

Министерство высшего и среднего специального образования
Р С Ф С Р

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени авиационный
институт им. С.П.Королева

ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Методические указания к выполнению лабораторных работ

Куйбышев 1982

УДК 541.1.669

Составитель В.В.В а щ е н к о

Рецензенты: М.Г.Я р ц е в, П.Л.Т р а х т е н б е р г

Утверждены редакционно-издательским
советом института 16.12.81

ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Ц е л ь р а б о т ы: изучение основных закономерностей распределения растворенного вещества между фазами; экспериментальное определение коэффициента распределения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА *

В сложных многофазовых системах химические вещества распределяются между фазами. Важным практическим и теоретическим вопросом является распределение компонента между фазами. Многие химические и металлургические технологии основаны на переходе растворенного вещества из одной фазы в другую - процессах экстракции, зонной плавки, шлаковой очистки металлов и т.д. Инженеру-металлургу необходимо понимание основных закономерностей распределения веществ между фазами.

Общее условие равновесия между фазами при постоянной температуре и давлении имеет вид

$$\sum M_{ij} dn_{ij} = 0, \quad (I)$$

где M_{ij} - химический потенциал компонента i в фазе j ;
 n_{ij} - количество молей компонента i в фазе j .

Далее для упрощения рассуждений будем рассматривать систему, состоящую из двух фаз.

Если в системе нет химических превращений, то справедливо

* Перед выполнением работы необходимо изучить раздел "Растворы" ([1], гл.13).

соотношение

$$\mu_{iI} dn_{iI} + \mu_{iII} dn_{iII} = 0. \quad (2)$$

Рассмотрим распределение вещества А между I и II фазами. Когда вещество А переходит из фазы I в фазу II, масса его в системе не изменяется. Приращение массы вещества А в I фазе равно уменьшению массы его в фазе II:

$$dq_{AII} = -dq_{AI} \quad (3)$$

Молекулярные массы вещества А в фазах I и II могут различаться. Молекулы вещества А в фазе II могут быть димерами, а в фазе I — нет. Выразим в равенстве (3) количество вещества А в молях. Разделим обе части равенства на произведение молекулярных масс вещества А в фазах I и II (M_{AI} — молекулярная масса в фазе I, M_{AII} — в фазе II):

$$\frac{dq_{AI}}{M_{AI} M_{AII}} = - \frac{dq_{AII}}{M_{AI} M_{AII}}$$

Но так как

$$\frac{dq_{AI}}{M_{AI}} = dn_{AI}; \quad \frac{dq_{AII}}{M_{AII}} = dn_{AII},$$

получим

$$dn_{AI} = - \frac{M_{AII}}{M_{AI}} dn_{AII} \quad (4)$$

Подставим равенство (4) в (2):

$$\mu_{AI} dn_{AI} = \mu_{AII} \frac{M_{AI}}{M_{AII}} dn_{AI}$$

Так как $dn_{AI} \neq 0$,

$$\mu_{AI} = \frac{M_{AI}}{M_{AII}} \mu_{AII} \quad (5)$$

Выразим химический потенциал компонента раствора через его активность:

$$\mu_{AI} = \bar{G}_{AI}^{-CT} + RT \ln a_{AI}; \quad (6)$$

$$\mu_{AII} = \bar{G}_{AII}^{-CT} + RT \ln a_{AII}. \quad (7)$$

Подставим уравнения (6) и (7) в (5):

$$\bar{G}_{AI}^{-CT} + RT \ln a_{AI} = \frac{M_{AI}}{M_{AII}} \bar{G}_{AII}^{-CT} + \frac{M_{AI}}{M_{AII}} RT \ln a_{AII},$$

после преобразований имеем

$$\frac{a_{AII}}{a_{AII}^{M_{AII}/M_{AII}}} = \exp\left(\frac{M_{AII} \bar{G}_{AII}^{-c_T} - \bar{G}_{AII}^{-c_T}}{RT}\right), \quad (8)$$

где $\bar{G}_{AII}^{-c_T}$ - стандартное значение химического потенциала, зависящее от температуры, природы раствора и стандартного состояния и не зависящее от концентрации (активности) раствора, поэтому правая часть равенства (8) при заданной температуре может быть принята постоянной.

Тогда

$$\frac{a_{AII}}{a_{AII}^{M_{AII}/M_{AII}}} = K_a, \quad (9)$$

где K_a - коэффициент распределения.

Если растворы близки по свойствам к разбавленным, то активности можно заменить на концентрации, при этом соотношение (9) примет вид:

$$\frac{C_{AII}}{C_{AII}^{M_{AII}/M_{AII}}} = K_c. \quad (9')$$

Уравнения (9) и (9') - математическая запись закона распределения. Этот важный закон был сформулирован и развит В.Нернстом, А.А.Яковкиным, Н.А.Шиловым. Согласно (9), отношение концентраций (активностей) растворенного вещества в двух несмешивающихся растворителях (фазах) для данной температуры есть величина постоянная.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачи исследования: экспериментальное определение коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и органическим растворителем (бензол, ксилол, толуол) для заданной температуры; определение влияния концентрации уксусной кислоты на величину коэффициента распределения.

Содержание эксперимента. Вода не смешивается со многими органическими растворителями (бензол, толуол, ксилол и т.д.). Уксусная кислота растворима как в воде, так и в органических растворителях. Если в колбу ввести воду, органический растворитель и уксусную кислоту, то в ней образуется два жидких слоя (две жидких фазы):

фаза I - раствор уксусной кислоты в воде;

фаза II - раствор уксусной кислоты в органическом растворителе.

Согласно изложенным теоретическим положениям, концентрации (активности) уксусной кислоты в I и II фазах должны быть связаны соотношением (9')

$$\frac{C_{\text{акт}}}{C_{\text{МЭ/МВ}}^{\text{вод}}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{вод}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{орг. растворитель}}} = K_c \quad (10)$$

где M_T - молекулярная масса уксусной кислоты в воде;
 M_B - молекулярная масса уксусной кислоты в органическом растворителе.

Необходимо: составить смеси воды, уксусной кислоты и органического растворителя (по заданию преподавателя);

путем длительного перемешивания добиться установления равновесия между фазами;

определить концентрации уксусной кислоты в равновесных растворах;

вычислить коэффициент распределения;

выполнить опыты для нескольких смесей с различным содержанием уксусной кислоты;

вычислить коэффициент распределения и сделать заключение о влиянии концентрации на коэффициент распределения.

П о р я д о к в ы п о л н е н и я р а б о т ы

В колбы на 100 мл наливают пипеткой по 10 мл заранее приготовленных растворов уксусной кислоты в воде четырех различных концентраций (концентрации назначает преподаватель).

Затем в каждую колбу с раствором уксусной кислоты добавляют пипеткой по 10 мл второго растворителя (растворитель назначает преподаватель).

Колбы закрывают пробками и сильно встряхивают в течение 5 мин.

Спустя 20 мин колбы еще раз встряхивают и дают растворам отстояться до полного разделения слоев.

Берут пипетку на 1 мл. Закрыв пальцем верхний конец пипетки, погружают ее в нижний слой жидкости. Слегка дуют в пипетку (не вынимая конца из водного слоя), чтобы удалить приставшие капли второго растворителя, после чего берут пробу водного раствора уксусной кислоты (1 мл). Пробу титруют рабочим раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Отбор пробы и титрование повторяют 3 раза для каждой из четырех смесей, полученные результаты вносят

в таблицу.

Из склянок с исходными растворами уксусной кислоты, которые были использованы для приготовления смесей, отбирают пробы кислоты (по 1 мл) и титруют тем же рабочим раствором едкого натра. Титрование повторяют 3 раза. Результаты вносят в таблицу.

Обработка экспериментальных данных

Коэффициент распределения рассчитывается по формуле (10).

Концентрация уксусной кислоты в водном слое определяется по уравнению

$$C_{AI} = V_1 C_{\text{раб.р.}}$$

где $C_{\text{раб.р.}}$ — концентрация рабочего раствора.

Определить концентрацию кислоты в неводном слое непосредственно титрованием затруднительно. Но ее можно рассчитать, зная концентрации водных растворов.

В начале эксперимента в колбу наливают чистый неводный растворитель, а кислота вводится вместе с водой. Кислота при перемешивании частично переходит из водного слоя в слой неводного растворителя. В неводный растворитель переходит столько кислоты, насколько уменьшается ее количество в водном слое. Концентрация кислоты в неводном слое определяется по формуле

$$\frac{(C'_{AI} - C_{AI})V_I}{V_{II}} = C_{AII}$$

где V_I — объем водного раствора;

V_{II} — объем неводного раствора.

Для разбавленных растворов можно пренебречь изменением объемов фаз при переходе кислоты из водного слоя в неводный. Так как смесь приготавливали из равных объемов раствора кислоты и чистого растворителя, то

$$V_I = V_{II} \quad \text{и} \quad C_{AII} = C'_{AI} - C_{AI}$$

Результаты опытов и расчетов сводятся в таблицу.

Номер опыта	Объем рабочего раствора $NaOH$, расходуемого на титрование исходного раствора	Среднее значение объема раствора $NaOH$	Концентрация исходного раствора	Объем рабочего раствора $NaOH$, расходуемого на титрование раствора кислоты в воде после перемешивания	Среднее значение объема $NaOH$	Концентрация раствора после перемешивания	Концентрация кислоты в неводном растворе	Коэффициент рас-пределения

Содержание отчета

1. Постановка задачи.
2. Теоретические положения.
3. Описание эксперимента.
4. Таблица результатов эксперимента и расчетов.
5. Выводы.

Л и т е р а т у р а

1. Ж у х о в и ц к и й А.А., Щ в а р ц м а н Л.А. Краткий курс физической химии. М.: Металлургия, 1979.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Ц е л ь р а б о т ы: изучение равновесия раствор - пар над раствором; построение диаграммы температура - состав равновесных фаз.

ГЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА * .

П р е д в а р и т е л ь н а я п о д г о т о в к а

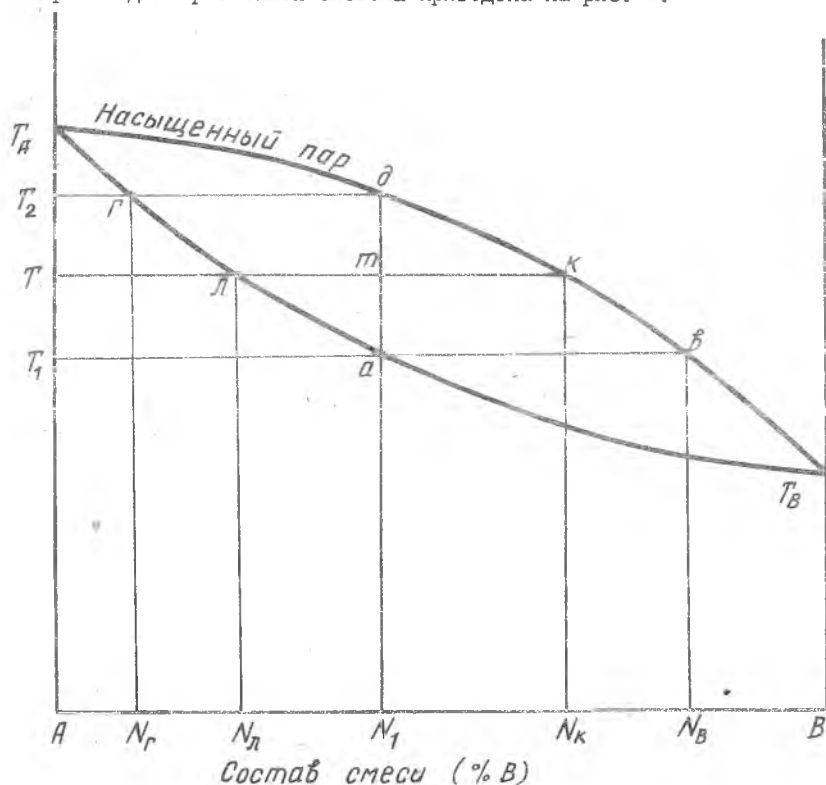
Состав раствора в большинстве случаев отличается от состава паров, находящихся в равновесии с раствором. Этим широко пользуются в практике для разделения компонентов раствора. По мере кипения раствор обогащается менее летучим веществом, а конденсат - более летучим веществом. Разделение компонентов раствора путем операций испарения и конденсации называется перегонкой (дистилляцией). Перегонку применяют для отделения металлов от примесей в металлургии цинка, кадмия, ртути, а также для разделения химических соединений металлов в процессе получения металлов из руд (разделение карбонидов $[Ni(CO)_4, Co(CO)_5, Fe(CO)_4]$, хлоридов $TiCl_4, SiCl_4$ и др.).

Рассмотрим основные особенности равновесия жидкий раствор - пар.

К любым жидким смесям применимо правило, известное как первый закон Коновалова: пар по сравнению с жидкостью, находящейся с ним в равновесии, обогащен тем компонентом, добавление которого к жид-

* Перед выполнением работы необходимо изучить раздел "Растворы" [1, 2], освоить законы Генри, Рауля, Коновалова; понятия: идеальные и реальные растворы, уяснить особенности зависимости температуры кипения от состава раствора и состава пара от состава раствора.

кости повышает общее давление пара (или понижает температуру кипения раствора при заданном давлении). Состав пара над раствором и температура кипения раствора являются источником информации о строении раствора, взаимодействии компонентов при образовании раствора. Зависимость температуры кипения раствора от его состава и связь состава раствора с составом равновесного с ним пара обычно представляют в виде диаграммы температура – состав (фазовая диаграмма). Диаграмма для простейшей системы приведена на рис. I.



Р и с. I

По оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс – состав смеси. Точки T_A и T_B соответствуют температурам кипения (конденса-

ции) чистых веществ. Нижняя кривая характеризует зависимость температуры кипения раствора от состава раствора, а верхняя - зависимость состава пара над кипящей жидкостью от температуры кипения жидкости. Любая точка, расположенная в поле диаграммы ниже кривой, соответствующей температуре кипящей жидкости, характеризует состояние жидкого раствора; поле над кривой насыщенного пара - состояние перегретого пара. Область между линиями отвечает гетерогенным смесям, состоящим из кипящей жидкости и насыщенного пара.

Чтобы определить равновесные составы кипящей жидкости и насыщенного пара, через точку, отвечающую состоянию системы, необходимо провести изотерму. Точка пересечения изотермы с линией кипящей жидкости соответствует составу жидкой фазы, а точка пересечения изотермы с линией насыщенного пара - составу пара.

Рассмотрим изобарное нагревание жидкости состава N_1 (см. рис. I). При T_1 подвод малого количества тепла приведет к образованию первого пузырька пара состава N_B . Если продолжать нагревание закипевшей жидкости, не отводя от нее пара, то постепенно выделяющиеся пузырьки пара становятся богаче менее летучим компонентом, так как новые порции пара будут выделяться из жидкости, обогащающейся менее летучим компонентом А.

В момент достижения T_2 исчезнет последняя капля жидкости (состава N_r). Таким образом, состояние кипящей жидкости будет меняться вдоль кривой адг, а ее состав - от N_1 до N_r . Состояние сухого насыщенного пара при этом меняется вдоль линии вкд, а его состав - от N_B до N_i . Если нагревание прекратить при температуре

T , то первоначальный гомогенный жидкий раствор окажется распавшимся на жидкость состава N_n и пар состава N_k . Найдем соотношение между количеством обеих фаз. Допустим, что нагреванию подвергалось n молей смеси. Исходное количество вещества распределится между жидкой и газовой фазами, то есть

$$n = n_* + n_n.$$

Баланс вещества B запишется в виде

$$n N_1 = n_* N_n + n_n N_k,$$

откуда

$$(n_* + n_n) N_1 = n_* N_n + n_n N_k;$$

$$n_* (N_1 - N_n) = n_n (N_k - N_1); \quad \frac{n_n}{n_*} = \frac{(N_1 - N_n)}{(N_k - N_1)},$$

то есть

$$\frac{\text{количество пара}}{\text{количество жидкости}} = \frac{\text{отрезок } ml}{\text{отрезок } mk}$$

$$\text{и} \quad \frac{\text{количество пара}}{\text{общее количество смеси}} = \frac{\text{отрезок } \overline{ML}}{\text{отрезок } \overline{LK}}$$

На рис. 1 наглядно видно, как изменяется соотношение между количеством жидкости и пара по мере нагревания (или охлаждения) в интервале температур $T_1 \div T_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачи исследования

Определение температур кипения смесей различного состава; установление равновесных концентраций паров и жидкостей и построение на основании опытных данных диаграммы: температура – состав пара – состав жидкости.

Аппаратура и методика выполнения работы

Описание прибора, техника определения температуры кипения и состава раствора

Прибор для определения температуры кипения жидкой смеси (рис.2) состоит из сосуда 1 для кипения, термометра 2, холодильника 3. Внутренняя трубка холодильника вставлена в пробку 4 так, чтобы холодильник можно было перевести в положение 6, указанное на рисунке пунктиром. Прибор укрепляют на штативе. В сосуд 1 наливают исследуемую смесь, и для равномерного кипения в него помещают фарфоровые трубки или стеклянные капилляры.

В горлышке сосуда 1 при помощи пробки закрепляют термометр на 120–130° таким образом, чтобы шарик термометра был частично погружен в жидкость. Затем сосуд 1 соединяют с холодильником 3, пускают через него воду и постепенно начинают нагревать жидкость до температуры кипения.

Когда температура перестанет изменяться (жидкость закипит), холодильнику придают положение 6 и, подставив пробирку 5, собирают в нее 1 мл дистиллята. После этого холодильник вновь ставят в вертикальное положение и продолжают кипячение 2–3 мин. При этом температура кипения не должна отличаться от температуры кипения до взятия пробы больше чем на 1°С. Далее прибор охлаждают, разбирают, из сосуда для кипячения выливают жидкость, выбрасывают кусочки фарфо-

ровой трубки (стеклянные капилляры), сосуд тщательно промывают и ополаскивают жидкостью, подготовленной к следующей перегонке.

Такой же опыт проводят с другими смесями, каждый раз отмечая температуру кипения жидкости. Дистиллят, отобранный в пробирки, титруют 0,5 н раствором едкого натра.

Методика выполнения работы

В заранее приготовленных сухих колбах емкостью 200 мл с притертыми пробками готовят смеси двух жидкостей. Исследуется система уксусная кислота - вода. Варианты составов смесей задает преподаватель.

Определяют температуру кипения воды и уксусной кислоты (отдельно). На диаграмме температура - состав (см. рис.1) полученные данные соответствуют точкам T_A и T_B . Затем из каждой приготовленной смеси отбирают

в стаканчик по 1 мл раствора, титруют его раствором $NaOH$ с целью определения соотношения воды и кислоты в жидкой смеси, после чего вливают в сосуд I первый раствор, определяют температуру кипения, отбирают конденсат и тит-

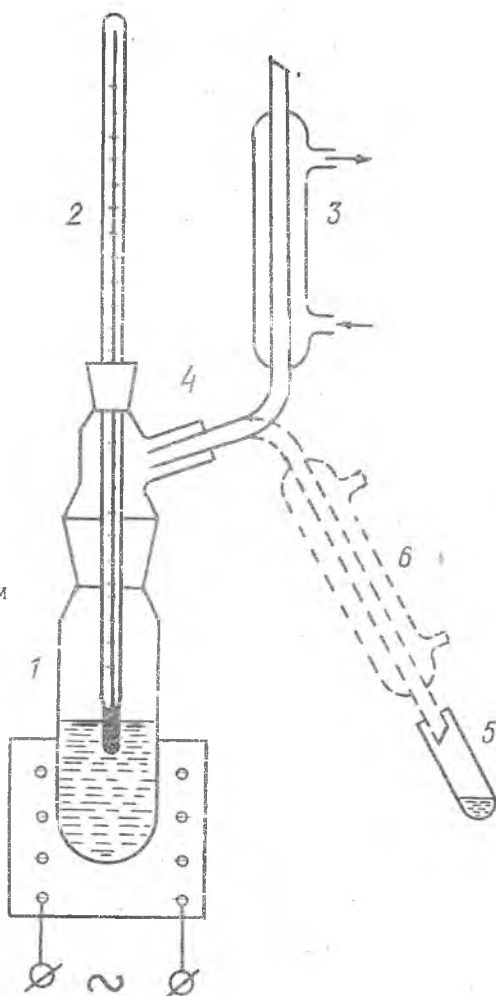


Рис.2

рованием определяют его состав.

Так же определяют состав конденсата и температуру кипения второго и третьего растворов. Полученные данные заносят в таблицу.

Смеси	Состав смеси	Температура кипения	Состав дистиллята (пара)
Раствор 1			
Раствор 2			
Раствор 3			

На основании полученных данных строят графики: по оси ординат откладывают температуру, а по оси абсцисс - состав жидкости (раствора) и соответственно состав дистиллята (пара). Вычерчивают диаграмму температура - состав.

Содержание отчета

1. Постановка задачи.
2. Краткое изложение методики эксперимента и схема установки.
3. Результаты измерений.
4. Расчеты концентраций.
5. Графическое изображение результатов - диаграмма состав - свойство.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Р а с ч е т с о с т а в а с м е с е й

Состав смесей выражают в мольных процентах. Мольный процент кислоты CH_3COOH

$$N_k = \frac{n_k}{n_k + n_B} \cdot 100\%$$

где n_k - число молей кислоты в 1 мл раствора;

n_B - число молей воды в 1 мл раствора.

Концентрацию кислоты определяют титрованием пробы рабочим раствором едкого натра. Пусть на титрование 1 мл раствора кислоты затрачено a мл рабочего раствора щелочи.

Тогда

$$n_k = \frac{0,5 \cdot a}{1000}$$

где 0,5 - нормальность раствора NaOH . Число молей воды в 1 мл раствора можно определять, зная массу воды в 1 мл раствора.

Масса 1 мл раствора складывается из массы кислоты и массы воды.

Масса кислоты равна произведению числа молей кислоты в 1 мл раствора на молекулярную массу кислоты.

Вычитая из массы 1 мл раствора массу кислоты в 1 мл раствора, находим массу воды в 1 мл раствора. Разделив массу воды на ее молекулярную массу, получим число молей воды в 1 мл раствора (n_B).

Таким образом, для точного расчета необходимо определить плотность раствора. С некоторой ошибкой, допустимой в лабораторной работе, можно рассчитать n_B без определения плотности раствора. Допустим, что объем смеси равен сумме объемов компонентов. Объем кислоты в 1 мл раствора определится как частное от деления массы кислоты на ее плотность.

Объем воды в 1 мл равен разности $V_B = (1 - V_k)$. Зная плотность воды и ее молекулярную массу, число молей воды в 1 мл раствора находим по соотношению

$$n_B = \frac{\rho_B}{M_B} \left(1 - \frac{n_k M_k}{\rho_k} \right)$$

и после подстановки

$$\rho_{\text{в}} = \frac{1}{M_{\text{в}}} \left(1 - \frac{0.05}{1000} \frac{M_{\text{к}}}{1.05} \right).$$

Литература

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1969.

Составитель Владислав Вячеславович Ващенко

ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ - ПАР

Методические указания к выполнению
лабораторных работ

Редактор Э.А.Грязнова

Техн. редактор Н.М.Каленюк

Корректор Н.С.Куприянова

Подписано в печать 28.10.82 г. Формат 60x84 I/16.

Бумага оберточная белая. Печать оперативная.

Усл.п.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,86. Тираж 300 экз.

Заказ № 4591 Бесплатно.

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени авиационный институт им. С.П.Королева, г.Куйбышев, ул.Молодогвардейская, 151.
Областная тип. им. В.П.Мяги, г.Куйбышев, ул.Венцека, 60.