

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ДИССОЦИАЦИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА МЕТОДОМ ТЕНЗИМЕТРИИ

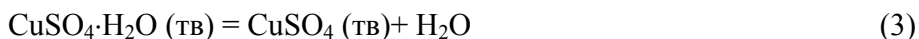
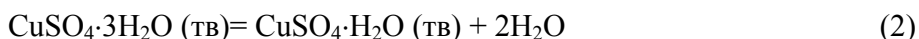
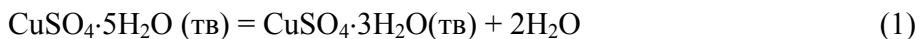
I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Если нагреть какую-либо соль, содержащую кристаллизационную воду, то она распадается на низший гидрат (или безводную соль) и водяной пар. Так как здесь имеются два компонента (соль и вода) и три фазы, а именно: гидрат, низший гидрат (или безводная соль) и пар, то согласно правилу фаз, число степеней свободы равно

$$f = c - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

Система является моновариантной и, следовательно, каждой температуре соответствует определенное давление пара (давление диссоциации), которое не зависит от количеств отдельных фаз.

Примером может служить диссоциация кристаллогидратов медного купороса:



Знание давления диссоциации кристаллогидрата при различных температурах позволяет выяснить поведение его при хранении во влажном воздухе. Соль будет терять влагу (выветриваться), если давление водяного пара в воздухе будет меньше давления диссоциации при данной температуре. И, наоборот, соль будет расплываться на воздухе, если парциальное давление водяных паров в воздухе будет больше давления диссоциации кристаллогидрата.

Равновесия (1-3) можно рассматривать как гетерогенные химические равновесия.

Например, условия равновесия (3) записываются как

$$\mu_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{CuSO}_4} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}; \quad T_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = T_{\text{CuSO}_4} = T_{\text{H}_2\text{O}}; \quad p_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CuSO}_4} = p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

Зависимость давления диссоциации (давления пара воды) кристаллогидрата (давления пара воды) от температуры имеет вид:

$$\left(\frac{d \ln p_{\text{дисс.}}}{dT} \right) \approx \frac{\Delta H_{\text{дисс.}}^\circ}{RT^2}. \quad (5)$$

Знак « \approx » означает, что в уравнении (5) мы можем пренебречь зависимостью химических потенциалов $\mu_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, μ_{CuSO_4} от давления.

$\Delta H_{\text{дисс.}}^{\circ}$ в измеряемом диапазоне температур принимается постоянной и может быть отнесена к 298 К.

Стандартную энергию Гиббса реакции диссоциации кристаллогидрата на безводную соль и водяной пар можно определить по формуле:

$$\Delta G_{\text{дисс.}}^{\circ} = -RT \ln K; \quad K = \frac{P_{\text{дисс}}}{p^0 = 1 \text{ бар}}; \quad K_p = K \cdot (p^0 = 1 \text{ бар}) = p_{\text{дисс}} \quad (6)$$

где K_p – константа равновесия реакции диссоциации (3).

Энтальпия диссоциации кристаллогидрата для температуры 298 К может быть получена из экспериментальной зависимости $\ln p_{\text{дисс}} = a + \frac{b}{T}$ (интегральная форма уравнения (5).

$$b = -\Delta H_{\text{дисс.}}^{\circ} / R \quad (7)$$

Для определения стандартной энтропии реакции диссоциации используем формулу:

$$\Delta S_{\text{дисс.}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{дисс.}}^{\circ} - \Delta G_{\text{дисс.}}^{\circ}}{T} \quad (8)$$

Тепловой эффект реакции разложения кристаллогидрата на безводную соль и на жидкую воду равен:

$$\Delta H_{\text{разл.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{дисс.}}^{\circ} - \Delta H_{\text{исп.}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) \quad (9)$$

Теплота гидратации безводной соли (или низшего кристаллогидрата) равна:

$$\Delta H_{\text{гидр.}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{разл.}}^{\circ} \quad (10)$$

Таким образом, измерение температурной зависимости давления пара над кристаллогидратом позволяет определить ряд термодинамических функций диссоциации кристаллогидрата. Для измерения давления пара используют метод тензиметрии. В зависимости от условий парообразования методы тензиметрии можно разделить на статические, динамические и кинетические. В статических методах исследуют газофазные равновесия в замкнутых предварительно вакуумированных реакторах. В динамических методах испарение конденсированной фазы происходит в открытой системе, через которую пропускают газ. В кинетических исследуют испарение вещества в вакууме (с

открытой поверхности – метод Ленгмюра, или через маленькое отверстие – метод Кнудсена, или через два противоположных отверстия в камере, закручивающейся под действием струи пара – торсионный метод).

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

Для определения зависимости давления насыщенного пара жидкостей от температуры используется прибор, изображенный на рисунке.

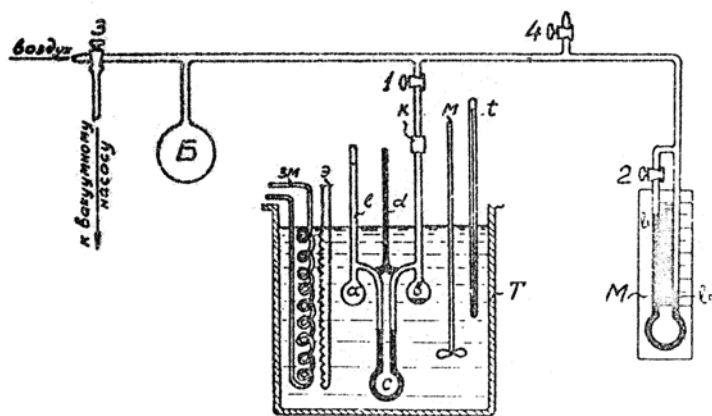


Рис. 1 Тензиметр – прибор для определения давления насыщенного пара жидкости в зависимости от температуры.

2. Проведение экспериментов

Предварительная подготовка тензиметра к работе выполняется сотрудником практикума.

Студенты присоединяют готовый тензиметр с помощью вакуумной каучуковой трубки к вакуумной установке и откачивают форвакуумным насосом (на рисунке не показан) остатки воздуха из прибора. Для этого открывают кран 1, а трехходовой кран 3 ставят в такое положение, чтобы установка оказалась соединенной с насосом (краны 4 и 2 должны быть закрыты). Через 5-10 мин откачку прекращают, краны 3 и 1 закрывают и осторожно с помощью сотрудника практикума, наклонив тензиметр, переливают ртуть из шарика "в" в манометрическую трубку "с" (наличие каучукового соединения позволяет это сделать).

После этого укрепляют тензиметр вертикально в термостате T , находящемся при комнатной температуре. Термостат снабжен мешалкой m , электронагревателем

Э, металлическим змеевиком "зм" с холодной водой и термометром. После прекращения вакуумирования выжидают 10 мин, чтобы прибор принял температуру термостата. Затем, предварительно открыв кран 1, через кран 4, соединяющий прибор с внешней атмосферой, очень медленно впускают воздух до установления ртути в обоих коленах манометра "с" на одном уровне. Присоединенный к системе баллон *Б* большой емкости служит буфером, т.е. позволяет плавно изменять давление в системе над шариком, впуская, или, наоборот, откачивая воздух из системы. Когда ртуть в обоих коленах манометра "с" установится на одном уровне, тогда давление воздуха, отмеченное по манометру *М* и давление насыщенного пара над кристаллогидратом в шарике "а" станут равными. В этом необходимо убедиться, наблюдая равенство уровней в обоих коленах манометра "с" в течение 3 мин при постоянной температуре. Показания манометра *М* (давление, равное разности уровней ртути левого и правого колен манометра) заносят в таблицу.

Затем производят измерение давления насыщенного пара жидкости при более высоких температурах. Для этого, включив нагреватель термостата и мешалку, повышают температуру термостата на несколько градусов (5° - 6°), причем, все время осторожно через кран 4 (кран 2 закрыт) впускают в систему маленькие порции воздуха и таким образом непрерывно выравнивают уровни манометра "с". После установления в термостате намеченной температуры, уравнив давления в манометр "с" и выждав 3 мин, записывают показания манометра *М* в таблицу 1. Таким же образом, постепенно повышая температуру термостата, определяют давление насыщенного пара жидкости при нескольких температурах (интервал температур предлагается преподавателем или сотрудником практикума). Всего проводят 8-10 определений.

После этого необходимо снять серию точек при охлаждении термостата. Для этой цели, не вынимая прибор из термостата, начинают медленно охлаждать его (для охлаждения через змеевик пускается слабый ток холодной воды из водопровода) и так же, как было указано выше, отмечают давление пара при нескольких температурах. Значения температур при охлаждении следует выбирать такими, чтобы они заполняли промежутки между наблюдениями первой серии

(нагревание термостата). При охлаждении термостата для выравнивания уровней ртути в обоих коленах манометра "с" необходимо медленно откачать воздух из прибора с помощью крана 3 при закрытом кране 4. Когда кривая охлаждения будет снята, надо, не отсоединяя тензиметр от установки, вынуть его из термостата, перелить (под наблюдением сотрудника практикума) ртуть обратно в резервуар "в", после чего, отключив краном 3 насос и впустив в насос воздух, медленно открыть кран 4 и при открытом кране 1 пустить во все части установки воздух.

Меры предосторожности.

1) Для успешного проведения работы все краны нужно открывать осторожно, т.к. в противном случае опыт может быть испорчен. При быстром впуске воздуха ртуть может быть переброшена из манометрической трубки в вещество, а при быстрой откачке ртуть, может быть переброшена в резервуар "в". По тем же соображениям надо медленно нагревать и охлаждать термостат.

2) Кран у измерительного манометра M не трогать. Он служит для создания Торричеллевой пустоты, когда манометр приводится в рабочее состояние.

III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты эксперимента записать в таблицу 1.

Таблица 1.

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Давление пара в мм рт. ст., P		
		левое колено манометра M , P_l	правое колено манометра M , P_n	$P = P_l - P_n$
1.				
2.				
3.				
.....				

1) По данным таблицы 1 построить графическую зависимость $\ln p : 1/T$ и провести ее обработку с помощью линейной аппроксимации $y = a + b \cdot x$ ($y = \ln p$, $x = 1/T$, К).

2) По найденным значениям "а" и "b" определить $\Delta H_{\text{дисс.}}^\circ$ кристаллогидрата и оценить погрешность полученной величины.

- 3) Определить теплоту гидратации CuSO_4 , жидкой водой ($\Delta_{\text{исп.}} H_{298}(\text{H}_2\text{O})=44.01$ кДж/моль).
- 4) Рассчитать $\Delta_{\text{дисс.}} G_{298}^\circ$ диссоциации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на безводную соль и водяной пар.
- 5) Рассчитать изменение энтропии $\Delta_{\text{дисс.}} S_{298}^\circ$ реакции диссоциации на безводную соль и пар.

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет должен содержать краткое описание работы с указанием всех использованных формул.

- 1) Таблица 1 (экспериментальные результаты).
- 2) график $\ln p : 1/T$.
- 3) Результаты расчетов занести в таблицу 2.

Таблица 2. Термодинамические функции реакции разложения кристаллогидрата сульфата меди.

Реакция	$\Delta H_{\text{дисс.}}^\circ (298)$ $\text{H}_2\text{O} - \text{пар}$	$\Delta H_{\text{гидр.}}^\circ (298)$ $\text{H}_2\text{O} - \text{жидк.}$	$p_{\text{H}_2\text{O}},$ $T=298 \text{ K}$	$\Delta G_{\text{дисс.}}^\circ (298)$ $\text{H}_2\text{O} - \text{пар}$	$\Delta S_{\text{дисс.}}^\circ (298)$ $\text{H}_2\text{O} - \text{пар}$