

УДК 541.121/123+541.183.5

О Г.ПОЛЯЧЕНОК, Л.Д.ПОЛЯЧЕНОК

## **О НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С УЧАСТИЕМ СТУДЕНТОВ**

Экспериментальные химические исследования с участием студентов должны удовлетворять ряду требований, которые можно сформулировать следующим образом:

- 1) Не должны использоваться сложные и дорогостоящие приборы и обо-

рудование, а также методики, требующие высокой квалификации работника.

2) Точность измерений и воспроизводимость результатов должна быть достаточной не только для выполнения работ учебно-исследовательского характера, но, в случае необходимости, и для получения новых научных результатов.

3) Желательно, чтобы полученные результаты измерений требовали обстоятельного теоретического обсуждения и серьёзной математической обработки, в том числе с использованием ЭВМ.

Всем этим требованиям вполне удовлетворяют физико-химические исследования равновесия химических реакций с участием газовой фазы.

Теоретическое описание этих процессов является сравнительно простым, так как они обычно не осложнены дополнительным сильным взаимодействием молекул, как это имеет место в случае растворов.

Для этих процессов могут эффективно использоваться методы химической термодинамики, и студенты получают возможность познакомиться с её широкими возможностями для объяснения и предсказания тех или иных свойств. Наконец, эти процессы имеют самое широкое практическое применение:

– в химической промышленности (синтез аммиака, получение серной кислоты, конверсия метана, доменные процессы восстановления оксидов, хлорирование руд и многие другие);

– для получения сведений о летучести веществ (температурной зависимости давления насыщенного пара) и их поведении при нагревании в различных условиях (на воздухе, в вакууме, в атмосфере водорода и других газов);

– для определения термодинамических характеристик реакций и стандартных термодинамических свойств различных веществ.

Однако в практикумах по физической химии работы такого типа почти полностью отсутствуют – их трудно реализовать с участием студентов ввиду технической сложности измерений, необходимости использования дорогостоящей аппаратуры, хрупких стеклянных вакуумных установок и высоких требований к научной квалификации работников.

В настоящее время нам удалось осуществить экспериментальное изучение практически всех типов процессов с участием газов:

1) испарение легколетучих веществ с определением температурной зависимости давления насыщенного пара [4, 6];

2) химические реакции и термическое разложение веществ в газовой фазе [3; 5; 6];

3) адсорбция газов и паров на твёрдых адсорбентах [4, 7];

4) химические реакции газов с твёрдыми веществами при повышенных температурах [8];

5) термическая диссоциация твёрдых комплексных соединений с образованием газообразных продуктов [1, 2].

Основное условие для этого – руководители должны хорошо владеть техникой работы на стеклодувной (кварцедувной) горелке и уметь самостоятельно изготовить необходимые для работы приборы, реакторы, ампулы из стекла и кварца.

Ниже представлены краткие сведения об одной из таких работ, дающие представление о характере подобных исследований.

**УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА  
«ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  
ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ»  
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕНЗИМЕТРИИ**

Тензиметрия – наука о давлении пара в химических системах и связанных с этим давлением химических превращениях веществ. Она включает в себя два основных раздела:

– теоретические (термодинамические) основы, базирующиеся на термодинамической теории химического равновесия и термодинамическом уравнении Клаузиуса – Клапейрона;

– методы экспериментального исследования систем с участием газовой фазы.

В результате тензиметрического исследования процессов парообразования обычно получают температурную зависимость давления насыщенного пара. Теоретический вид этой зависимости и связь коэффициентов полученного уравнения с термодинамическими характеристиками изучаемого процесса могут быть легко получены путём применения уравнения изотермы к процессу парообразования (испарения или сублимации). Например, для процесса испарения:

$$\{A\} = (A) \quad (1)$$

имеем:  $K_p = p \quad (p = pA)$ .

Тогда получаем:  $-RT \ln p = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$ ,

$$\ln p = (\Delta S_T^\circ / R) - (\Delta H_T^\circ / RT). \quad (2)$$

Если принять, что в нешироком интервале температур величины  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  постоянны, то это уравнение соответствует прямой линии

$$\text{в координатах} \quad \ln p - 1/T: \quad \ln p = A - B/T. \quad (3)$$

Можно получить и более точную зависимость  $p - T$ , задавая ту или иную форму зависимости  $\Delta C_p$  испарения от температуры. Например, если принять  $\Delta C_p$  испарения равной постоянной величине ( $\Delta C_p = a$ ), то получим более точное трёхчленное уравнение, которое часто применяют в научных исследованиях:

$$\ln p = A - B/T + C \ln T. \quad (4)$$

В практических работах, особенно в органической химии, часто используют эмпирическое уравнение Антуана:

$$\ln p = A - B/(t + C). \quad (5)$$

Предложено также много десятков других уравнений, многие из которых описывают зависимость  $p - T$  во всём интервале существования жидкой фазы от температуры плавления до критической температуры.

Однако в тензиметрии чаще всего используется уравнение (3), или, в более точных работах, – уравнение (4).

Все существующие тензиметрические методы можно условно разделить на 4 группы:

- статические методы (прямые и косвенные);
- квазистатические методы (метод точек кипения и збуллиометрия);
- кинетический метод (эффузионный или метод Кнудсена);
- динамический метод или метод потока.

В прямом статическом методе измеряют непосредственно равновесное давление в системе, содержащей исследуемое вещество. Измерения производятся с помощью специального устройства – манометра (ртутного, ионизационного, мембранного и т.д.). Выбор манометра зависит от требуемой точности измерений и ряда специфических особенностей исследуемого вещества: величины давления насыщенного пара, температуры его испарения, способности реагировать со стенками прибора и веществом манометра.

Во многих случаях при этом используется нуль-манометр: жидкостный (метод изотенископа) или мембранный – тонкая, чувствительная мембрана из металла, стекла или кварцевого стекла отделяет исследуемое вещество от газа (обычно воздуха), давление которого измеряется ртутным манометром. Исследуемое вещество находится в замкнутом объеме, ограниченном этой мембраной, за

положением которой можно каким-то способом наблюдать. При измерениях давление газа внутри измерительного объёма нуль-манометра в точности равно давлению воздуха снаружи мембраны.

Основное достоинство прямого статического метода заключается в том, что это – единственный метод, который позволяет получить истинное равновесное давление насыщенного пара. Вместе с тем такие измерения оказываются возможными далеко не всегда – многие вещества переходят в пар при очень высоких температурах или химически реагируют с материалом нуль-манометра. Кроме того, этот метод очень чувствителен к чистоте исследуемого вещества.

Принцип всех косвенных статических методов одинаков: в системе, находящейся в замкнутом объёме и пришедшей в термическое равновесие, измеряют какое-то свойство, зависящее от общего или парциальных давлений веществ в газовой фазе (плотность пара, оптическая плотность пара и т.д.).

В отличие от статических, в квазистатических методах система сообщается с внешней средой. К числу квазистатических относятся метод точек кипения и збуллиометрический метод.

Метод точек кипения основан на том, что в момент, когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, скорость испарения вещества резко возрастает. Измеряя температуру и внешнее давление при кипении, определяют давление насыщенного пара. Этот метод может быть реализован в изотермическом (уменьшается давление) или изобарическом (повышается температура) вариантах.

В збуллиометрическом методе при постоянном внешнем давлении устанавливают температуру кипения и измеряют температуру конденсации пара. Этот метод часто используется при точном определении давления насыщенного пара органических веществ, у которых температуры кипения сравнительно невелики.

В группе кинетических методов данные по давлению пара получают на основании измерения скорости истечения пара в вакуум через небольшое отверстие (эффузионный метод Кнудсена) или по величине реактивной силы при истечении струи пара в вакуум (торзионный метод). Скорость истечения может быть связана с давлением на основе представлений молекулярно-кинетической теории газов, при этом должна быть известна молекулярная масса пара.

В настоящее время широкое распространение в научных исследованиях, в особенности при изучении самых высокотемпературных процессов, получил эффузионный метод с масс – спектрометрической регистрацией состава пара. Этот метод позволяет расшифровать состав пара, состоящего из многих компонентов, и исследовать не только процессы парообразования, но и реакции в газовой фазе. Однако этот метод исключительно сложен, а соответствующие приборы (масс-спектрометры) очень дороги и доступны далеко не всем научно-исследовательским лабораториям.

Каждый из перечисленных методов обладает своими достоинствами, и почти все они могут быть в перспективе реализованы в нашей лаборатории. Однако они требуют использования вакуума и непрочных стеклянных вакуумных установок. Для нас решающее значение имеет в настоящий момент возможность проводить измерения без использования вакуума, которую обеспечивает лишь динамический метод (метод потока, струи, переноса, насыщения). В этом методе над конденсированной фазой непрерывно проходит при атмосферном давлении ток газа, который насыщается парами исследуемого вещества. После выхода газа-носителя из горячей зоны пар конденсируется и определяется его масса. Зная объём газа, определяют по уравнению Менделеева-Клапейрона давление насыщенного пара. Этот метод оказалось проще всего осуществить при работе со студентами.

Установка для измерения давления насыщенного пара методом потока состоит из следующих основных частей:

- источника газа-носителя (газометр на 5 л, который градуирован путём вытеснения воздуха водой);
- зоны насыщения (сатуратора), в которой происходит насыщение потока воздуха парами исследуемого вещества при определённой температуре;
- зоны поглощения, в которой происходит сорбция паров исследуемого вещества поглотителем;
- устройства для поддержания постоянной температуры сатуратора.

Скорость подачи воздуха из газометра регулируется краном. Давление в установке близко к атмосферному, которое измеряется ртутным барометром.

В качестве сатуратора использована термостойкая круглодонная трёхгорлая колба объёмом 100 мл. Основное горло колбы удлинено и используется для размещения поглотителя. В одно боковое горло вставляется ртутный термометр с ценой деления  $1^{\circ}$ , служащий для измерения температуры испаряющегося вещества с точностью  $0.1-0.2^{\circ}$  (с помощью лупы), в другое – стеклянная трубка с оттянутым носиком для пропускания потока воздуха через слой исследуемого вещества. При измерениях в колбу наливается 50-70 мл дистиллированной воды, так чтобы расстояние между поверхностью испаряющейся жидкости и концом трубки поглотителя составляло 10-15 мм.

Зона поглощения представляет собой стеклянную ампулу диаметром 15 мм и длиной 120 мм, изготовленную из тугоплавкого стекла, с узкими носиками с обеих сторон для уменьшения роли диффузионных процессов. В ампулу помещается поглотитель в количестве 5-10 г – безводный  $\text{CaCl}_2$ , как наиболее доступный и удобный осушитель – он действует быстро, имеет высокую сорбционную способность, в воздухе остаётся лишь около 0,2 мм рт.ст. паров воды (при комнатной температуре). За счёт этого возможная погрешность измерения  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  составляет менее 1%.

Поглотительная ампула крепится с помощью полихлорвиниловой трубки на пробке, вставляемой в среднее горло колбы. Такая конструкция позволяет после каждого опыта легко вынимать ампулу для определения массы поглотившейся воды. Ампула располагается таким образом, чтобы её верхняя часть была выше термостатированного объёма, в области комнатной температуры, что обеспечивает более полное поглощение паров воды. Перед проведением измерений ампула высушивается в течение 2-3 часов при температуре  $150-200^{\circ}\text{C}$ . Взвешивание ампулы до и после опыта производится на аналитических весах ВЛР-200 с точностью  $0.1$  мг, для защиты от влаги воздуха ампула закрывается с обеих сторон специальными заглушками.

Температура исследуемого вещества поддерживается постоянной с помощью специально изготовленного водяного термостата, который включает в себя: термостойкий стакан объёмом 1 л, заполняемый дистиллированной водой; магнитную мешалку; контактный термометр и нагреватель, которые подсоединены к терморегулятору. Нагреватель представляет собой кварцевую трубку, в которой помещена нагревательная спираль из нихрома. Ток через эту спираль может регулироваться с помощью включенного последовательно сопротивления достаточно большой мощности (электроплитка с тремя режимами работы). Это необходимо для того, чтобы обеспечить достаточно высокую точность поддержания постоянной температуры, так как используемый терморегулятор работает в режиме включено/выключено. В итоге температура термостата поддерживается практически постоянной, колебания ее не превышают  $0,1^{\circ}$ . Такая же точность достигается и при использовании водяного термостата промышленного изготовления.

В процессе работы измеряются и рассчитываются следующие величины:

- 1) температура испаряющегося вещества - по термометру с учетом поправок,

найденных при его предварительной калибровке по стандартным термометрам;

2) число молей пропущенного воздуха - рассчитывается по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$n_{\text{возд.}} = p_{\text{возд.}} V / RT, \quad (6)$$

где  $p_{\text{возд.}}$  - давление воздуха в газометре, равное атмосферному давлению по барометру ( $p_{\text{атм.}}$ ) с учетом поправок ( $h$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  в газометре),

$V$  – объем пропущенного газа по газометру,  $T$  – комнатная температура;

3) число молей испарившейся воды – рассчитывается по привесу поглотительной ампулы:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m / M_{\text{H}_2\text{O}};$$

4) скорость потока газа-носителя  $v = V / t$  (мл/мин) контролируется для выбора оптимального режима работы установки.

Итоговое давление насыщенного пара воды рассчитывается по уравнению:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{атм.}} * n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_{\text{возд.}} + n_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (7)$$

**Экспериментальные результаты** по давлению насыщенного пара  $\text{H}_2\text{O}$  были получены при нескольких температурах и различных величинах скорости газа-носителя ( $v$ ). На основании этих данных были построены графики зависимости  $p_{\text{эсп.}} - v$ , на которых в диапазоне скоростей 90-130 мл/мин имеется плато, где результаты эксперимента достаточно хорошо согласуются с табличными данными.

При определении температурной зависимости давления насыщенного пара скорость подачи воздуха оставалась постоянной (в указанном выше интервале), а температура последовательно повышалась от комнатной до максимальной. Результаты этих измерений представлены в табл.1 и свидетельствуют о достаточной их точности – максимальное отклонение от табличных значений не превышает 8 %.

Таблица 1

Результаты измерения давления насыщенного пара воды

| Температура °С | Давление мм.рт.ст. |               |
|----------------|--------------------|---------------|
|                | измерено           | Расчет по /3/ |
| 20,0           | 17,5               | 17,5          |
| 31,4           | 32,9               | 34,5          |
| 50,6           | 94,7               | 95,3          |
| 56,1           | 127                | 124           |
| 63,0           | 184                | 171           |
| 67,3           | 221                | 208           |

Полученные экспериментальные результаты были обработаны методом наименьших квадратов и были определены коэффициенты  $A$  и  $B$  линейного уравнения (3):

$$\ln p = 14,613 - 5398 / T. \quad (8)$$

Эти коэффициенты позволяют рассчитать термодинамические характеристики процесса испарения жидкой воды:

$$\Delta H_{\text{T}}^{\circ} = 44,9 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{\text{T}}^{\circ} = 121,5 \text{ Дж/моль К.}$$

Расчет стандартных величин  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S_{298}^{\circ}$  по данным справочника /9/ даёт, соответственно, 44,0 кДж/моль и 118,8 Дж/моль.К. Различия этих значений невелики – они ненамного превышают те погрешности, которые считаются допустимыми в данных характеристиках даже при научных исследованиях.

Итак, при проведении данной учебно-исследовательской работы студенту необходимо предварительно проработать следующие вопросы:

- способы термодинамического описания процессов парообразования, определение  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  по экспериментальным данным;
- методы экспериментального изучения давления насыщенного пара;
- принципы метода потока и методику расчёта давления пара.

После усвоения этого материала изучается устройство экспериментальной установки и осваивается работа на ней – получают данные по температурной зависимости давления насыщенного пара воды (не менее 5-7 точек). По этим результатам строятся графики в координатах  $p - T$  и  $\ln p - 1000/T$  и на персональной ЭВМ рассчитываются коэффициенты  $A$  и  $B$  уравнения (3). Если полученные экспериментальные результаты и рассчитанные термодинамические характеристики испарения воды хорошо согласуются с табличными значениями, то можно начинать тензиметрические исследования с каким-либо другим легколетучим веществом (спирты, ацетон, толуол,  $CCl_4$  и т.д.). При этом прежде всего выбирается подходящий сорбент для максимально полного улавливания паров испаряющегося вещества (хемосорбенты типа  $CaCl_2$ , активированный уголь,  $Al_2O_3$ , цеолит) и подбираются условия для его регенерации. Далее работа выполняется в соответствии с планом, изложенным выше при изучении испарения воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Барашкова Н.И.** Исследование термической устойчивости моногидрата хлорида кальция (дипломная работа). // Могилёв: МГУ им. А. А. Кулешова, кафедра химии. – 1998. – 46 с.
2. **Гаюк Н.Е.** Исследование химического поглощения аммиака хлоридами кальция и меди (дипломная работа). // Могилёв: МГУ им. А. А. Кулешова, кафедра химии. – 1998. – 44 с.
3. **Дудкина Е.Н.** Исследование процесса термического разложения аммиака (дипломная работа). // Могилёв: МГУ им. А. А. Кулешова, кафедра химии. – 1998. – 60 с.
4. **Клебанов А.В.** Исследование процессов испарения и адсорбции из газа в практикуме по физической химии (дипломная работа). // Могилёв: МГУ им. А. А. Кулешова, кафедра химии. – 1997. – 68 с.
5. **Пахоменко А.Н.** Исследование равновесия химических реакций с участием газовой фазы в практикуме по физической химии (дипломная работа). // Могилёв: МГУ им. А.А.Кулешова, кафедра химии. – 1997. – 39 с.
6. **Поляченко О.Г., Поляченко Л.Д., Клебанов А. В., Пахоменко А.Н.** Методические указания к учебно-исследовательским лабораторным работам по курсу физической химии, тема «Химическое равновесие с участием газовой фазы». // Могилёв: МТИ. – 1997. – 52 с.
7. **Ракитина О.В.** Исследование адсорбции паров воды на оксиде алюминия при различных температурах (дипломная работа). // Могилёв: МГУ им. А. А. Кулешова, кафедра химии. – 1998. – 55 с.
8. **Фоменко Ю.В.** Исследование процессов синтеза и анализа безводных хлоридов некоторых металлов (дипломная работа). // Могилёв: МГУ им. А. А. Кулешова, кафедра химии. – 1998. – 79 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин (под ред. Равделя А.А.). // Ленинград: Химия. – 1983. – 231 с.