования к отчёту по работе**

В отчёте по работе необходимо привести: цель работы, краткую теоретическую часть, результаты экспериментов, их обработку и выводы.

Цель работы должна отражать метод определения давления насыщенного пара, величины, которые рассчитываются в работе, методы обработки опытных данных.

В теоретической части привести основные понятия и определения, относящиеся к однокомпонентным системам. Основу содержания теоретического материала должны составлять ответы на контрольные вопросы по работе. Следует обратить внимание на формулы, которые будут использованы при обработке результатов опыта.

Данные, полученные в ходе проведения работы, представлять в виде рекомендованных таблиц. Все рассчитанные величины должны приводиться с указанием размерности. Таблицы, график выполнять аккуратно с помощью линейки, карандаша (ручки).

Сначала проводятся черновые расчеты по обработке данных экспериментов. После проверки их правильности преподавателем они заносятся в отчёт.

В выводах по работе указать название величин, которые получены, каким методом, как они отличаются от справочных значений.

Отчёт пишется на листах тетрадной бумаги с указанием группы, фамилии и инициалов студента, аккуратно, без зачеркиваний текста и выполненных расчетов.

Небрежно оформленный отчёт не принимается.

**3 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ**

В работе для нагревания водяной бани используется электронагреватель. Основные элементы экспериментальной установки изготовлены из стекла. При проведении лабораторной работы нужно соблюдать электробезопасность и приемы безопасного обращения со стеклянными изделиями.

Перед проведением работы ознакомиться с методикой её проведения, последовательностью включения и выключения лабораторной установки. Включение электронагревателя осуществлять, убедившись в исправности токоподводящих проводов, вилки включения и розетки. Обращать внимание на стеклянные элементы установки (отсутствие трещин).

При выполнении работы не оставлять включенную установку без присмотра. Проводить эксперимент при параметрах, заданных преподавателем. Аккуратно обращаться с краном переключения установки в разные режимы её работы. Не отвлекаться во время проведения работы посторонними разговорами и делами. При неуправляемом выходе установки за пределы заданных параметров (температуры) немедленно выключить её. О случившемся сообщить преподавателю или инженеру лаборатории.

После завершения эксперимента выключить лабораторную установку в соответствии с методическими рекомендациями. Сделать уборку на рабочем месте и сдать его преподавателю или инженеру.

**4 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ**

1. Какая система называется гетерогенной? Дать определения понятиям: фаза, компонент системы. Особенность в определении числа компонентов системы.

2. Каким уравнением записывается правило фаз Гиббса? Назвать все величины уравнения и сформулировать правило.

3. Написать общие условия равновесия компонента в двух фазах гетерогенной системы.

4. Какие системы называют однокомпонентными? Общая характеристика таких систем.

5. Изобразить диаграмму Р-t однокомпонентной системы. Каким состояниям вещества отвечают на диаграмме области, линии, точки?

6. Привести примеры применения правила фаз Гиббса к однокомпонентной системе, используя Р-t диаграмму.

7. Сделать вывод уравнения Клапейрона – Клаузиуса. Для каких целей используют это уравнение?

8. Применить уравнение Клапейрона – Клаузиуса к превращению вещества в газообразное состояние.

9. Какова цель выполняемой работы? Какой метод измерения давления насыщенного пара жидкости используется в работе?

10. Объяснить устройство лабораторной установки и порядок выполнения работы.

11. Как обрабатываются результаты измерений?

**5** **ЗАДАЧИ**

1. Вычислите коэффициенты А и В в уравнении

 B

 lgP = A − ⎯ ,

 T

выражающем зависимость давления насыщенного пара жидкого алюминия от температуры. Проверьте полученное уравнение, вычислив температуру при давлении в нормальных условиях (ТН.Т.К = 2600 К). При решении задачи использовать значения давления паров алюминия при следующих температурах:

|  |  |
| --- | --- |
| Т, К | 1734 1974 2093 2237 |
| Р, Па | 89,3 1333 3972 1,341 .10 4 |

Ответ: А = 11,628; В = 16,78 .10 4 ; Т = 2537 К .

2. Вычислите температуру плавления, давление насыщенного пара при этой температуре и теплоту испарения серебра по данным зависимости давления насыщенного пара (Па) от температуры, если:

 – для твердого серебра

 1,402 .10 4

 lgP = 13,892 − ⎯⎯⎯⎯;

 T

 – для жидкого серебра

 1,334 . 10 4

 lgP = 13,347 − ⎯⎯⎯⎯ .

 T

Ответ: ТП. = 1247,7 К ; РТ. ПЛ= 452,9 Па; ΔНИСП. = 12,997 кДж/моль.

3. Динамическим методом при атмосферном давлении 750 мм рт. ст. измерены температуры кипения дистиллированной воды в зависимости от давления. Экспериментальные результаты представлены в таблице 4.

Таблица4 -– Температура кипения воды при разных давлениях

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № измерения | Температура, 0 С | Показания вакуумметра, кгс/см2  |
| 123456 | 51,556,460,565,370,570,0 | 0,860,810,760,710,650,62 |

В соответствии с методическими рекомендациями определить теплоту испарения воды:

 – графическим;

 – аналитическим;

 – методами и с использованием метода наименьших квадратов.

Сравнить теплоту испарения со справочной величиной и сделать выводы.

**ЛИТЕРАТУРА**

 1. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – М.: Высшая школа, 1988 . – 479 с.

 2. Зимон, А.Д., Физическая химия учебник для вузов/А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000. – 320 с.

 3. Бокштейн, Б.С. Краткий курс физической химии учебное пособие/ Б.С. Бокштейн, М.И. Менделев. – М.: ЧеРо, 1999. – 232 с.

 4. Практикум по физической химии /под ред. С.В. Горбачева.

– М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

 5. Практикум по физической химии: учебное пособие для студентов химико-технологических. специальностей вузов./под ред. И.В.Кудряшова. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.

 6. Кудряшов, И.В. Сборник задач и примеров по физической химии/И.В. Кудряшов, Г.С.Каретников. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.

 7. Гамеева, О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии/О.С. Галеева. – М.: Высшая школа, 1980. – 270 с.

 8. Романцева, Л.М. Сборник задач и упражнений по общей химии. учебное пособие для нехимических специальностей вузов /Л.М. Романцева, З.Л. Лещинская, В.А. Суханова. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.

 9. Краткий справочник физико-химических величин /под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.О.: Химия, 1983. – 231 с.