



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАСТВОРЫ

Методические указания
к лабораторным работам № 5, 6

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.344

Фазовое равновесия. Растворы: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных. – Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2019. - 15 с.: ил.

Рассмотрены теория равновесия в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Описана методика экспериментального определения коэффициента распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом, а также построение диаграммы взаимной растворимости углеводород-анилин.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 22.03.01, 22.03.02 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.344

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.
(Самарский государственный технический университет)

© Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Н.А.,
Стифатов Б.М., Ильиных Е.О.,
составление 2019

© Самарский государственный
технический университет, 2019

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Закон распределения двух несмешивающихся жидкостей

Если в систему, состоящую из двух взаимно нерастворимых и химически не взаимодействующих жидкостей, ввести третий компонент, способный растворяться в этих жидкостях, то он, растворяясь в них, распределяется между ними совершенно определенным образом. В результате образуется трехкомпонентная двухфазная система. Первая фаза (I) представляет собой раствор третьего компонента в первой жидкости, а вторая фаза (II) – во второй.

Закон распределения третьего компонента между двумя несмешивающимися фазами можно вывести из условия равновесия в гетерогенной системе. Этим условием является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах, образующих данную систему.

Для третьего компонента в двухфазной системе условие равновесия между фазами I и II выражается равенством:

$$\mu_3^I = \mu_3^{II}.$$

Подставим в равенство уравнение связи химического потенциала i -того компонента системы с его концентрацией C , считая растворы разбавленными

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i,$$

где μ_i - химический потенциал i -того компонента; μ_i^0 - стандартный химический потенциал i -того компонента, равный μ_i при единичной концентрации i -того компонента C_i ; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.

После подстановки равенство (1) принимает вид:

$$\mu_3^{0,I} + RT \ln C_3^I = \mu_3^{0,II} + RT \ln C_3^{II}$$

или

$$\ln \frac{C_3^I}{C_3^{II}} = \frac{\mu_3^{0,II} - \mu_3^{0,I}}{RT} \quad (4)$$

Правая часть уравнения (4) является величиной постоянной, если температура постоянная. Отсюда

$$\ln \frac{C_3^I}{C_3^{II}} = const$$

при $T = const$ и, следовательно

$$\frac{C_3^I}{C_3^{II}} = K \quad (5)$$

где K – коэффициент или константа распределения.

Из соотношения (5) вытекает формулировка закона распределения.

Отношение концентрации третьего компонента в двух равновесных жидких фазах (I и II) при постоянной температуре является величиной постоянной, не зависящей от количества введенного в систему третьего компонента при условии, что образовавшиеся растворы можно считать разбавленными.

Если количество введенного третьего компонента достаточно велико и образовавшиеся при его растворении растворы нельзя считать разбавленными (идеальными), то закон распределения записывают аналогично, но вместо равновесных концентраций нужно поставить активности, то есть

$$K = \frac{a_3^I}{a_3^{II}}$$

Соотношения (5) и (6) справедливы, если третье вещество при растворении в I и II растворителях не диссоциирует и не ассоциируется, то есть не изменяет своего молекулярного состояния. Если же последнее происходит, то закон распределения записывают в виде:

$$K = \frac{(C_3^I)^n}{C_3^{II}}$$

где $n = M_3^{II} / M_3^I$; M_3^I, M_3^{II} – средняя молекулярная масса третьего вещества в I и II растворителях соответственно.

2. Экстракция

Примером практического применения закона распределения является *экстракция*, под которой понимают извлечение вещества из раствора подходящим растворителем, который не смешивается с первым и в то же время растворяет извлекаемое вещество в большем количестве, чем первый.

Для экстракции многих органических веществ часто используют диэтиловый эфир, а для неорганических веществ – воду.

Рассмотрим полноту извлечения вещества из раствора в зависимости от числа актов экстрагирования и объема экстрагента.

Пусть в объеме V I-ой фазы находится m_0 (г) вещества, подлежащего извлечению n порциями экстрагента (II-я фаза) объемом по v мл каждая, при коэффициенте распределения K , и пусть после первого экстрагирования в растворе V останется масса m_1 . Тогда в экстракт перейдет масса $(m_0 - m_1)$ этого вещества. Коэффициент распределения

$$K = \frac{C_3^I}{C_3^{II}} = \frac{m_1/V}{(m_0 - m_1)/v} = \frac{m_1 v}{V(m_0 - m_1)},$$

где C_3^I и C_3^{II} – концентрации извлекаемого вещества в фазах I и II соответственно. Преобразованием последнего уравнения получим

$$m_1 = m_0 \frac{KV}{KV + v}.$$

После второго экстрагирования в растворе останется m_2 неизвлеченного вещества, а в экстракт перейдет $(m_1 - m_2)$ вещества. Тогда

$$K = \frac{m_2/V}{(m_1 - m_2)/v} = \frac{m_2 v}{V(m_1 - m_2)}$$

или

$$m_2 = m_1 \frac{KV}{KV + v} = m_0 \left(\frac{KV}{KV + v} \right)^2.$$

После n -ного экстрагирования в растворе останется

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV}{KV + v} \right)^n \quad (8)$$

Если же экстрагировать один раз объемом nv экстрагента, то в растворе останется

$$m_{nv} = m_0 \frac{KV}{KV + v} \quad (9)$$

Анализ формул (8) и (9) показывает, что $m_{nv} > m_n$, то есть извлечение растворенного вещества будет более полным, если экстрагирование вести последовательно n раз порциями V растворителя, нежели один раз объемом растворителя nv . Масса извлеченного из раствора вещества рассчитывается по уравнению Шилова-Нернста:

$$m_s = m_0 - m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{KV}{KV + v} \right)^n \right] \quad (10)$$

3. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей

Многие жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью, тогда в некотором интервале температур и состава при их смешении образуются два жидких слоя (две фазы). При этом каждый из слоев имеет строго определенный состав, отвечающий данной температуре. Этот состав не меняется при добавлении (в определенных пределах) новых порций любого из компонентов.

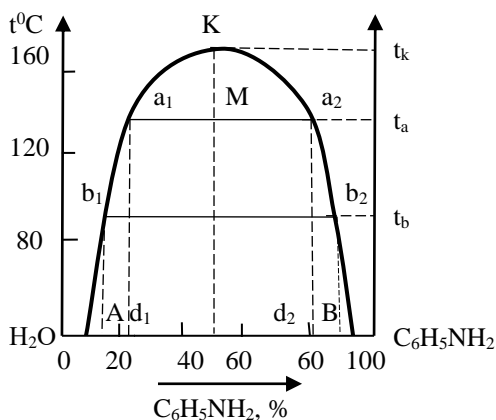


Рис. 1. Диаграмма состояния системы анилин-вода.

Рассмотрим двойную систему «анилин-вода», диаграмма состояния которой схематически приведена на рис. 1. При смешении воды и анилина в любых соотношениях от A до B образуются два слоя, один из которых представляет собой насыщенный раствор анилина в воде, а второй – насыщенный раствор воды ванилине.

Кривая AK характеризует зависимость концентрации анилина в воде от температуры. Кривая BK описывает изменение концентрации воды в анилине с изменением температуры.

Из диаграммы состояния системы «анилин-вода» (рис. 1) следует, что с повышением температуры увеличивается взаимная растворимость компонентов, составы равновесных слоев сближаются и при температуре t_k оба слоя становятся одинаковыми по составу: кривые AK и BK сливаются. Температура t_k , выше которой жидкости смешиваются в любых соотношениях, образуя раствор, называют *верхней критической температурой растворения*. При приближении к критической температуре жидкость опалесцирует (критическая опалесценция). Это явление связано с тем, что вблизи критической температуры растворения возникают значительные местные периодические измене-

ния плотности, так называемые флуктуации плотности, приводящие к неоднородности вещества. Это вызывает сильное рассеивание света в веществе и своеобразный оптический эффект.

Кривую *AKB* называют *кривой расслоения*, так как она разделяет диаграмму на две области – область существования гетерогенных систем (внутри кривой) и область существования гомогенных систем (вне кривой). Точки пересечения *коннод* a_1a_2 и b_1b_2 с кривой расслоения характеризуют составы находящихся в равновесии растворов (фаз), которые называют *сопряженными*. Например, смесь анилина и воды при температуре t_a образует два слоя: анилиновый, состав которого характеризуется точкой d_2 , и водный, состав которого характеризуется точкой d_1 . Масса каждой фазы может быть найдена по *правилу рычага* как

$$\frac{\text{масса раствора } C_6H_5NH_2 \text{ в } H_2O}{\text{масса раствора } H_2O \text{ в } C_6H_5NH_2} = \frac{Ma_2}{Ma_1}.$$

Из изложенного выше следует, что добавление в систему при постоянной температуре некоторых количеств анилина и воды изменяет относительные количества находящихся в равновесии фаз при неизменном их составе.

Известны системы, имеющие нижнюю критическую точку растворения (кривая проходит через минимум), и системы, обладающие как верхней, так и нижней критической температурой растворения.

Наиболее распространенным методом изучения ограниченной растворимости двух жидкостей является метод В.Ф. Алексеева. Для определения критической температуры растворения применяют приближенное *правило прямолинейного диаметра В.Ф.Алексеева*. Согласно этому правилу, среднее арифметическое из состава равновесных жидких фаз является линейной функцией температуры. Точка пересечения этой прямой с кривой расслоения отвечает критической температуре растворения. Это правило, также, как и правило рычага, соблюдается, если состав выражен в массовых долях.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5	Закон распределения
----------------------------	---------------------

Цель работы: проверка выполнения закона распределения на примере трехкомпонентной системы иод-вода-четырёххлористый углерод.

Вода (H_2O) и четыреххлористый углерод (CCl_4) являются практически несмешивающимися жидкостями. Иод (I_2) растворяется и в воде, и в четыреххлористом углероде. Для достижения поставленной цели нужно решить две задачи.

1. Определить коэффициенты распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом для двух систем с различным содержанием компонентов (в соответствии с заданием преподавателя).

2. Сравнить найденные значения и сделать вывод о выполнимости закона распределения для трехкомпонентной системы $\text{I}_2\text{-H}_2\text{O-CCl}_4$.

Приборы и реактивы

1. Четыреххлористый углерод (CCl_4).
2. Раствор I_2 в CCl_4 .
3. Вода дистиллированная.
4. Цилиндры мерные на 50 мл.
5. Колбы круглодонные на 150 мл (2 шт.).
6. Тряска электрическая.
7. Делительная воронка.
8. Колбы конические на 100 мл (6 шт.).
9. Пипетки аналитические на 2 и 10 мл.
10. Штатив под бюретку.
11. Бюретка на 25 мл.
12. Микробюретка на 1 мл.
13. Капельница с 1% раствором крахмала.
14. Стеклянная палочка с резиновым наконечником.
15. Груша резиновая.

План выполнения работы

1. Приготовить две системы (смеси) $\text{CCl}_4\text{-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ в соответствии с заданием.
2. Привести смеси в состояние фазового равновесия.
3. Разделить смеси на фазы I_2 в CCl_4 и I_2 в H_2O .
4. Определить титрованием концентрацию иода в четыреххлористом углероде в обеих системах.
5. Определить титрованием концентрацию иода в воде в обеих системах.

6. Рассчитать коэффициент распределения I_2 между CCl_4 и H_2O для первой и второй систем.

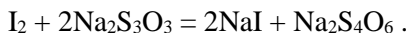
7. Сравнить полученные значения коэффициентов распределения для обеих систем и сделать вывод о выполнимости закона распределения.

Ход выполнения работы

1. *Приготовление смесей $CCl_4-I_2-H_2O$.* В двух колбах (№ 1 и № 2) готовят смеси, содержащие разные количества H_2O , CCl_4 и I_2 (по заданию преподавателя). Содержимое колб перемешивают в течение 30 мин с помощью встряхивающей машины, при этом устанавливается фазовое равновесие между водной фазой и фазой I_2 в CCl_4 .

2. *Разделение смеси на фазы.* Содержимое колбы № 1 переносят в делительную воронку и дают фазам полностью отделиться друг от друга. Если на поверхности водной фазы остались «на плаву» 1-2 капли фазы CCl_4 , тогда растворы осторожно перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником так, чтобы капли CCl_4 опустились на дно делительной воронки. После расслоения фазу CCl_4 (нижний слой) сливают в специально подготовленную коническую колбу (с надписью I_2 в CCl_4), оставляя небольшой объем в делительной воронке. Остаток фазы CCl_4 и небольшой объем водной фазы из делительной воронки сливают в отходы, а оставшуюся часть водной фазы – в другую, специально подготовленную коническую колбу (с надписью I_2 в H_2O).

3. *Определение концентрации иода в равновесных жидких фазах.* Растворы титруют стандартным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в присутствии индикатора – свежеприготовленного раствора крахмала:



3.1. *Определение концентрации иода в растворе четыреххлористого углерода. **Внимание! Отбор проб проводить с помощью груши.***

Из колбы с раствором иода в четыреххлористом углероде отобрать пипеткой две параллельные пробы по 2 мл в две конические колбы для титрования, добавить в каждую колбу по 10 мл дистиллированной воды с помощью цилиндра и по 2-3 капли раствора крахмала. При этом вода после встряхивания содержимого колб окрашивается

ся в синий цвет. Раствор в колбах поочередно оттитровать из бюретки водным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ при непрерывном перемешивании до полного исчезновения синего окрашивания водного слоя и обесцвечивания CCl_4 , который находится на дне колбы под слоем воды чаще всего в виде отдельных капелек.

Вычислить среднее арифметическое объемов тиосульфата натрия, пошедших на титрование в двух параллельных опытах

$$a_{cp} = \frac{a_1 + a_2}{2} \text{ (мл)}$$

и объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование 1 мл анализируемого раствора

$$a_{(1)} = \frac{a_{cp}}{2} \text{ (мл)}.$$

3.2. *Определение концентрации иода в воде.* Из колбы с раствором иода в воде отобрать пипеткой две параллельные пробы объемом 10 мл каждая в две конические колбы для титрования, добавить в каждую колбу по 2-3 капли раствора крахмала и оттитровать тем же раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания раствора. Концентрация иода в воде значительно меньше, чем в CCl_4 , поэтому титрование проводят из микробюретки. Как и при анализе раствора иода в CCl_4 вычислить среднее арифметическое и объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование 1 мл раствора:

$$b_{cp} = \frac{b_1 + b_2}{2} \text{ (мл)},$$

$$b_{(1)} = \frac{b_{cp}}{10}$$

Коэффициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом рассчитать по формуле:

$$K = \frac{C_{I_2}^{H_2O}}{C_{I_2}^{CCl_4}} = \frac{b_{(1)}}{a_{(1)}}$$

Весь опыт повторить с содержимым колбы № 2 и определить коэффициент распределения для второй системы.

4. Оформить отчет о проделанной работе и привести в порядок рабочее место. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории хода работы, список используемых приборов, реактивов, таблицу экспериментальных данных, формулы, расчеты, выводы.

Цель работы: построение диаграммы «состав – температура» углеводорода и анилина.

Для построения диаграммы взаимной растворимости системы «анилин-углеводород» нужно решить следующие задачи.

1. Экспериментально определить температуры, при которых двухфазные смеси, состоящие из анилина и углеводорода в разных соотношениях, становятся однофазными.

2. Определить критическую температуру растворения с помощью правила прямолинейного диаметра В.Ф. Алексеева и провести линию расслоения в поле диаграммы «состав – температура».

Приборы и реактивы

1. Термостат.
2. Пронумерованные и запаянные ампулы, содержащие анилин и углеводород в различном соотношении.
3. Специальное устройство – державка, с помощью которой можно погрузить ампулы со смесью компонентов в воду и периодически их встряхивать.
4. Две настольные лампы.

Ход выполнения работы

1. Получить у лаборанта пронумерованные и запаянные ампулы, содержащие смеси анилина и углеводорода.

2. Ампулы со смесями поместить в термостат и медленно нагревать со скоростью нагрева не более 0,5 град/мин для того, чтобы температура жидкости в ампуле соответствовала температуре воды в термостате. Ампулы периодически встряхивать, не вынимая из воды.

3. Наблюдать за содержимым ампул, отметить температуру, при которой двухфазная смесь становится однофазной. Отметить ампулы, в которых наблюдается явление опалесценции.

4. Полученный результат проверить при охлаждении, отмечая температуру, при которой раствор в ампуле снова расслаивается (мутне-

ет). Разница в температурах гомогенизации и гетерогенизации не должны превышать 1⁰С.

5. Результаты опытов занести в таблицу 1.

Таблица 1

Температуры гомогенизации и гетерогенизации системы
«углеводород-анилин»

Номер ампулы	Содержание анилина, % масс	Температура, ⁰ С	
		гомогенизации	гетерогенизации
1			
2			
и т.д.			

6. Полученные значения отметить в поле диаграммы «состав – температура». Для нахождения критической температуры растворения использовать правило прямолинейного диаметра В.Ф. Алексеева. По отмеченным в поле диаграммы «состав – температура» точкам провести линию расслоения.

7. Подготовить отчет. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, список используемых приборов, реактивов, таблицу экспериментальных данных, диаграмму взаимной растворимости углеводорода и анилина, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем заключаются условия гетерогенного фазового равновесия и самопроизвольного протекания процесса?

2. Понятие «химический потенциал», химический потенциал растворенного вещества в разбавленном и реальном растворах.

3. Закон распределения, его формулировка. Математическое выражение для коэффициента распределения в случае разбавленных растворов распределяющегося вещества, при его диссоциации или ассоциации в процессе растворения, в случае неидеальных растворов.

4. Экстрагирование. Расчет массы извлекаемого при экстрагировании вещества. Рациональная организация процесса, преследующая эффективное извлечение растворенного вещества.

5. Применение закона распределения при определении активности растворенного вещества в растворе в электрохимии (теория стеклянного электрода) и других случаях.

6. Какие типы диаграмм взаимной растворимости могут быть получены при смешении ограниченно растворимых жидкостей?
7. В чем состоит правило прямолинейного диаметра Алексева В.Ф.?
8. В чем заключается практическое использование правила прямолинейного диаметра Алексева В.Ф.?
9. Какие растворы называют сопряженными? Что такое коннода (нода)?
10. Как объясняется явление критической опалесценции?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.
2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.
4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.
5. Физическая химия металлургических производств: Курс лекций /В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 112 с. ISBN 5-7064-0595-0.

Фазовые равновесия. Растворы

Составители:

РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна
РАСЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 0,87. Уч.-изд. л. 0,81
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

