

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лабораторный практикум

Составители:

С.Ю. Кудряшов, Е.А. Колосова, Л.А. Онучак

Самара
Издательство «Универс-групп»
2006

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

Рецензент

д.х.н., проф. А.В. Буланова

Физическая химия. Часть I. Химическая термодинамика [Текст] :
лабораторный практикум / сост. С.Ю. Кудряшов, Е.А. Колосова, Л.А. Онучак.
– Самара : Изд-во «Универс-групп», 2006. – 68 с.

Лабораторный практикум по курсу «Физическая химия. Химическая термодинамика» предназначен для студентов дневного и вечернего отделений специальности «Химия».

© Кудряшов С.Ю., Колосова Е.А., Онучак Л.А.,
составление, 2006

© Самарский государственный университет, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕРМОХИМИЯ.....	4
Работа 1. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты	5
Работа 2. Определение теплоты нейтрализации слабой кислоты сильным основанием	10
Работа 3. Определение теплоты образования кристаллогидрата.....	12
Работа 4. Определение содержания кристаллизационной воды в частично выветренном кристаллогидрате сульфата меди.....	17
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ	24
Работа 5. Определение молярной массы неэлектролита.....	26
Работа 6. Определение степени диссоциации слабого электролита.....	29
Работа 7. Определение кажущейся степени диссоциации сильного электролита.....	30
Работа 8. Определение интегральной теплоты растворения соли	32
РЕФРАКТОМЕТРИЯ.....	37
Экспериментальное определение показателя преломления.....	43
Работа 9. Определение молярной рефракции индивидуального вещества	46
Работа 10. Определение показателя преломления раствора и молярной рефракции растворенного вещества.....	48
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАВНОВЕСИЕ «КРИСТАЛЛ – РАСПЛАВ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.....	54
Работа 11. Термический анализ двухкомпонентной системы.....	56
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	62
Работа 12. Изучение равновесия гомогенной реакции в растворе.....	63

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимией называется раздел физической химии, занимающийся изучением тепловых эффектов различных процессов (например, химических реакций, растворения, фазовых переходов). Данные, полученные в результате термохимических измерений, широко используются в термодинамике для вычисления энтальпий, теплот образования соединений, комбинируя которые можно рассчитать тепловые эффекты и константы равновесия химических реакций, энергии связей и т.д. В основе практических расчетов тепловых эффектов различных процессов лежит закон Гесса, согласно которому тепловой эффект не зависит от промежуточных состояний системы, а зависит от начального и конечного ее состояний.

Если опыт проводится при постоянном объеме ($V = const$), то измеренное в данном процессе количество теплоты представляет собой изменение внутренней энергии (ΔU), если же измерения проводятся при постоянном давлении ($P = const$), то измеренное количество теплоты соответствует изменению энтальпии (ΔH). В случае экзотермических процессов, сопровождающихся выделением теплоты, $\Delta U < 0$ и $\Delta H < 0$. В случае эндотермических процессов, сопровождающихся поглощением теплоты, $\Delta U > 0$ и $\Delta H > 0$.

Основной методикой термохимии является калориметрия. Тепловой эффект процесса измеряют в специальных приборах – калориметрах, наблюдая вызванное данным процессом изменение температуры ΔT . При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет теплового эффекта процесса проводят на основе уравнения теплового баланса:

$$\Delta H = -\Delta T \sum g_i c_i \quad (1)$$

где g_i и c_i – масса и теплоемкость составных частей калориметра и компонентов системы, в которой происходит процесс, сопровождающийся тепловым эффектом.

Сумма произведений теплоемкостей составных частей калориметра c_i на их массы g_i называется постоянной калориметра:

$$K = \sum g_i c_i \quad (2)$$

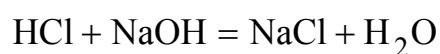
Величина K (Дж/К) представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1° . Ее можно вычислить по уравне-

нию (2) или определить экспериментально, проводя в калориметре процесс с известным тепловым эффектом.

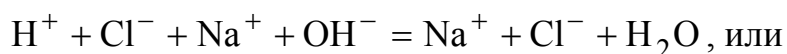
РАБОТА 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Теплотой нейтрализации называют количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии 1 моль-эквивалента сильной кислоты с 1 моль-эквивалентом сильного основания.

Рассмотрим реакцию нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, например, нейтрализацию соляной кислоты гидроксидом натрия:



Оба реагента в водном растворе полностью диссоциированы, поэтому уравнение реакции нейтрализации в ионной форме будет иметь вид:



Таким образом, в случае нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, независимо от природы аниона кислоты и катиона основания, протекает один и тот же процесс образования молекулы воды из водородных и гидроксильных ионов. Установлено, что реакция нейтрализации 1 моль сильной одноосновной кислоты сильным основанием в достаточно разбавленных водных растворах сопровождается одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, который при 298 К равен -57.1 кДж/моль.

При выполнении работ пользуются калориметром, который позволяет производить определение тепловых эффектов с относительной погрешностью 2-5 % при изменении температуры $\Delta T \geq 0.5^\circ$. Его схема приведена на рис. 1.

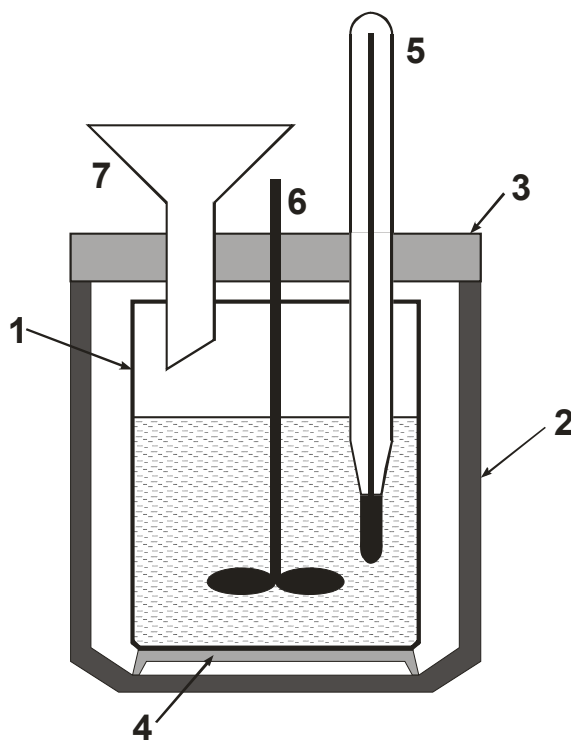


Рис. 1. Схема калориметра

Калориметр состоит из калориметрического сосуда и изолирующей системы. Калориметрический сосуд (1) представляет собой стеклянный стакан или сосуд Дьюара. Изолирующей системой служит воздушная оболочка, которая образуется другим сосудом (2) и крышкой из пластмассы или пенопласта (3). Калориметрический сосуд устанавливается на асбестовых или пластмассовых подставках (4). В крышке имеются отверстия для термометра (5), мешалки (6) и воронки для введения исследуемого вещества (7).

При работе с калориметром наблюдаются частичные потери тепла в окружающую среду, что искажает измеряемую разницу температур начала и конца процесса. Для уменьшения потерь тепла в окружающую среду изменение температуры при взаимодействии веществ в калориметрическом сосуде не должно превышать $2-3^\circ$, а реакция должна протекать быстро. Для учета поправки на теплообмен и определения истинного изменения температуры используют графический метод.

Цель работы

Определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Оборудование и реактивы

Калориметрическая установка, технические весы, мерный цилиндр на 250 см^3 , коническая колба или стеклянный стакан на 250 см^3 , коническая колба на 100 см^3 , два термометра с ценой деления 0.05°C , электроплитка, секундомер, раствор щелочи (NaOH, KOH) с концентрацией $C_{щ} = 0.2$ моль/л, раствор сильной кислоты (HCl, HNO₃) с концентрацией $C_{к} = 0.2$ моль/л, дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Проводят калибровку термометров.

Получив у лаборанта два термометра (для измерения температуры кислоты и щелочи), их показания сравнивают. Делают это следующим образом: оба термометра плотно связывают резиночкой так, чтобы резервуары с ртутью были на одном уровне и помещают их в стакан с холодной водопроводной водой и через 1 минуту записывают показания обоих термометров. стакан с водой помещают на холодную плитку, плитку включают в сеть на непродолжительное время (3–5 минут). В процессе **осторожного и медленного** (не более чем на 0.5° в минуту) нагревания воды записывают

показания термометров. Всего делают 5–6 измерений. Конечная температура воды должна быть выше комнатной не более чем на 5–10°. Результаты измерений записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты одновременного измерения температуры двумя термометрами

№	$t_{щ}, ^\circ\text{C}$	$t_{к}, ^\circ\text{C}$	№	$t_{щ}, ^\circ\text{C}$	$t_{к}, ^\circ\text{C}$
1			4		
2			5		
3			6		

2. На технических весах взвешивают внутренний стакан калориметра и мешалку, их массы записывают в лабораторный журнал.

3. Проводят калориметрический опыт. Теплоту нейтрализации определяют в калориметре (рис. 1). Во внутренний цилиндр калориметра наливают $V_{к}=50\text{ см}^3$ раствора сильной кислоты. Калориметр закрывают, вставляют в отверстие крышки мешалку, воронку и термометр. **До окончания эксперимента калориметр не открывают!** В коническую колбу наливают $V_{щ}=50\text{ см}^3$ раствора щелочи и погружают термометр. Сосуды с кислотой и щелочью должны находиться в одном и том же месте, вдали от нагревательных приборов.

Весь калориметрический опыт делят на три периода: 1 – предварительный период (не менее 10 мин); 2 – главный период, соответствующий протеканию термохимического опыта (реакции нейтрализации); 3 – заключительный период (не менее 10 мин). В течение опыта каждую минуту наблюдают за температурой, которая может изменяться в результате обмена с окружающей средой. Если на начальном этапе есть сильные скачки температуры, то необходимо увеличить продолжительность начального периода. Когда установится равномерный ход температуры, т.е. когда изменение температуры каждую минуту будет одинаковым, начинают ее записывать. Производят 10 измерений температур. На 11-ой минуте в калориметр через воронку вливают раствор щелочи. Смесь тщательно перемешивают. На 11-ой минуте измерение температуры не производят. Начиная с 12-ой минуты, измеряют температуру смеси тем же термометром, что и температуру раствора кислоты. Результаты измерений записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты измерения температуры растворов и их смеси в калориметре

Время от начала опыта τ , мин	Температура раствора кислоты $t_k, ^\circ\text{C}$	Температура раствора щелочи $t_{щ}, ^\circ\text{C}$	Время от начала опыта τ , мин	Температура смеси (по «кислотному» термометру) $t_k, ^\circ\text{C}$
1			12	
2			13	
...
10			20	

4. После завершения калориметрического опыта по объему вытесненной в мерном цилиндре воды определяют объем погруженной части термометра (стеклянного резервуара с ртутью), с помощью которого измерялась температура жидкости в калориметре.

Обработка экспериментальных данных

1. На основании данных таблицы 1 строят график зависимости показаний одного термометра от показаний другого (рис. 2). Пересчет показаний термометров можно сделать по графику или аналитически, если найти уравнение калибровочной прямой методом наименьших квадратов.

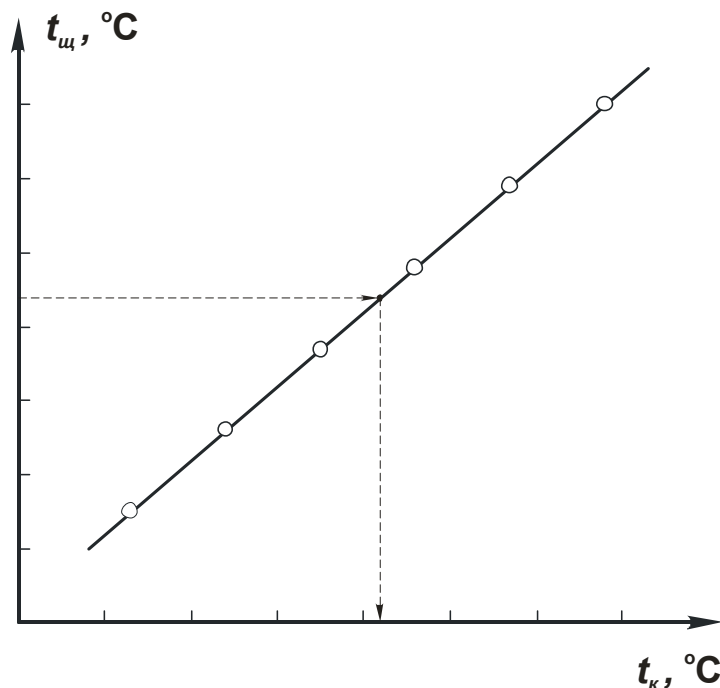


Рис. 2. Сопоставление шкал двух термометров (пунктирными линиями показано, как перевести показания одного термометра в показания другого)

2. На основании данных калориметрического опыта (таблица 2) строят график зависимости температуры реагентов до смешения и температуры смеси в калориметре от времени на миллиметровой бумаге (см. рис. 3), откладывая на оси абсцисс время τ (мин), а на оси ординат температуру опыта t ($^{\circ}\text{C}$). При этом соблюдают следующий масштаб: **1 мин = 1 см**, **$1^{\circ} = 10$ см**.

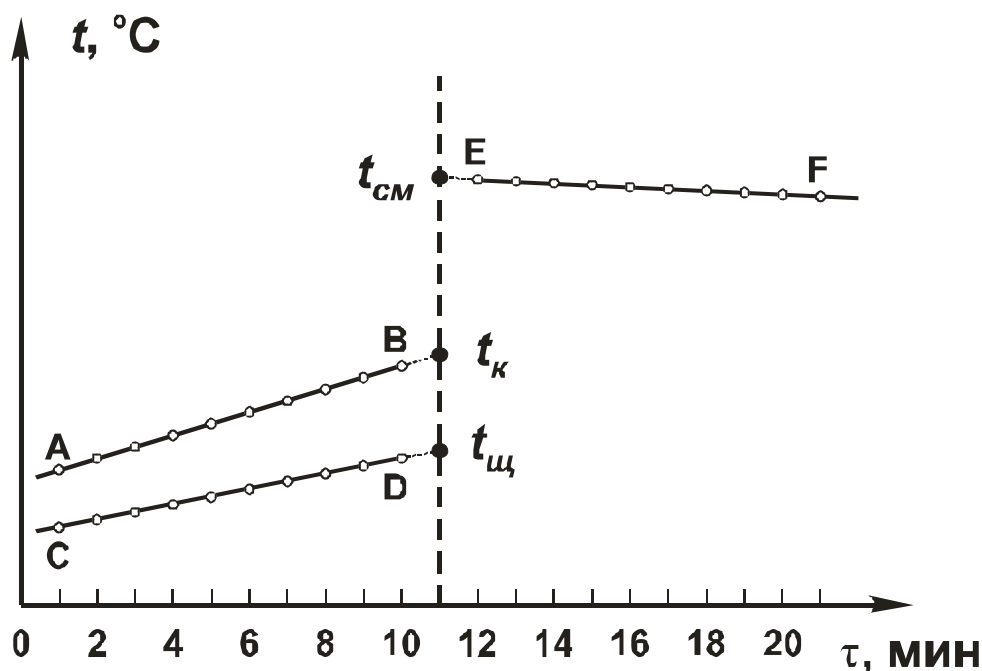


Рис. 3. Зависимость температуры реагентов и смеси в калориметре от времени

3. Температуру обоих растворов и температуру смеси в момент смешения (11-ая минута от начала опыта) определяют экстраполяцией температурных зависимостей на графике (отрезки АВ, CD и EF продолжают до пересечения с вертикальной линией, соответствующей моменту смешения на 11-ой минуте).

4. Температуру раствора щелочи $t_{щ}$, экстраполированную на 11-ю минуту, пересчитывают по калибровочному графику (рис. 2), чтобы все измерения температуры были представлены в шкале одного («кислотного») термометра. Экстраполированные значения температуры раствора кислоты t_K , смеси $t_{см}$ и температуры щелочи $t'_{щ}$, пересчитанной по графику, записывают в лабораторный журнал.

5. Рассчитывают поглощенное калориметром количество теплоты (Дж) по формуле:

$$Q = (g_1c_1 + K) \cdot (t_{cm} - t_k) + g_2c_2 \cdot (t_{cm} - t'_{щ}) \quad (3)$$

где K (постоянная калориметра) рассчитывается по формуле:

$$K = g_3c_3 + g_4c_4 + Vc_5 \quad (4)$$

g_1 – масса раствора кислоты, g_2 – масса раствора щелочи, g_3 – масса внутреннего стакана калориметра, g_4 – масса мешалки, V – объем погруженной части термометра, $c_1 = c_2 = 4.10$ Дж/г·К – теплоемкости растворов кислоты и щелочи, $c_3 = c_4 = 0.84$ Дж/г·К – теплоемкости материала внутреннего (стеклянного) стакана калориметра и материала мешалки, $c_5 = 1.92$ Дж/см³·К – теплоемкость ртутной части термометра.

6. Теплоту нейтрализации в Дж/моль-экв определяют, пренебрегая в случае разбавленных растворов тепловыми эффектами смешения, по формуле:

$$\Delta H_n = \frac{-Q \cdot 1000}{V_k \cdot C_k} \quad (5)$$

где Q – количество теплоты, поглощенное калориметром (Дж), V_k – объем кислоты (см³), C_k – концентрация раствора кислоты (моль-экв/л).

Поскольку количество теплоты, поглощенное калориметром, представляет собой количество теплоты, выделившееся в результате реакции (без учета тепловых потерь), то $Q > 0$, а $\Delta H_n < 0$.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, графики сопоставления шкал двух термометров и изменения температуры во времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Тепловой эффект реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием $\Delta H_{н.сл}$ не равен тепловому эффекту реакции нейтрализации

сильной кислоты ΔH_n и зависит от природы электролита. По закону Гесса (см. рис. 4):

$$\Delta H_{н.сл} = \Delta H_n + \Delta H_{дис} \quad (6)$$

Определив опытным путем $\Delta H_{н.сл}$ и зная теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием ΔH_n (работа 1), определяют теплоту диссоциации слабого электролита:

$$\Delta H_{дис} = \Delta H_{н.сл} - \Delta H_n \quad (7)$$

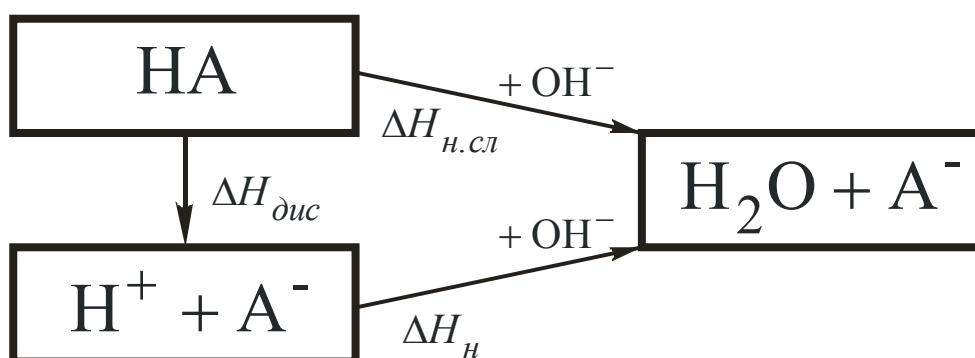


Рис. 4. Применение закона Гесса к расчету теплоты нейтрализации слабой кислоты

Цель работы

Определить теплоту нейтрализации слабой кислоты сильным основанием и теплоту диссоциации слабого электролита.

Оборудование и реактивы

Калориметрическая установка, технические весы, мерный цилиндр на 250 см³, коническая колба или стеклянный стакан на 250 см³, коническая колба на 100 см³, два термометра с ценой деления 0.05°С, электроплитка, секундомер, раствор щелочи (NaOH, KOH) с концентрацией $C_{щ} = 0.2$ моль/л, раствор уксусной кислоты (CH₃COOH) с концентрацией $C_k = 0.2$ моль/л, дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

В данной работе предлагается определить теплоту нейтрализации уксусной кислоты раствором гидроксида натрия или калия. Работа выполняется также как и работа 1.

Обработка экспериментальных данных

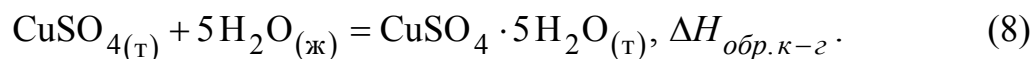
Обработка экспериментальных данных калориметрического опыта аналогична описанной в работе 1 (п. 1 – 6). Теплоту диссоциации уксусной кислоты рассчитывают по уравнению (7).

Форма отчета

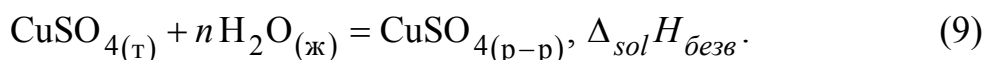
Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, графики сопоставления шкал двух термометров и изменения температуры во времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА

Теплотой образования кристаллогидрата называется тепловой эффект присоединения соответствующего количества воды к 1 моль безводной соли (или тепловой эффект образования 1 моль твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды), например:



Теплота образования кристаллогидрата ($\Delta H_{\text{обр.к-г}}$) не может быть измерена в калориметре непосредственно, т.к. данная гетерогенная реакция с участием твердой и жидкой фаз протекает довольно медленно, и непосредственное измерение теплоты образования кристаллогидрата не приводит к точному результату. Однако $\Delta H_{\text{обр.к-г}}$ можно определить на основе закона Гесса по разности интегральных теплот растворения (см. теоретическое введение к работе 8) безводной соли ($\Delta_{\text{sol}} H_{\text{безв}}$) и кристаллогидрата ($\Delta_{\text{sol}} H_{\text{к-г}}$). Растворение безводного сульфата меди протекает по уравнению:



Данный процесс можно представить протекающим в две стадии (рис. 5), так как он сопровождается гидратацией безводного сульфата меди и переходом его в растворенное состояние. Первая стадия описывается уравнением (6), второй стадии отвечает следующее уравнение:

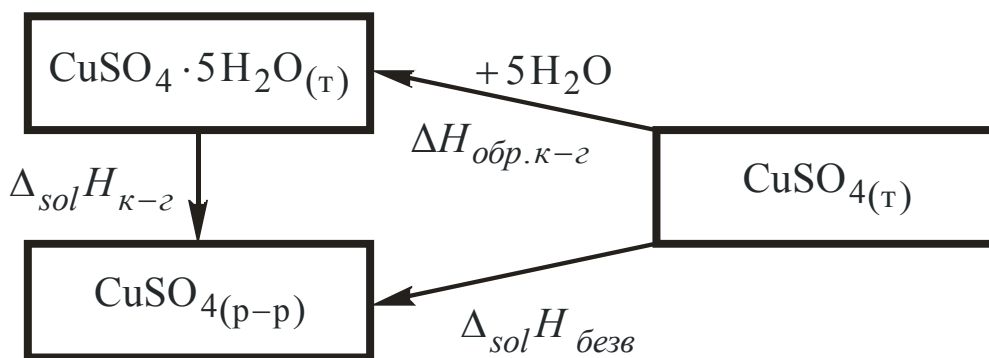
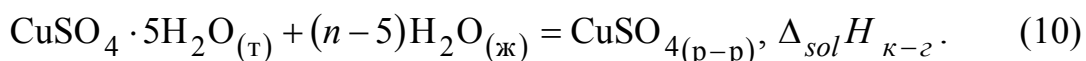


Рис. 5. Применение закона Гесса к расчету теплоты образования кристаллогидрата

По закону Гесса

$$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{безв}} = \Delta H_{\text{обр.к-г}} + \Delta_{\text{sol}}H_{\text{к-г}},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{обр.к-г}} = \Delta_{\text{sol}}H_{\text{безв}} - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{к-г}}. \quad (11)$$

Цель работы

Определить теплоту образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$ из $\text{CuSO}_{4(\text{T})}$ и H_2O .

Оборудование и реактивы

Калориметрическая установка, технические весы, мерный цилиндр на 250 см^3 , коническая колба или стеклянный стакан на 250 см^3 , коническая колба на 100 см^3 , термометр с ценой деления 0.05°C , электроплитка, секундомер, сушильный шкаф, эксикатор, фарфоровая ступка, фарфоровая чашка, две пробирки с резиновой пробкой, кристаллогидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{T})}$, дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Взвешивают сухой внутренний стакан калориметра, мешалку, две сухие тонкостенные пробирки, а также две порции по 2.5 г растертого в порошок кристаллогидрата. Взвешивание производят на технических весах с точностью до 0.01 г .

2. Одну порцию соли насыпают в пробирку, другую прокаливают для удаления кристаллизационной воды в фарфоровой чашечке. Прокаливание ведут до полного изменения цвета порошка. Безводную соль высыпают во вторую пробирку и закрывают пробкой.

3. Проводят калориметрический опыт. Определение теплоты растворения безводной соли производят в калориметре. Во внутренний стакан калориметра наливают 150 см^3 дистиллированной воды, помещают в него мешалку, опускают через отверстия в крышке термометр и пробирку с солью. Измеряют с помощью другого термометра температуру воздуха непосредственно вблизи калориметра. Перед началом калориметрического опыта температура воды в калориметре не должна отличаться от температуры окружающей среды больше чем на 1° .

4. Через 10-15 минут после того, как пробирка с солью примет температуру воды, можно начать опыт. В ходе предварительного периода в течение 10 минут записывают показания термометра через каждую минуту.

5. На 11-й минуте высыпают соль из пробирки в воду, пробирку вновь вставляют в отверстие крышки и перемешивают воду до полного растворения навески соли. Если на стенках пробирки останется соль, необходимо после окончания опыта взвесить пробирку с оставшейся солью для того, чтобы по разности определить истинную навеску соли в калориметре.

6. С 12-й минуты продолжают запись температуры еще 10 минут. Результаты измерения температуры записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерения температуры в калориметре
при растворении безводной соли

Время от начала опыта τ , мин	Температура t , $^\circ\text{C}$	Время от начала опыта τ , мин	Температура t , $^\circ\text{C}$
1		12	
2		13	
...
10		21	

7. Теплоту растворения кристаллогидрата определяют также как и в случае безводной соли, объем наливаемой в калориметр воды должен составлять 149.1 см^3 . Результаты измерения температуры записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты измерения температуры в калориметре при растворении кристаллогидрата

Время от начала опыта τ , мин	Температура t , °С	Время от начала опыта τ , мин	Температура t , °С
1		12	
2		13	
...
10		21	

8. После завершения калориметрического опыта по объему вытесненной в мерном цилиндре воды определяют объем погруженной части термометра (стеклянного резервуара с ртутью), с помощью которого измерялась температура жидкости в калориметре.

Обработка экспериментальных данных

1. На основании экспериментальных данных строят графики зависимости температуры в калориметре от времени (рис. 6, *а* – для безводной соли, *б* – для кристаллогидрата) в масштабе **1 мин = 1 см**, **1° = 10 см**. Экстраполяцией температурных зависимостей на 11-ю минуту определяют истинное повышение температуры в процессе растворения ΔT_1 для безводной соли и ΔT_2 для кристаллогидрата.

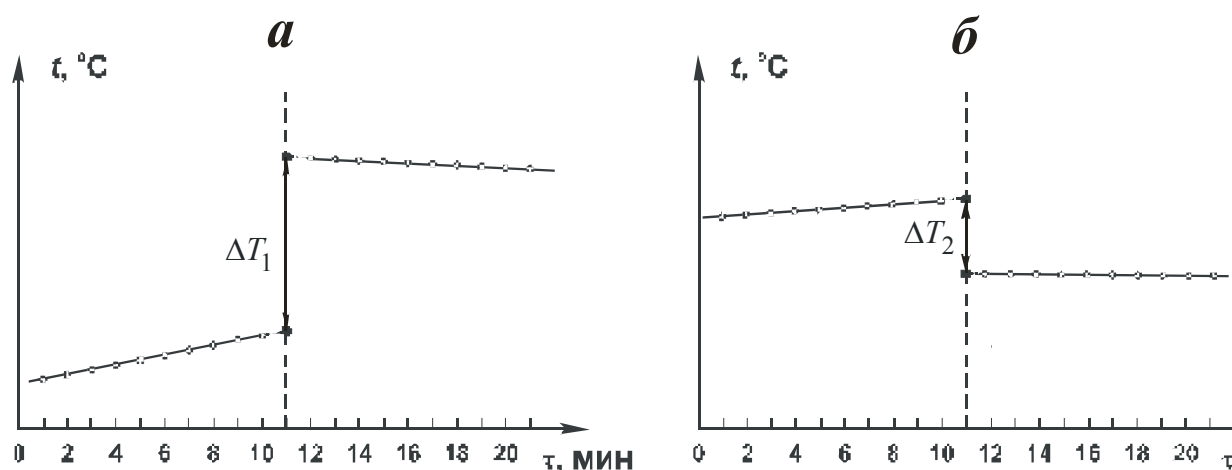


Рис. 6. Зависимость температуры в калориметре от времени (*а* – опыт с безводной солью, *б* – опыт с кристаллогидратом)

2. Для обоих опытов рассчитывают постоянную калориметра K по формуле:

$$K = g_1c_1 + g_2c_2 + g_3c_3 + Vc_4, \quad (12)$$

где g_1 – масса внутреннего стакана калориметра; g_2 – масса мешалки; g_3 – масса пробирки; $c_1 = c_2 = c_3 = 0.84$ Дж/г·К – теплоемкость материала стакана, мешалки и пробирки (стекло); c_4 – теплоемкость ртутной части термометра (1.92 Дж/см³·К); V – объем погруженной части термометра (стеклянного резервуара со ртутью).

3. Интегральную теплоту растворения безводной соли в Дж/моль рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{sol}H_{\text{безв}} = \frac{-(K_1 + (g_{\text{в}} + g_{\text{безв}}) \cdot c) \cdot \Delta T_1 \cdot M_{\text{безв}}}{g_{\text{безв}}}, \quad (13)$$

где $M_{\text{безв}}$ – молярная масса безводной соли; $g_{\text{в}}$ – масса воды, $g_{\text{безв}}$ – истинная навеска безводной соли; $c=4.10$ Дж/г·К – теплоемкость раствора, ΔT_1 – скачок температуры при растворении безводной соли, определенный графически, K_1 – постоянная калориметра для опыта с безводной солью.

4. Интегральную теплоту растворения кристаллогидрата в Дж/моль определяют по формуле:

$$\Delta_{sol}H_{\text{к-г}} = \frac{-(K_2 + (g_{\text{в}} + g_{\text{к-г}}) \cdot c) \cdot \Delta T_2 \cdot M_{\text{к-г}}}{g_{\text{к-г}}}, \quad (14)$$

где $M_{\text{к-г}}$ – молярная масса кристаллогидрата; $g_{\text{к-г}}$ – истинная навеска кристаллогидрата, ΔT_2 – скачок температуры при растворении кристаллогидрата, определенный графически, K_2 – постоянная калориметра для опыта с кристаллогидратом.

5. Теплоту образования кристаллогидрата рассчитывают по уравнению (11).

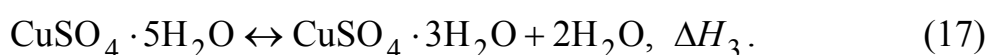
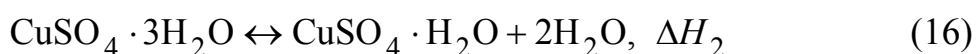
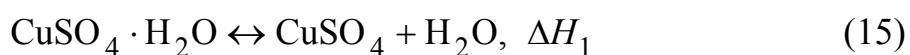
Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, графики изменения температуры во времени для опытов с безводной солью и кристаллогидратом, результаты расчетов, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ЧАСТИЧНО ВЫВЕТРЕННОМ КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ СУЛЬФАТА МЕДИ

Сульфат меди CuSO_4 при соприкосновении с водой образует три формы кристаллогидратов: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все эти формы связаны друг с другом и с парами воды следующими уравнениями химического равновесия:



Если в соприкосновении с влажным воздухом хранится безводный CuSO_4 , то в системе, в зависимости от давления водяных паров, устанавливается равновесие (1), (2) или (3). Количество воды в твердом $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или соотношение количеств гидратов разных форм можно установить при помощи calorиметрических измерений. Для этого нужно знать справочные значения теплот растворения безводного CuSO_4 и всех форм гидратов (см. табл. 1) и экспериментально определить теплоту растворения определенного количества исследуемого кристаллогидрата.

Таблица 1.

Теплоты растворения сульфата меди и его кристаллогидратов

Вещество	CuSO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Теплота растворения 1 г соли в 50 см ³ воды, Дж/г	-389.67	-217.88	-71.23	46.09

Точно найти теплоемкость составных частей calorиметра расчетным методом не всегда возможно. Поэтому постоянную calorиметра $K = \sum g_i c_i$ можно определить по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. Уравнение теплового баланса в данном случае можно записать как:

$$\Delta_{sol}H = -\Delta T((g_1 + g_2)c + K), \quad (18)$$

откуда

$$K = -\frac{\Delta_{sol}H}{\Delta T} - (g_1 + g_2)c = -\frac{\Delta_{sol}H_m \cdot g_2}{\Delta T \cdot M_2} - (g_1 + g_2)c, \quad (19)$$

где $\Delta_{sol}H$ – тепловой эффект процесса (Дж), $\Delta_{sol}H_m$ – интегральная теплота растворения соли (Дж/моль), g_1 – масса воды (г), g_2 – масса соли в растворе (г), M_2 – молярная масса соли (г/моль), $c=4.10$ Дж/г·К – теплоемкость раствора.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать хлорид калия KCl или хлорид аммония NH_4Cl . Так как при растворении неорганических солей (в случае образования разбавленного раствора) теплоемкость практически не изменяется, то теплота растворения будет мало зависеть от температуры. Вместе с тем, теплота растворения соли будет зависеть от концентрации образующегося раствора, поэтому необходимо рассчитать концентрацию раствора, образующегося при растворении соли с известной теплотой растворения и, в соответствии с этим, определить на основании справочных данных теплоту растворения этой соли для данной концентрации, а затем рассчитать постоянную калориметра.

Зная постоянную калориметра, легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли (например, частично выветренного кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot xH_2O$). Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают величину ΔH по формуле (5), а также рассчитывают удельную теплоту растворения неизвестной соли q по формуле

$$q = \frac{\Delta_{sol}H}{g_2}. \quad (20)$$

Цель работы

Определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате $CuSO_4 \cdot xH_2O$.

Оборудование и реактивы

Универсальный контроллер, модуль «Термостат», термодатчик, пробирка-дозатор, стеклянный стакан объемом 150 см^3 , навески частично выветренного кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot xH_2O$ и соли, выбранной для определения постоянной калориметра (KCl или NH_4Cl).

Порядок выполнения работы

1. Подготовить модуль и контроллер к работе. При выключенном контроллере подключают шнур модуля к контроллеру, подключают термодатчик к первому измерительному каналу, включают модуль и контроллер в сеть. Нажатием любой клавиши переходят в главное меню. При необходимости делают сброс предыдущих настроек контроллера («Сброс настроек, каналов и памяти» в пункте главного меню «Выбор установки»). В пункте главного меню «Выбор установки» выбирают подпункт «Термостат + электрохимия» (термостат используется в пассивном режиме как калориметр). В пункте главного меню «Каналы измерения» выбирают для канала 1 подпункт «Термодатчик». В пункте главного меню «Исполнительные устройства» выбирают подпункт «Магнитная мешалка». Переходят к полю значения интенсивности перемешивания и устанавливают требуемое значение (рекомендуемая интенсивность – 3).

2. Проводят эксперимент по определению постоянной калориметра. В стеклянный стакан наливают 70–100 см³ дистиллированной воды, стакан устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку-дозатор, в которую предварительно помещают навеску (2.5–3 г) измельченной соли с известной теплотой растворения. Оставшиеся отверстия в крышке калориметра закрывают специальными заглушками.

Переходят к пункту главного меню контроллера «Мониторинг текущей работы», а затем нажатием клавиши « \hookrightarrow » переходят к экрану параметров измерений. Выбирают автоматический режим записи (опция «Авто»), номер банка, в котором будут храниться экспериментальные данные, и интервал между измерениями (30 с). Контроллер позволяет хранить в памяти экспериментальные данные 8 опытов. Возвращаются в пункт главного меню «Мониторинг текущей работы». Нажатием клавиши «Пуск» осуществляют запуск процедуры записи данных в память компьютера.

На 11-й минуте от начала опыта соль из пробирки-дозатора переносят в воду, аккуратно вдавливая шток до упора. Проводят растворение соли и продолжают фиксировать изменение температуры еще 10 минут. Для остановки записи данных нажимают клавишу «Стоп». Просмотр результатов возможен только после окончания цикла измерений. Для этого необходимо выбрать пункт главного меню «Просмотр данных» и отредактировать номер банка и номер ячейки. Последовательно меняя номера ячеек, можно просмотреть все данные, записанные в выбранный банк. Экспериментальные данные для дальнейшей обработки записывают в таблицу 2.

3. Эксперимент с частично выветренным кристаллогидратом проводят так же, как и в случае соли с известной теплотой растворения (см. п. 2). Дистиллированную воду и навеску кристаллогидрата для эксперимента берут так, чтобы на 1 г соли приходилось 50 см³ воды. Полученные экспериментальные данные записывают в таблицу 3.

Таблица 2

Результаты измерения температуры при определении постоянной калориметра

Исследуемое вещество ..., масса соли $g_2 = \dots$ г					
Молярная концентрация раствора $m_2 = \dots$ моль/кг Н ₂ О					
№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С	№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С
1	0
2	0.5
...

Таблица 3

Результаты измерения температуры при растворении частично выветренного кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С	№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С
1	0
2	0.5
...

Обработка экспериментальных данных

1. По данным таблицы 2 строят график зависимости температуры от времени для опыта с солью, для которой известны интегральные теплоты растворения. При этом соблюдают масштаб

1 мин = 1 см, 1° = 10 см (если $\Delta T \leq 1^\circ$) или **1° = 5 см** (если $\Delta T > 1^\circ$).

Экстраполируя зависимости температуры от времени для воды и раствора на момент смешения соли с водой, находят истинное изменение температуры при растворении ΔT (см. работу 1).

2. На основании приведенных в таблице 4 справочных данных строят график зависимости интегральной теплоты растворения взятой для экспе-

римента соли от моляльной концентрации раствора. Рассчитывают моляльную концентрацию получившегося раствора, принимая плотность воды равной 1 г/см^3 . По графику определяют величину $\Delta_{sol}H_m$ при той моляльной концентрации, которая имела место в опыте.

Таблица 4

Интегральные теплоты растворения хлорида калия и хлорида аммония в воде

Моляльная концентрация раствора, моль/кг H_2O	$\Delta_{sol}H_m$, кДж/моль		Моляльная концентрация раствора, моль/кг H_2O	$\Delta_{sol}H_m$, кДж/моль	
	KCl	NH_4Cl		KCl	NH_4Cl
0.01	17.23	14.85	0.4	17.55	15.27
0.02	17.39	14.94	0.5	17.50	15.27
0.05	17.44	15.02	1.0	17.43	15.31
0.1	17.51	15.10	2.0	17.28	15.27
0.2	17.55	15.19	3.0	16.72	15.23
0.3	17.57	15.23	4.0	16.17	15.19

3. Постоянную калориметра рассчитывают по формуле (19).

4. По данным таблицы 3 строят график зависимости температуры от времени для опыта с частично выветренным кристаллогидратом. Определяют истинное изменение температуры при растворении кристаллогидрата (см. п. 1).

5. По формуле (18) рассчитывают величину $\Delta_{sol}H$, а по формуле (20) – удельную теплоту растворения кристаллогидрата q .

6. На основании данных таблицы 1 и экспериментально определенной удельной теплоты растворения q исследуемого кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, можно установить, какой тип равновесия имеет место в данном случае. Величина q зависит от того, в каком соотношении в исследуемом образце смешаны различные кристаллогидраты, причем в соответствии с правилом фаз Гиббса (см. раздел «Фазовые равновесия»), в исследуемом образце может быть только две формы кристаллогидратов. Эксперимент в работе следует проводить так, чтобы на 1 г растворяемого кристаллогидрата приходилось 50 см^3 воды, поэтому если величина q находится в пределах от -389.67 до -217.88 Дж/г, то в системе имеет равновесие (15), т.е. в ней содержатся CuSO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Если величина q находится в пределах от -217.88 до -71.23 Дж/г, то равновесие описывается

уравнением (16), а в системе содержатся $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Если q находится в интервале от -71.23 до 46.09 Дж/г, то равновесие описывается уравнением (17).

Для определения соотношения количества гидратов разных форм и содержания кристаллизационной воды в исследуемом образце $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ нужно составить соответствующие пропорции. Пусть 1 г образца состоит из g_n г $\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и g_m г $\text{CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq y, z \leq 5$), тогда

$$g_n + g_m = 1,$$

$$q = g_n \cdot q_{\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}} + g_m \cdot q_{\text{CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}}.$$

Решив составленную систему уравнений, можно найти содержание в образце двух форм кристаллогидратов. Зная количества этих кристаллогидратов и их состав, рассчитывают количество и процентное содержание кристаллизационной воды.

Пример расчета

При растворении 3 г смеси гидратов в 150 см^3 воды получено экспериментальное значение $\Delta_{\text{sol}}H = -450$ Дж. Удельная теплота растворения образца составляет $q = \frac{\Delta_{\text{sol}}H}{g_2} = \frac{-450}{3} = -150$ Дж/г. Следовательно, в образце содержатся две формы кристаллогидратов $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Составляем систему уравнений:

$$g_n + g_m = 1,$$

$$-150 = g_n \cdot q_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} + g_m \cdot q_{\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = -g_n \cdot 217.88 - g_m \cdot 71.23.$$

Решая систему уравнений, определяем, что $g_n = 0.537$ г, а $g_m = 0.463$ г. Т. е. в 1 г исследуемого образца содержится 0.537 г $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.463 г $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Молярные массы $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ равны 159.5 и 213.5 г/моль соответственно. Составляем пропорцию: в 159.5 г $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержится 18 г H_2O , а в 0.537 г содержится x г H_2O , откуда находим, что $x = \frac{0.537 \cdot 18}{159.5} \approx 0.061$ г H_2O . Аналогично находим, что в 0.463 г $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ содержится 0.117 г H_2O . Общее содержание H_2O в

1 г образца составляет 0.178 г. Таким образом, массовая доля воды в образце частично выветренного кристаллогидрата сульфата меди равна 17.8%.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, графики изменения температуры во времени для опытов с солью и частично выветренным кристаллогидратом, график зависимости интегральной теплоты растворения соли от молярной концентрации образующегося раствора, результаты расчета постоянной калориметра, удельной теплоты растворения исследуемого кристаллогидрата и массовой доли воды в кристаллогидрате, выводы по проделанной работе.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может в определенных пределах непрерывно меняться. Состав раствора можно охарактеризовать с помощью молярной доли, молярной и моляльной концентраций.

Молярная доля (безразмерная величина) представляет собой отношение количества данного вещества в растворе к суммарному количеству вещества всех компонентов раствора:

$$x_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_N} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}.$$

Молярная концентрация это количество вещества в единице объема раствора (например, в 1 л), т.е. она представляет собой отношение количества вещества (моль) в растворе к объему раствора:

$$C_i = \frac{n_i}{V_\Sigma}.$$

Если один из компонентов раствора преобладает, то его (в достаточной степени условно) называют растворителем, а моляльную концентрацию определяют как количество растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{g_1} \cdot 1000 = \frac{g_i}{g_1 \cdot M_i} \cdot 1000.$$

Здесь g_i – масса (г) i -го растворенного вещества, M_i – его молярная масса (г/моль), g_1 – масса растворителя (г).

Для разбавленных растворов нелетучих веществ в летучих растворителях понижение давления пара растворителя, повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации (замерзания) раствора, величина осмотического давления зависят только от природы растворителя и количества частиц растворенного вещества. Независящие от природы растворенного вещества свойства растворов называются коллигативными. Соответствующие количественные соотношения записываются как

$$\frac{p_1^o - p_1}{p_1^o} = x_2 \quad \text{относительное понижение давления пара растворителя над раствором (закон Рауля),}$$

$$\Delta T_{\kappa} = T_{\kappa} - T_{\kappa}^{\circ} = E \cdot m_2$$

$$\Delta T_3 = T_3^{\circ} - T_3 = K \cdot m_2$$

$$\pi = C_2 \cdot R \cdot T$$

повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопический эффект),
понижение температуры замерзания раствора (криоскопический эффект),
осмотическое давление (явление осмоса),

где p_1 – давление паров растворителя над раствором, p_1° – давление паров над чистым растворителем при той же температуре (давление насыщенного пара растворителя), x_2 – молярная доля растворенного вещества, T_{κ} – температура начала кипения раствора, T_{κ}° – температура кипения чистого растворителя, E – эбулиоскопическая константа растворителя, T_3 – температура начала замерзания раствора (температура начала кристаллизации растворителя из раствора), T_3° – температура замерзания чистого растворителя, K – криоскопическая константа растворителя, m_2 – молярная концентрация растворенного вещества, C_2 – молярная концентрация растворенного вещества.

Если растворенное вещество распадается в растворе на ионы, то число частиц в растворе увеличивается, поэтому в выражения для коллигативных свойств растворов электролитов необходимо ввести дополнительный множитель, вносящий поправку на фактическое число частиц в растворе. Этот множитель – изотонический коэффициент Вант-Гоффа – показывает отношение общего числа частиц в растворе к числу частиц до диссоциации. Если ν – число ионов, образовавшихся из одной молекулы, а α – степень диссоциации, то

$$i = 1 + \alpha \cdot (\nu - 1).$$

Одним из методов исследования свойств разбавленных растворов является криоскопия, основанная на измерении величины криоскопического эффекта ΔT_3 . Схема прибора для криоскопических измерений (криоскопа) изображена на рис. 7.

Криоскоп состоит из пробирки с воздушной рубашкой (1), в которую через корковую пробку (2) вставляются

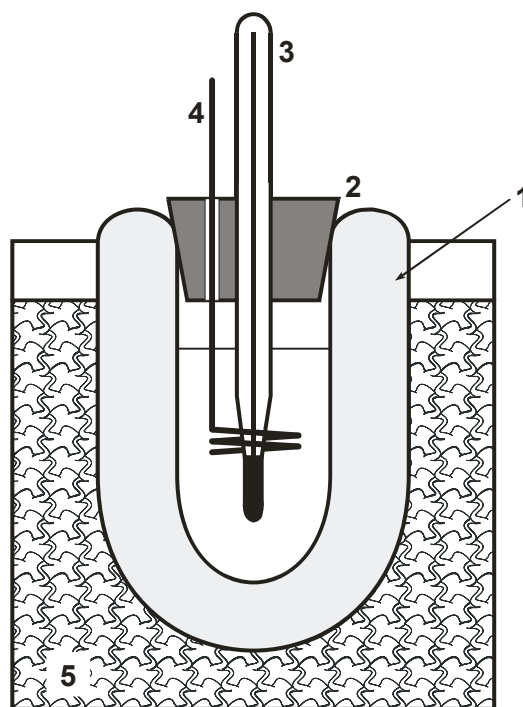


Рис. 7. Схема криоскопа

термометр (3) и мешалка (4) из проволоки. Нижняя часть мешалки в виде кольца или спирали охватывает термометр, так чтобы не касаться его и стенок пробирки при перемешивании. Воздушная рубашка необходима для медленного равномерного охлаждения раствора. Криоскоп помещают в охлаждающую смесь (5), приготовленную из снега с солью, температуру которой контролируют еще одним термометром (на схеме не показан).

Криоскопическим методом можно определить молярную массу растворенного вещества, степень диссоциации слабого электролита, активность растворителя и растворенного вещества, изучать комплексообразование в растворах, определять константы равновесия реакций, чистоту органических веществ и т.д.

РАБОТА 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТА

В криоскопическом методе определения молекулярной массы измеряют температуры замерзания растворителя T_3^0 и раствора неэлектролита известной концентрации T_3 , рассчитывают величину криоскопического эффекта $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$. Так как $\Delta T_3 = K \cdot m_2$, а молярную концентрацию можно представить как

$$m_2 = \frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000,$$

то

$$\Delta T_3 = K \cdot \frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000,$$

откуда

$$M_2 = K \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{\Delta T_3} \cdot 1000. \quad (21)$$

Цель работы

Определить молярную массу неэлектролита (глюкозы или сахарозы) криоскопическим методом.

Оборудование и реактивы

Установка для криоскопии, аналитические весы, термометр с ценой деления 0.05°C (или предварительно настроенный термометр Бекмана),

предварительно охлажденная дистиллированная вода, глюкоза или сахараза, лед (снег), поваренная соль для приготовления охлаждающей смеси.

Порядок выполнения работы

1. Готовят охлаждающую смесь из колотого льда или снега и поваренной соли. Температура охлаждающей смеси, зависящая от количества соли, должна быть ниже температуры замерзания растворителя не более чем на 10° . В противном случае при быстром понижении температуры жидкости в криоскопе температура замерзания определяется неправильно вследствие сильного переохлаждения.

2. Собирают установку для криоскопии. В пробирку пипеткой вносят определенный объем V_1 предварительно охлажденной дистиллированной воды ($20\text{--}25\text{ см}^3$). При постоянном перемешивании измеряют ее температуру через каждые $0.5\text{--}1$ минуту. Измерения заканчивают, когда вода начнет замерзать, а ее температура станет постоянной, равной температуре замерзания T_3^0 . Результаты измерений записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерения температуры чистого растворителя

Время от начала опыта τ , мин	Температура t , $^\circ\text{C}$	Время от начала опыта τ , мин	Температура t , $^\circ\text{C}$
0.5	
1	
...

3. Вынимают пробирку вместе с термометром и мешалкой из охлаждающей смеси, нагревают ее до полного исчезновения кристаллов. Высыпают в пробирку криоскопа заранее приготовленную навеску g_2 исследуемого вещества ($0.2\text{--}0.3\text{ г}$) и **добиваются полного его растворения в воде**. Только после этого пробирку помещают обратно в криоскоп и при постоянном перемешивании измеряют температуру раствора. Результаты измерения записывают в таблицу 2.

Важно как можно точнее определить температуру начала кристаллизации растворителя из раствора, поэтому нельзя допускать значительного переохлаждения раствора.

Результаты измерения температуры раствора

Время от начала опыта τ , МИН	Температура t , °С	Время от начала опыта τ , МИН	Температура t , °С
0.5
1
...

Обработка экспериментальных данных

1. На основании данных, представленных в таблицах 1 и 2 строят график зависимости температуры растворителя и раствора от времени (см. рис. 8), с помощью которого делают вывод о соблюдении требований к режиму охлаждения исследуемых жидкостей (чистого растворителя и раствора). Переохлаждение их непосредственно перед началом выпадения кристаллов не должно превышать 0.5° для чистого растворителя и 0.2° для раствора. На график наносят точки, начиная с температуры примерно 5°C .

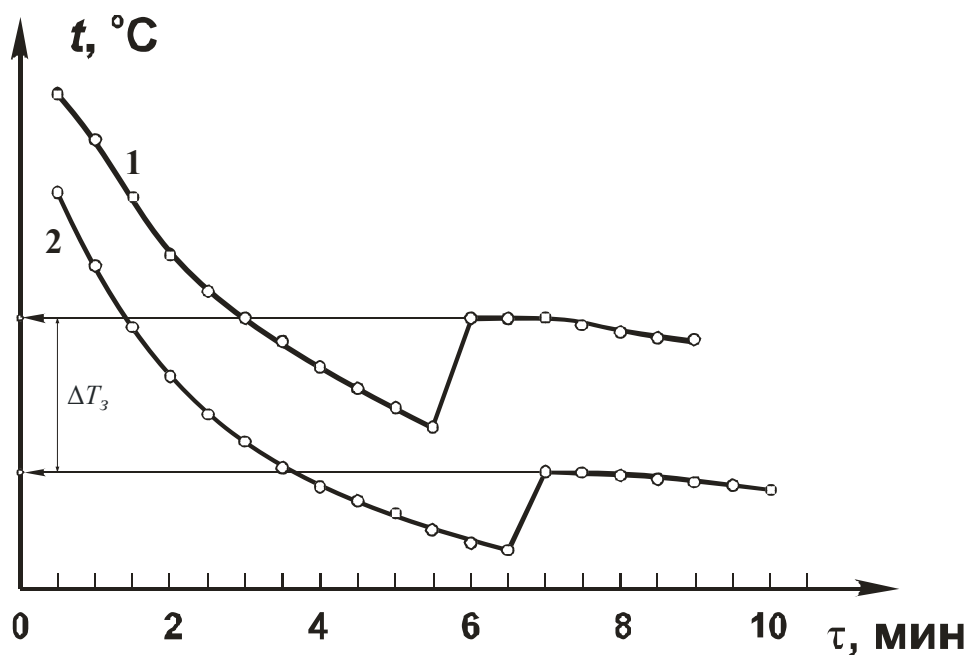


Рис. 8. Зависимость температуры растворителя и раствора от времени при их охлаждении в криоскопе (1 – чистый растворитель, 2 – раствор).

2. Температурой замерзания считают наивысшую температуру жидкости после переохлаждения, которая должна оставаться постоянной в течение некоторого времени.

3. Величину криоскопического эффекта рассчитывают как разность температур замерзания растворителя и раствора $\Delta T_3 = T_3^o - T_3$ (см. рис. 8).

4. Молярную массу растворенного вещества рассчитывают по формуле (21), принимая для воды криоскопическую константу $K = 1.86 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ и плотность $\rho = 1 \text{ г}/\text{см}^3$. Массу воды в растворе определяют как $g_1 = V_1 \cdot \rho$. Рассчитывают (в %) отклонение найденной величины молярной массы неэлектролита от истинной.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, график зависимости температуры растворителя и раствора от времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

При диссоциации электролита число частиц в растворе увеличивается, поэтому величина криоскопического эффекта будет больше, чем для раствора неэлектролита с той же концентрацией:

$$\Delta T_3 = i \cdot K \cdot \frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000,$$

что позволяет определить величину изотонического коэффициента i по формуле:

$$i = \frac{\Delta T_3 \cdot g_1 \cdot M_2}{K \cdot g_2 \cdot 1000}. \quad (22)$$

Зная изотонический коэффициент, можно вычислить степень диссоциации растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}. \quad (23)$$

Цель работы

Определить изотонический коэффициент и степень диссоциации слабого электролита (щавелевой кислоты) в водном растворе криоскопическим методом.

Оборудование и реактивы

Установка для криоскопии, аналитические весы, термометр с ценой деления 0.05°C (или предварительно настроенный термометр Бекмана), дистиллированная вода, щавелевая кислота, лед (снег), поваренная соль для приготовления охлаждающей смеси.

Порядок выполнения работы

В данной работе предлагается экспериментально определить величину криоскопического эффекта для водного раствора щавелевой кислоты. Работа выполняется также как и работа 5.

Обработка экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных аналогична описанной в работе 5 (п. 1 – 3). Изотонический коэффициент рассчитывают на основании экспериментально найденной величины криоскопического эффекта ΔT_3 по формуле (22). Степень диссоциации щавелевой кислоты вычисляют по формуле (23), полагая $\nu=2$, т.е. принимают, что двухосновная щавелевая кислота диссоциирует практически только по первой ступени.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, график зависимости температуры растворителя и раствора от времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Сильные электролиты диссоциированы в водных растворах нацело, поэтому истинная степень диссоциации их равна 1. Однако электростатическое притяжение противоположно заряженных ионов приводит к уменьшению свободы их движения. При этом их участие в различных процессах не является независимым. Электростатическое взаимодействие ионов в растворе приводит, в частности, к тому, что найденная экспериментально (т.н. кажущаяся) степень диссоциации отличается от истинной ($\alpha_{\text{каж}} < 1$), а изотонический коэффициент не равен числу ионов, обра-

зующихся при диссоциации. Отношение $\frac{i}{\nu} = \alpha_{\text{каж}}$, называемое также ос-

мотическим коэффициентом, может служить количественной мерой несвязанности ионов в растворе.

Цель работы

Определить кажущуюся степень диссоциации сильного электролита (хлорида калия) в водном растворе криоскопическим методом.

Оборудование и реактивы

Установка для криоскопии, аналитические весы, термометр с ценой деления 0.05°C (или предварительно настроенный термометр Бекмана), дистиллированная вода, хлорид калия, лед (снег), поваренная соль для приготовления охлаждающей смеси.

Порядок выполнения работы

В данной работе предлагается экспериментально определить величину криоскопического эффекта для водного раствора хлорида калия. Работа выполняется также как и работа 5.

Обработка экспериментальных данных

Обработка экспериментальных данных аналогична описанной в работе 5 (п. 1 – 3). Изотонический коэффициент рассчитывают на основании экспериментально найденной величины криоскопического эффекта ΔT_3 по приведенной в работе 6 формуле (14). Кажущуюся степень диссоциации хлорида калия вычисляют как $\alpha_{\text{каж}} = \frac{i}{2}$, поскольку при диссоциации 1 моль соли образуется 2 моль ионов (1 моль катионов K^+ и 1 моль анионов Cl^-).

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, график зависимости температуры растворителя и раствора от времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 8 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

Тепловой эффект, сопровождающий растворение твердого или газообразного вещества в жидкости, называют *теплотой растворения*. Для случая растворения двух жидкостей используют термин *теплота смешения*.

Теплота растворения, помимо природы растворенного вещества и растворителя, зависит от температуры, при которой происходит растворение, и концентрации образующегося раствора. По установившейся терминологии различают тепловой эффект растворения 1 моль вещества в определенном количестве растворителя при данной температуре (*интегральная теплота растворения*) и тепловой эффект растворения 1 моль вещества в настолько большом количестве раствора определенной концентрации, что изменение ее при растворении вещества можно считать равным нулю (*дифференциальная теплота растворения*).

При постоянном давлении тепловой эффект растворения вещества (компонент 1) в чистом растворителе (компонент 2) обусловлен изменением энтальпии при смешении компонентов:

$$\Delta_{sol}H = H - (n_1H_1^o + n_2H_2^o),$$

где H , H_1^o и H_2^o – абсолютные энтальпии раствора и чистых компонентов, n_1 и n_2 – количество вещества первого и второго компонентов соответственно.

Величина $\Delta_{sol}H$ (Дж) является интегральной теплотой растворения конечного количества вещества компонента 1 в конечном количестве вещества компонента 2 и зависит от концентрации образующегося раствора и температуры.

Существуют различные способы выражения теплот растворения в зависимости от количеств растворителя и растворенного вещества, например, теплота растворения в расчете на 1 моль раствора данной концентрации. В справочной литературе интегральные теплоты растворения $\Delta_{sol}H_m$ (кДж/моль) обычно относят к 1 моль растворяемого вещества при условии образования раствора, имеющего моляльную концентрацию m_2 моль/1 кг растворителя.

При рассмотрении систем «соль – вода» особый интерес представляют *первая* $\Delta_{sol}H_m^\infty$ и *полная* интегральные теплоты растворения. Первой интегральной теплотой растворения называется тепловой эффект раство-

рения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя с образованием предельно разбавленного раствора, в котором для растворителя выполняется закон Рауля. Полная интегральная теплота растворения – это тепловой эффект растворения 1 моль вещества в таком количестве растворителя, которое необходимо для получения насыщенного раствора.

Для твердых тел интегральная теплота растворения складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки и сольватации. На разрушение кристаллической решетки теплота затрачивается, а при сольватации ионов – выделяется, поэтому процесс растворения соли может быть как экзо- так и эндотермическим.

Интегральные теплоты (кроме первой и полной) определяют опытным путем, дифференциальные теплоты находят расчетным методом по экспериментальным значениям интегральных теплот.

Цель работы

Определить интегральную теплоту растворения соли в воде при различной молярной концентрации образующихся растворов и первую интегральную теплоту растворения $\Delta_{sol}H_m^\infty$.

Оборудование и реактивы

Универсальный контроллер, модуль «Термостат», термодатчик, пробирка-дозатор, стеклянный стакан объемом 150 см³, навески исследуемой соли (например, CaCl₂, ZnSO₄ или NH₄Cl) и соли, выбранной для определения постоянной калориметра (например, KCl).

Порядок выполнения работы

1. Подготовить модуль и контроллер к работе. При выключенном контроллере подключают шнур модуля к контроллеру, подключают термодатчик к первому измерительному каналу, включают модуль и контроллер в сеть. Нажатием любой клавиши переходят в главное меню. При необходимости делают сброс предыдущих настроек контроллера («Сброс настроек, каналов и памяти» в пункте главного меню «Выбор установки»). В пункте главного меню «Выбор установки» выбирают подпункт «Термостат + электрохимия» (термостат используется в пассивном режиме как калориметр). В пункте главного меню «Каналы измерения» выбирают для канала 1 подпункт «Термодатчик». В пункте главного меню «Исполнительные устройства» выбирают подпункт «Магнитная мешалка». Переходят к полю значения интенсивности перемешивания и устанавливают требуемое значение (рекомендуемая интенсивность – 3).

2. Проводят эксперимент по определению постоянной калориметра. В стеклянный стакан наливают 70–100 см³ дистиллированной воды, стакан устанавливают в калориметр и закрывают крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставляют специальную пробирку-дозатор, в которую предварительно помещают навеску (2.5–3 г) измельченной соли с известной теплотой растворения. Оставшиеся отверстия в крышке калориметра закрывают специальными заглушками.

Переходят к пункту главного меню контроллера «Мониторинг текущей работы», а затем нажатием клавиши « \leftarrow » переходят к экрану параметров измерений. Выбирают автоматический режим записи (опция «Авто»), номер банка, в котором будут храниться экспериментальные данные, и интервал между измерениями (30 с). Контроллер позволяет хранить в памяти экспериментальные данные 8 опытов. Возвращаются в пункт главное меню «Мониторинг текущей работы». Нажатием клавиши «Пуск» осуществляют запуск процедуры записи данных в память компьютера.

На 11-й минуте от начала опыта соль из пробирки-дозатора переносят в воду, аккуратно вдавливая шток до упора. Проводят растворение соли и продолжают фиксировать изменение температуры еще 10 минут. Для остановки записи данных нажимают клавишу «Стоп». Просмотр результатов возможен только после окончания цикла измерений. Для этого необходимо выбрать пункт главного меню «Просмотр данных» и отредактировать номер банка и номер ячейки. Последовательно меняя номера ячеек, можно просмотреть все данные, записанные в выбранный банк. Экспериментальные данные для дальнейшей обработки записывают в таблицу 1.

3. Готовят навески исследуемой соли, интегральные теплоты растворения которой требуется определить. Безводные соли CaCl₂ или ZnSO₄ должны быть получены заранее медленным нагреванием при температуре 200–250°C до постоянной массы. Берут приблизительно 0.5, 1, 2 и 3 г соли, точные значения массы (± 0.01 г) определяют взвешиванием. Проводят эксперимент с каждой навеской по той же методике, что и при определении постоянной калориметра. Экспериментальные данные для дальнейшей обработки записывают в таблицу 2.

Обработка экспериментальных данных

1. Расчет постоянной калориметра проводят по формуле (6) из работы 4 (см. также «Обработка экспериментальных данных», п.п. 1–3).

2. Для каждой навески исследуемой соли строят график зависимости температуры от времени и определяют величину скачка температуры ΔT , результаты записывают в таблицу 3.

3. Интегральную теплоту растворения рассчитывают для каждой навески соли на основании данных таблицы 3 по формуле (см. описание работы 4):

$$\Delta_{sol}H_m = -\frac{\Delta T((g_1 + g_2)c + K) \cdot M_2}{g_2 \cdot 1000},$$

где $c=4.10$ Дж/г·К – удельная теплоемкость раствора, M_2 – молярная масса соли.

4. По данным таблицы 3 строят график зависимости интегральной теплоты растворения соли от моляльной концентрации раствора. Экстраполяцией зависимости к величине $m_2 = 0$ находят первую интегральную теплоту растворения исследуемой соли $\Delta_{sol}H_m^\infty$.

Таблица 1

Результаты измерения температуры при определении постоянной калориметра

Исследуемое вещество ..., масса соли $g_2 = \dots$ г					
Моляльная концентрация раствора $m_2 = \dots$ моль/кг H_2O					
№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С	№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С
1	0
2	0.5
...

Таблица 2

Результаты измерения температуры при растворении исследуемой соли ¹

№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С	№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °С
Масса соли $g_2 = \dots$ г, масса воды $g_1 = \dots$ г,					
моляльная концентрация раствора $m_2 = \dots$ моль/кг H_2O					
1	0
2	0.5
...

¹ Таблица заполняется для каждой навески исследуемой соли.

Таблица 3.

Расчет интегральных теплот растворения исследуемой соли
(постоянная калориметра $K = \dots$ Дж/К)

Масса соли $g_2, \text{Г}$	Масса воды $g_1, \text{Г}$	Молярная концентрация раствора $m_2,$ моль/кг H_2O	$\Delta T, ^\circ$	Интегральная теплота рас- творения $\Delta_{sol}H_m,$ кДж/моль
...
...
...
...

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, графики зависимости температуры в калориметре от времени, результаты расчета интегральной теплоты растворения при различных соотношениях «соль – вода», результаты определения величины $\Delta_{sol}H_m^\infty$ для исследуемой соли и сопоставление полученных результатов со справочными данными.

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Способность молекул приобретать дипольный момент $\vec{\mu}$ во внешнем электрическом поле \vec{E} называется поляризуемостью. Если молекула полярна, т.е. имеет постоянный дипольный момент в отсутствие поля, то индуцированный и постоянный дипольные моменты векторно складываются. При относительно небольшой напряженности поля связь между $\vec{\mu}$ и \vec{E} линейна, причем коэффициент пропорциональности называется тензором поляризуемости:

$$\vec{\mu} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \cdot \vec{E}.$$

Тензор поляризуемости может быть преобразован таким образом, что все его недиагональные элементы будут равны нулю. В такой системе координат диагональные компоненты тензора будут равны α_1 , α_2 и α_3 , а инвариантом тензора поляризуемости будет т.н. средняя поляризуемость

$$\alpha = \frac{1}{3} \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3).$$

Поляризуемость характеризует способность молекул к деформации под действием электрического поля. Деформация молекулы обусловлена смещением ядер атомов и изменением распределения электронной плотности в молекулах под действием электрического поля, поэтому

$$\alpha = \alpha_{am} + \alpha_{эл},$$

кроме того, под действием внешнего электрического поля полярные молекулы приобретают определенную ориентацию. Таким образом, суммарная поляризация вещества (Π) может быть представлена как сумма деформационного ($\Pi_{def} = \Pi_{am} + \Pi_{эл}$) и ориентационного ($\Pi_{ор}$) вкладов:

$$\Pi = \Pi_{def} + \Pi_{ор} = \Pi_{am} + \Pi_{эл} + \Pi_{ор}.$$

Согласно формуле Клаузиуса – Моссооти деформационная поляризация (поляризация неполярного диэлектрика) пропорциональна поляризуемости:

$$\Pi_{def} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha,$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, M – молярная масса, ρ – плотность вещества.

Поляризация диэлектрика, состоящего из полярных молекул, может быть определена по формуле Дебая:

$$\Pi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_A \cdot \left(\alpha + \frac{\mu_o^2}{3 \cdot k \cdot T} \right),$$

включающей ориентационный вклад, величина которого пропорциональна квадрату постоянного дипольного момента молекулы и обратно пропорциональна температуре, поскольку тепловое вращательное движение молекул препятствует сохранению их ориентации, вызванной внешним полем.

В переменном поле поляризация зависит от его частоты, поскольку деформация молекулы и изменение ее положения в пространстве требуют некоторого времени. При увеличении частоты сначала пропадает ориентационная поляризация (в диапазоне ультракоротких радиоволн с частотой $\sim 10^{10}$ Гц), затем атомная поляризация (при частотах $\sim 10^{13}$ Гц и выше). Электронная поляризация, называемая также рефракцией, сохраняется даже в поле с частотой $\sim 10^{15}$ Гц (видимый свет).

При бесконечно большой длине волны диэлектрическая проницаемость вещества связана с показателем преломления соотношением $\varepsilon = n_\infty^2$, откуда следует уравнение Лорентца – Лоренца

$$\Pi_{эл} = R_M = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

Показатель преломления полярных и неполярных веществ по-разному зависит от длины волны, кроме того, для полярных веществ эта зависимость достаточно сложна. В связи с этим показатель преломления всех веществ измеряют при определенной стандартной длине волны (Д-линия в спектре испускания паров натрия с $\lambda_D = 589.3$ нм). Таким образом, на практике пользуются формулой, в которой величина n_∞ заменена на n_D :

$$R_M = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

Такая замена не влияет на основное свойство рефракции – ее аддитивность. Установлено, что рефракция может быть приближенно вычислена путем суммирования вкладов структурных фрагментов частиц вещества (ионов, атомных групп, отдельных атомов или связей между ними). Это связано с тем, что изменения в распределении электронной плотности, вызванные внешним полем, мало зависят от того, в какие молекулы входит данная группа атомов или отдельный атом. Практически электронная деформация атома или группы атомов не зависит также от температуры и агрегатного состояния вещества.

Аддитивность рефракции позволяет вычислять ее, зная строение молекулы вещества и справочные значения рефракций ее структурных фрагментов:

$$R_M = \sum_i R_{am_i} + \sum_j R_{ц_j} + \sum_k R_{св_k},$$

где R_{am} , $R_{ц}$ и $R_{св}$ – вклады (инкременты) атомов, циклов и кратных связей в суммарную величину рефракции (соответствующие справочные значения по Эйзенлору и Фогелю приведены в таблицах 1 и 2).

При использовании рефракций связей расчет проводится по формуле:

$$R_M = \sum_i R_i.$$

Справочные значения рефракций связей по Фогелю приведены в таблице 1.

По величине молярной рефракции можно установить структуру молекулы. Приводимые в таблице 4 данные показывают, что у веществ с одинаковой эмпирической формулой, но разным строением, рефракции различны. Следовательно, определяя экспериментально рефракцию вещества и сравнивая ее с величиной, вычисленной по аддитивной схеме, можно решить, каким строением обладает молекула этого вещества.

Таблица 1

Рефракции атомов, групп атомов и поправки на особенности структуры молекул органических соединений (по Эйзенлору)²

Атом, группа атомов, особенность структуры		R , см ³ /моль
Углерод С		2.418
Группа СН ₂		4.618
Двойная связь С=С		1.733
Тройная связь С≡С		2.398
Трехчленный углеродный цикл		0.71
Четырехчленный углеродный цикл		0.48
Углеродные циклы из 8 – 15 атомов		-0.55
Водород Н		1.100
Кислород О	в ОН	1.525
	в эфирах и эпоксидах ³	1.643
	в С=О	2.211
Хлор Cl		5.967
Бром Br		8.865
Иод I		13.900
Азот N	в первичных аминах С-NH ₂	2.322
	во вторичных аминах С ₂ -NH	2.502
	в третичных аминах С ₃ -N	2.840
	в имидах ⁴ С-N=C	3.776
	в нитрилах ⁵ С≡N	3.118

² См. Б.В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.

³ Поправка на трехчленный цикл не вносится.

⁴ Инкремент дан с учетом двойной связи «углерод – азот».

⁵ Инкремент дан с учетом тройной связи «углерод – азот».

Таблица 2

Рефракции атомов и групп атомов (по Фогелю) ⁶

Атом, группа атомов		R , см ³ /моль	Атом, группа атомов	R , см ³ /моль	
С в CH ₂		2.591	COO в сложных эфирах	6.200	
CH ₂		4.647	ОН в спиртах	2.546	
CH ₃		5.653	COOH	7.226	
C ₂ H ₅		10.300	Cl	5.844	
<i>n</i> -C ₃ H ₇		14.965	Br	8.741	
<i>изо</i> -C ₃ H ₇		14.975	I	13.954	
<i>n</i> -C ₄ H ₉		19.585	F	0.81	
<i>изо</i> -C ₄ H ₉		19.620	NH ₂ в первичных алифатических аминах	4.438	
<i>втор</i> -C ₄ H ₉		19.420	NH	во вторичных алифатических аминах	3.610
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁		24.250		во вторичных ароматических аминах	4.678
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁		24.195	N	в третичных алифатических аминах	2.744
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃		28.855		в третичных ароматических аминах	4.243
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅		33.550	NO (нитрозо)	5.200	
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇		38.135	ONO (нитрит)	7.237	
C ₃ H ₅ (аллил)		14.520	NO ₂ (нитро)	6.713	
C ₆ H ₅ (фенил)		25.359	N-NO (нитрозамино)	7.850	
Цикл	C ₃	0.614	N-NH ₂ в диалкилгидраминах	7.350	
	C ₄	0.317	=N-N= в алифатических кетаминах	8.205	
	C ₅	-0.19	-N=N- в диалкилазодиформиатах	5.950	
	C ₆	-0.15	=N-OH в альдоксимах	6.450	
Двойная связь С=C		1.575	=N-OH в кетоксимах	6.390	
Тройная связь С≡С		1.977	=N-O- в эфирах кетоксимов	5.792	
Н в CH ₂		1.028	S в сульфидах	7.921	
О	в эфирах	1.764	S ₂ в дисульфидах	16.054	
	в ацеталях	1.607	SH в тиолах	8.757	
СО в кетонах		4.601	CS в ксантатах	13.07	
СНО в альдегидах		5.16	CN в нитрилах	5.459	

⁶ См. Б.В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.

Таблица 3

Рефракции связей (по Фогелю, с дополнениями и исправлениями) ⁷

Связь	R , см ³ /моль	Связь	R , см ³ /моль
C-H	1.676	C-S	4.61
C-C	1.296	C=S	11.91
C=C	4.17	C-N	1.57 ⁸
C≡C (концевая)	5.82	C=N	3.76
C≡C (неконцевая)	6.24	C≡N	4.82
C-C в циклопропановом кольце	1.49	O-H в спиртах	1.66
C-C в циклобутановом кольце	1.37	O-H в кислотах	1.80
C-C в циклопентановом кольце	1.26	S-H	4.80
C-C в циклогексановом кольце	1.27	S-S	8.11
C _{ар} -C _{ар}	2.688	S-O	4.94
C-F	1.44	S→O	-0.20
C-Cl	6.51	N-H	1.76
C-Br	9.39	N-O	2.43
C-I	14.61	N→O	1.78
C-O в эфирах	1.54	N=O	4.00
C-O в ацеталах	1.46	N-N	1.99
C=O	3.32	N=N	4.12
C=O в метилкетонах	3.49	O-O	2.27

Таблица 4

Пример расчета рефракции для изомерных соединений с использованием инкрементов атомов и групп

Вещество	Эмпирическая формула	Структурная формула	Сумма рефракций атомов и групп (по Эйзенлору, табл. 1)
Пропиламин	C ₃ H ₉ N	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	3·2,418+9·1,100+2,322=19,476
Триметиламин		(CH ₃) ₃ N	3·2,418+9·1,100+2,840=19,994

На практике часто пользуются удельной рефракцией r (м³/кг или см³/г), т.е. рефракцией, отнесенной к единице массы вещества:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

Подобно молярной, удельная рефракция смеси тоже аддитивна: рефракция смеси равна сумме удельных рефракций веществ, составляющих

⁷ См. Б.В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.

⁸ Не пригодно для точного вычисления рефракции амидов.

смесь, с учетом их массовой доли при отсутствии межмолекулярного взаимодействия между ними:

$$r_{AB} = r_A \cdot \omega_A + r_B \cdot \omega_B,$$

где r_{AB} , r_A , r_B – удельные рефракции смеси (например, раствора), вещества А (исследуемого вещества) и вещества В (растворителя), соответственно; ω_A , ω_B – массовые доли компонентов А и В.

Показатели преломления чистых веществ и раствора связаны, таким образом, соотношением:

$$\frac{n_{AB}^2 - 1}{n_{AB}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho_{AB}} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \cdot \frac{\omega_A}{\rho_A} + \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \cdot \frac{\omega_B}{\rho_B},$$

где n_A , n_B и n_{AB} – показатели преломления веществ А, В и раствора, соответственно; ρ_A , ρ_B и ρ_{AB} – плотности веществ при температуре измерения показателя преломления.

Используя данное уравнение, можно по экспериментально измеренным показателям преломления чистого (неполярного или слабополярного) растворителя В и раствора АВ с определенной концентрацией исследуемого вещества А определить его удельную рефракцию r_A , а затем рассчитать молярную рефракцию:

$$R_M = r_A \cdot M_A.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Экспериментально показатель преломления определяют с помощью рефрактометров различного типа. Почти все они основаны на измерении предельного угла преломления между жидкостью и стеклом. Схема, иллюстрирующая наблюдение предельного угла в проходящем луче, показана на рис. 9, а принципиальная схема рефрактометра Аббе – на рис. 10. Капля исследуемой жидкости помещается между призмами рефрактометра так, чтобы толщина слоя была достаточно мала (0.1 – 0.2 мм).

Направленный на осветительную призму свет поступает в слой жидкости, преломляется на ее границе с измерительной призмой, затем на границе с воздухом и попадает в зрительную трубу.

При таком способе освещения нельзя получить луч, скользящий строго по входной грани измерительной призмы, однако, слой жидкости на-

столько тонок, что наблюдаемый луч пренебрежимо мало отличается от предельного луча полного внутреннего отражения.

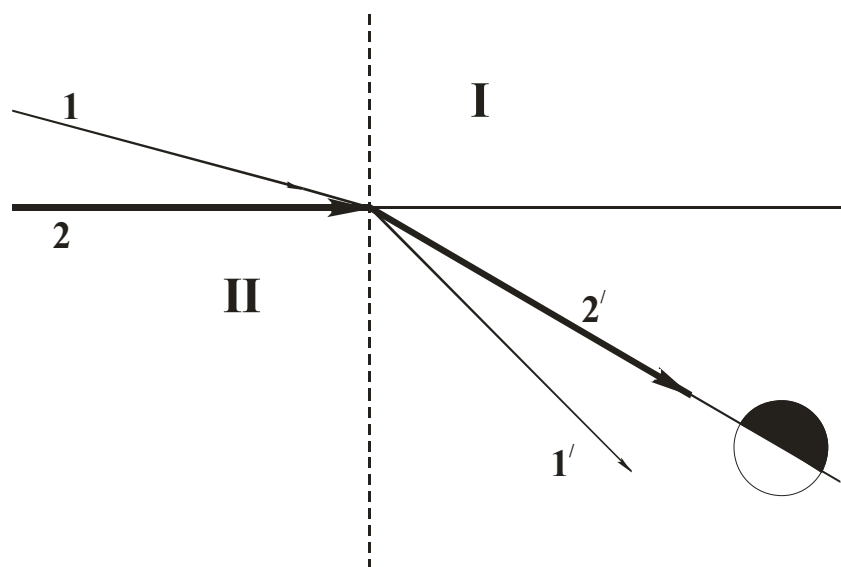


Рис. 9. Наблюдение предельного угла в проходящем луче (1, 2 – падающие лучи, 1', 2' – преломленные лучи, I и II – контактирующие среды с меньшим и большим показателями преломления соответственно).

Соприкасающуюся с жидкостью грань осветительной призмы делают матовой, чтобы наблюдению граничной линии в зрительной трубе не мешали посторонние предметы вблизи источника света.

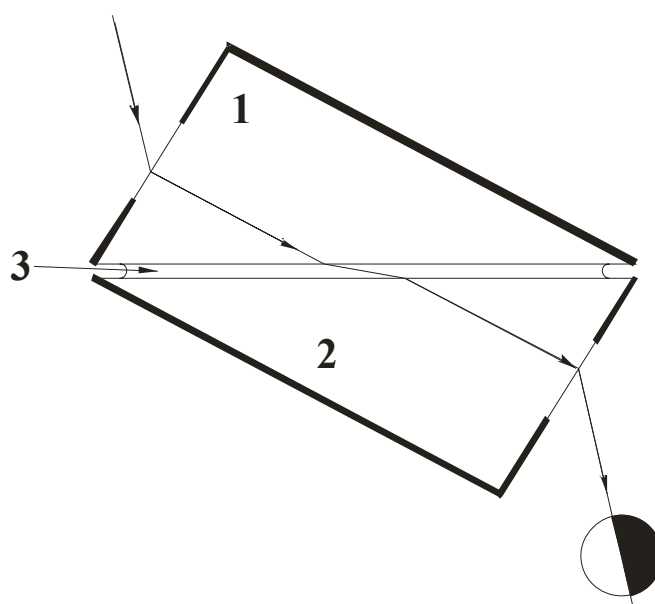


Рис. 10. Схема хода лучей в рефрактометре Аббе (1, 2 – осветительная и измерительная призмы, 3 – исследуемая жидкость).

Важной деталью рефрактометра является т.н. компенсатор дисперсии, устанавливаемый перед объективом зрительной трубы. Компенсатор нужен для устранения радужной спектральной полосы на границе светлого и темного полей зрения при использовании солнечного или электрического света для освещения прибора. Компенсатор устроен таким образом, чтобы только свет с длиной волны D-линии натрия проходил через него, не изменяя своего направления.

Шкала рефрактометра градуируется в зависимости от показателя преломления материала измерительной призмы так, чтобы можно было производить непосредственный отсчет показателя преломления исследуемой жидкости, вследствие чего отпадает необходимость проведения каких-либо расчетов.

При выполнении работ с использованием универсального лабораторного рефрактометра УРЛ измерение показателя преломления исследуемой прозрачной жидкости проводят следующим образом. Включают рефрактометр в электрическую сеть. Открывают камеру с осветительной и измерительной призмами. Их поверхности протирают ватным тампоном, смоченным дистиллированной водой или этиловым спиртом, после чего вытирают фильтровальной бумагой или мягкой тканью. На верхнюю грань измерительной призмы стеклянной палочкой наносят каплю исследуемой жидкости, камеру с призмами закрывают. Настраивают положение лампы так, чтобы свет попадал в окошко осветительной призмы. Перемещают рукоятку окуляра до попадания границы светотени в поле зрения. Вращая рукоятку компенсатора дисперсии, устраняют радужную полосу на границе светотени. Положение лампы при необходимости регулируют, чтобы добиться максимальной контрастности границы. Перемещая рукоятку окуляра, совмещают границу светотени с перекрестием сетки, проводят отсчет по шкале показателя преломления. После проведения измерений камеру с призмами открывают, промывают и вытирают досуха. Камеру с призмами закрывают.

РАБОТА 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Перед началом работы следует внимательно изучить раздел «Экспериментальное определение показателя преломления».

Цель работы

Определить показатель преломления и рассчитать молярную рефракцию исследуемого вещества.

Оборудование и реактивы

Рефрактометр, набор исследуемых жидких органических веществ (по выбору преподавателя), капельные пипетки, этиловый спирт, дистиллированная вода, фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

1. Измеряют показатель преломления дистиллированной воды не менее трех раз, рассчитывают среднее значение, сравнивают результаты измерений со справочной величиной (1.3330 при 20°C). Прибор готов к работе, если отклонение измеренной величины от справочной не превышает 0.5%.

2. Проводят измерения показателя преломления для каждого исследуемого вещества не менее трех раз, перед каждым измерением тщательно протирают поверхность призм фильтровальной бумагой, смоченной этиловым спиртом. Наносить каплю вещества для измерения можно только после полного высыхания поверхности призм. Результаты измерений и справочные значения показателя преломления записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерения показателя преломления исследуемых веществ

№ п.п.	Вещество	Измеренные значения n_D			Среднее значение \bar{n}_D	Справочное значение $n_{D\text{спр}}$	$\delta = \frac{n_{D\text{спр}} - \bar{n}_D}{n_{D\text{спр}}} \cdot 100$
		1	2	3			
	Дист. вода						
1.							
2.							
...

Обработка экспериментальных данных

1. На основании представленных в таблице 1 данных вычисляют для каждого вещества среднее значение показателя преломления и отклонение среднего значения результатов измерений от справочной величины. Результаты расчетов записывают в соответствующие колонки таблицы 1.

2. В таблицу 2 записывают справочные значения плотности и молярной массы исследуемых веществ.

3. На основании среднего значения результатов экспериментального определения показателя преломления \bar{n}_D и справочных данных, приведенных в таблице 2, по формуле Лорентца – Лоренца рассчитывают экспериментальную величину молярной рефракции $R_{M \text{ эксп}}$ для исследуемых органических соединений. Результаты расчетов записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Расчет экспериментального и теоретического значений молярной рефракции

№ п.п.	Молярная масса M , г/моль	Плотность ρ , г/см ³	Молярная рефракция, см ³ /моль			
			$R_{M \text{ эксп}}$	$R_{M \text{ теор}}$		
				расчет по данным табл. 1	расчет по данным табл. 2	расчет по данным табл. 3
1.						
2.						
...	

4. Теоретическую величину молярной рефракции $R_{M \text{ теор}}$ вычисляют по аддитивной схеме с использованием табличных значений инкрементов структурных фрагментов молекул исследуемых веществ (теоретическое введение, таблицы 1-3). Результаты расчетов записывают в таблицу 2.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу с экспериментальными данными, результаты расчетов, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСТВОРА И МОЛЯРНОЙ РЕФРАКЦИИ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Сущность работы заключается в определении показателя преломления растворов с различной массовой долей растворенного вещества. Экстраполяция концентрационной зависимости показателя преломления растворов позволяет определить показатель преломления чистого растворенного вещества и его молярную рефракцию.

Перед началом работы следует внимательно изучить раздел «Экспериментальное определение показателя преломления».

Цель работы

Изучить зависимость показателя преломления растворов от массовой доли растворенного вещества, определить на основании экспериментальных данных для растворов показатель преломления чистого растворенного вещества, вычислить экспериментальные значения удельной и молярной рефракции и теоретическое значение молярной рефракции растворенного вещества, с использованием градуировочного графика определить концентрацию растворенного вещества в контрольном растворе.

Оборудование и реактивы

Рефрактометр, аналитические весы, глицерин, этиленгликоль, дистиллированная вода, пенициллиновые пузырьки с резиновыми пробками, капельные пипетки, стеклянные палочки, этиловый спирт, фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

1. В пенициллиновых пузырьках готовят водные растворы глицерина и этиленгликоля. Взвешивают восемь чистых сухих пузырьков, в четыре пузырька наливают глицерин, в другие четыре пузырька – этиленгликоль (по 0.4-0.5 мл в каждый пузырек), пузырьки снова взвешивают. Рассчитывают массу вещества, помещенного в каждый пузырек, и массу воды, которую необходимо добавить, чтобы получить растворы с массовой долей растворенного вещества 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8. Воду приливают по каплям, периодически взвешивая пузырек. Количество воды, добавленное в каждый пузырек должно быть как можно ближе к рассчитанному. Пузырьки нумеруют, тщательно перемешивают их содержимое пронумерованными стек-

лянными палочками и закрывают резиновыми пробками. Результаты взвешиваний записывают в таблицу 1. Перед измерениями пузырьки с растворами некоторое время выдерживают при комнатной температуре.

Таблица 1

Результаты взвешиваний при приготовлении растворов

№ п.п.	Масса пустого пузырька g^0 , Г	Масса пузырька с растворенным веществом g' , Г	Масса пузырька с растворенным веществом и водой g'' , Г
Растворы глицерина			
1.
2.
3.
4.
Растворы этиленгликоля			
5.
6.
7.
8.

2. По результатам взвешиваний рассчитывают истинную массовую долю растворенного вещества приготовленных растворах по формуле

$$\omega_A = \frac{g' - g^0}{g'' - g^0},$$

где разность $g' - g^0$ представляет собой навеску вещества, взятого для приготовления раствора, а разность $g'' - g^0$ – массу раствора после добавления воды к растворенному веществу. Результаты расчетов записывают в таблицу 2.

3. Проводят измерения показателя преломления для каждого исследуемого раствора не менее трех раз, перед каждым измерением тщательно протирают поверхность призм фильтровальной бумагой, смоченной этиловым спиртом. Наносить каплю раствора для измерения можно только после полного высыхания поверхности призм. Результаты измерений показателя преломления и среднее значение показателя преломления для каждого раствора записывают в таблицу 2. На основании средних значений показателя

теля преломления растворов для каждого из них вычисляют величину

$$Y_{AB} = \frac{(\bar{n}_{AB})^2 - 1}{(\bar{n}_{AB})^2 + 2}$$
 и также записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты измерения показателя преломления исследуемых растворов

№ п.п.	ω_A	Измеренные значения n_{AB}			Среднее значение \bar{n}_{AB}	$Y_{AB} = \frac{(\bar{n}_{AB})^2 - 1}{(\bar{n}_{AB})^2 + 2}$
		1	2	3		
1.
2.
3.
...
8.

Обработка экспериментальных данных

1. На основании результатов, представленных в таблице 2, строят график зависимости величины Y_{AB} от массовой доли растворенного вещества для растворов глицерина и этиленгликоля (см. рис. 11).

Из уравнения, связывающего удельные рефракции смеси и ее компонентов

$$r_{AB} = r_A \cdot \omega_A + r_B \cdot \omega_B$$

и определения удельной рефракции

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

следует, что

$$\frac{n_{AB}^2 - 1}{n_{AB}^2 + 2} = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \cdot \frac{\rho_{AB}}{\rho_A} \cdot \omega_A + \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \cdot \frac{\rho_{AB}}{\rho_B} \cdot (1 - \omega_A)$$

или

$$Y_{AB} = Y_A \cdot \frac{\rho_{AB}}{\rho_A} \cdot \omega_A + Y_B \cdot \frac{\rho_{AB}}{\rho_B} \cdot (1 - \omega_A).$$

Данное соотношение показывает, что поскольку $\lim_{\omega_A \rightarrow 1} \frac{\rho_{AB}}{\rho_A} = 1$ (то есть

в пределе плотности раствора и чистого исследуемого вещества одинако-

вы), экстраполяция зависимости $Y_{AB} = f(\omega_A)$ на величину массовой доли $\omega_A = 1$ позволяет определить для чистого вещества сначала величину

$$Y_A = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2},$$

а затем рассчитать его показатель преломления n_A , удельную

рефракцию r_A и молярную рефракцию R_M .

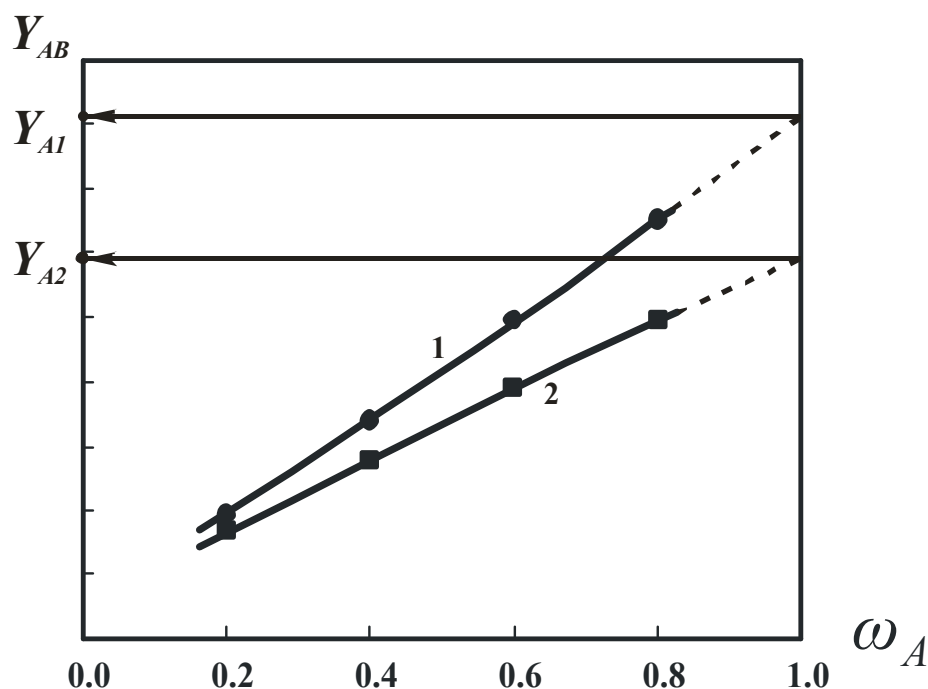


Рис. 11. Пример построения зависимости величины Y_{AB} от состава растворов по экспериментальным данным (1 – глицерин, 2 – этиленгликоль).

2. По графику зависимости величины Y_{AB} от ω_A путем экстраполяции находят Y_A для обоих растворенных веществ (для глицерина это будет величина Y_{A1} , для этиленгликоля величина Y_{A2} , см. рис. 11).

3. Показатель преломления чистых растворенных веществ рассчитывают по формуле

$$n_A = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot Y_A}{1 - Y_A}}.$$

4. Экспериментальное значение удельной рефракции растворенного вещества рассчитывают по формуле

$$r_A = \frac{Y_A}{\rho_A},$$

где для плотности ρ_A можно взять справочные значения⁹ (при 20°C для глицерина плотность составляет 1.2594 г/см³, а для этиленгликоля 1.113 г/см³).

5. Экспериментальное значение молярной рефракции растворенного вещества рассчитывают по формуле

$$R_{M \text{ эксп}} = r_A \cdot M_A,$$

а теоретическое значение $R_{M \text{ теор}}$ – по таблице инкрементов Эйзенлора (теоретическое введение, таблица 1).

Результаты расчетов записывают в таблицу 3.

Таблица 3

Результаты расчетов показателя преломления, удельной и молярной рефракции растворенных веществ

	Глицерин	Этиленгликоль
Величина Y_A , найденная экстраполяцией зависимости $Y_{AB} = f(\omega_A)$
Экспериментальное значение показателя преломления $n_{A \text{ эксп}}$
Справочное значение показателя преломления $n_{A \text{ справ}}$ (при 20°C) ¹⁰	1.4744	1.4318
Относительное отклонение экспериментального значения показателя преломления от справочной величины $\delta' = \frac{n_{A \text{ справ}} - n_{A \text{ эксп}}}{n_{A \text{ справ}}} \cdot 100\%$
Экспериментальное значение удельной рефракции r_A , см ³ /г
Экспериментальное значение молярной рефракции $R_{M \text{ эксп}}$, см ³ /моль

⁹ См. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб.: Спец. Литература, 1999. С. 16-17.

¹⁰ См. Б.В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. С. 327.

Теоретическое значение молярной рефракции $R_{M теор}$, см ³ /моль
Относительное отклонение теоретического значения молярной рефракции от экспериментальной величины $\delta'' = \frac{R_{M эксп} - R_{M теор}}{R_{M эксп}} \cdot 100\%$

6. По методике, описанной в п.п. 1 и 2 готовят контрольные растворы этиленгликоля и глицерина в воде с массовой долей растворенного вещества приблизительно 0.5. Истинную массовую долю $\omega_A^{ист}$ растворенного вещества рассчитывают по результатам взвешивания. Определяют показатель преломления контрольных растворов $n_{AB}^{-\kappa}$ (как среднее из трех изме-

рений), на основании которого рассчитывают величину $Y_{AB}^{\kappa} = \frac{\left(n_{AB}^{-\kappa}\right)^2 - 1}{\left(n_{AB}^{-\kappa}\right)^2 + 2}$.

Используя градуировочную зависимость $Y_{AB} = f(\omega_A)$ (см. рис. 11), определяют расчетную массовую долю растворенного вещества в контрольном растворе ω_A^{pac} , рассчитывают относительное отклонение найденной по градуировочному графику массовой доли растворенного вещества от истинного значения.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, график, иллюстрирующий зависимость величины Y_{AB} от состава растворов, результаты расчетов, выводы по проделанной работе, включающие объяснение причин отклонения получаемых в эксперименте зависимостей $Y_{AB} = f(\omega_A)$ от линейности и обсуждение результатов определения концентрации растворенного вещества рефрактометрическим методом.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАВНОВЕСИЕ «КРИСТАЛ – РАСПЛАВ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Гетерогенной называется такая система, которая состоит из двух и более *фаз*, то есть однородных по химическому составу и термодинамическим свойствам частей, соприкасающихся по поверхностям межфазного раздела. Свойства системы (состав, плотность, параметры кристаллической решетки и т.д.) на этих поверхностях скачкообразно меняются. Дисперсные системы, изучаемые в курсе коллоидной химии, относят к *микрөгетерогенным*. Отличительной особенностью таких систем является большая величина поверхности межфазного раздела. В системе с макроскопическими фазами (в отличие от микрөгетерогенной системы) влиянием поверхности межфазного раздела на ее свойства можно пренебречь.

Фазовое равновесие означает, что в гетерогенной системе сосуществуют равновесные фазы. Условиями равновесия являются равенство температуры во всех частях системы (термическое равновесие), равенство давления во всем объеме системы (механическое равновесие) и равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах системы, что обеспечивает равновесное распределение компонентов между фазами. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и способны к существованию в виде отдельной фазы, называются *составляющими веществами*. В общем случае (например, при химическом взаимодействии) для построения системы нужны не все составляющие вещества, которые можно было бы из нее выделить. Существует некоторое наименьшее возможное число составляющих веществ, достаточных для однозначного определения состава любой фазы. Если такие составляющие вещества для данной системы выбраны, то они и называются *компонентами* системы. Компоненты можно выбрать произвольно из числа составляющих веществ, поскольку с точки зрения термодинамики играет роль только их число для данной гетерогенной системы. Число компонентов определяется как разность между числом составляющих веществ и числом независимых химических реакций между ними. Число компонентов равно числу составляющих веществ, если составляющие вещества не вступают друг с другом в химические реакции.

Правило фаз, сформулированное Дж. У. Гиббсом, связывает число фаз Φ в термодинамически равновесной системе, с числом ее степеней свободы f , числом компонентов K и числом внешних параметров n , определяющих ее равновесие:

$$\Phi + f = K + n.$$

Под числом степеней свободы (вариантностью) системы понимают число параметров состояния (температура, давление, концентрации веществ), которые можно изменять в некотором интервале независимо друг от друга без изменения числа и характера фаз в системе.

Обычно состояние системы определяется двумя внешними параметрами – давлением и температурой, при этом $n = 2$. Для систем при постоянном давлении или конденсированных систем, когда влиянием давления (если оно не слишком велико) можно пренебречь, $n = 1$.

В однокомпонентной системе при возможности полиморфных превращений и отсутствии анизотропных жидких (жидкокристаллических) фаз имеют место следующие виды двухфазных и трехфазных равновесий:

$\Phi = 2$	$\Phi = 3$
жидкость – пар, кристалл – пар, кристалл – жидкость, кристалл – кристалл.	кристалл – жидкость – пар, кристалл – кристалл – жидкость, кристалл – кристалл – пар, кристалл – кристалл – кристалл.

В двухкомпонентных системах число возможных видов фазовых равновесий увеличивается и возрастает еще больше при переходе к трехкомпонентным и более сложным системам.

Фазовые равновесия в двухкомпонентной трехфазной системе подразделяют на *эвтектические*, когда при понижении температуры одна из фаз испытывает превращение, а две другие образуются, и *перитектические*, когда две фазы испытывают превращение с образованием третьей фазы.

Для изучения фазовых равновесий и фазовых превращений используются фазовые диаграммы (диаграммы состояния). Диаграмма состояния изображает все возможные состояния системы в пространстве основных параметров состояния – температуры T , давления P и состава системы, выражаемого, например, молярными или массовыми долями компонентов. Каждое реально существующее состояние системы изображается на диаграмме т.н. фигуративной точкой, областям существования одной фазы отвечают участки пространства (например, плоские области на двумерных диаграммах), условиям сосуществования фаз – поверхности или линии. Таким образом, определенной комбинации фаз соответствует некоторый геометрический образ. Изменение фазового состояния рассматривается как движение фигуративной точки на диаграмме. Анализ относительного расположения элементов фазовой диаграммы позволяет наглядно и однозначно определить условия фазового равновесия, появления и исчезновения

фаз и химических соединений, образования и распада жидких и твердых растворов и т.п.

Для построения фазовых диаграмм используется метод термического анализа. Сущность метода заключается в определении температур фазовых переходов в зависимости от состава системы. Экспериментально получают кривые охлаждения, например, при кристаллизации расплава. При этом температуры фазовых переходов соответствуют горизонтальным участкам (площадкам) или изломам на кривых «температура – время».

РАБОТА 11

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

В работе методом термического анализа определяются температуры кристаллизации при различных составах двухкомпонентной системы «нафталин – дифениламин». Используемые в работе вещества образуют гомогенные расплавы и нерастворимы друг в друге в твердокристаллическом состоянии. Экспериментальные данные используются для построения фазовой диаграммы системы в координатах «состав – температура». Работа выполняется с использованием специального модуля «Термический анализ».

Цель работы

Экспериментально изучить зависимость температуры от времени при охлаждении расплавов известного состава, определить температуры фазовых переходов и построить фазовую диаграмму двухкомпонентной системы «нафталин – дифениламин».

Оборудование и реактивы

Универсальный контроллер, модуль «Термический анализ», набор герметичных капсул, содержащих нафталин, дифениламин и их смеси различного состава.

Порядок выполнения работы

1. Подготовить модуль и контроллер к работе. При выключенном контроллере подключают шнур модуля к контроллеру, включают модуль и контроллер в сеть. Нажатием любой клавиши переходят в главное меню. При необходимости делают сброс предыдущих настроек контроллера («Сброс настроек, каналов и памяти» в пункте главного меню «Выбор установки»). В пункте главного меню «Выбор установки» выбирают подпункт «Термический анализ». Далее в пункте главного меню «Каналы измерения» устанавливают для всех шести измерительных каналов опцию «Термодатчик».

Переходы между пунктами меню осуществляются с помощью клавиш «→», «←», «↑» и «↓».

2. В комплект модуля входят 11 пронумерованных капсул. Номер капсулы, умноженный на 10, показывает, какова массовая доля дифениламина в смеси с нафталином в данной капсуле (капсулы с номерами «0» и «10» содержат чистые компоненты – нафталин и дифениламин соответственно). По заданию преподавателя выбирают четыре капсулы и устанавливают их в нагревательные гнезда модуля. Не задействованные в эксперименте капсулы должны храниться в гнездах, расположенных посередине модуля.

3. Включают нагревательный элемент и вентилятор. Для этого в пункте главного меню контроллера «Исполнительные устройства» выбирают подпункт «Вентилятор», устанавливают опцию «Вкл». Возвращаются к списку исполнительных устройств и выбирают подпункт «Нагреватель», устанавливают для него опцию «Вкл» и задают конечную температуру (120°C, если работа выполняется с капсулами № 0–3, и 80°C при работе с остальными капсулами).

4. Переходят к пункту главного меню контроллера «Мониторинг текущей работы». Температуру в нагреваемых капсулах контролируют по показаниям термодатчиков на 5-м и 6-м измерительных каналах. При конечной температуре в нагревательных гнездах капсулы необходимо выдержать в течение 10 минут для полного расплавления их содержимого.

5. Нажатием клавиши « \hookrightarrow » переходят к экрану параметров измерений. Выбирают автоматический режим записи (опция «Авто»), номер банка, в котором будут храниться экспериментальные данные, и интервал между измерениями (20 секунд, если работа выполняется с капсулами № 0–3, и 10 секунд при работе с остальными капсулами). Контроллер позволяет хранить в энергонезависимой памяти результаты 8 опытов, которые доступны в любое время после окончания эксперимента вплоть до сброса настроек или записи в заполненный банк новых данных.

6. Возвращаются в пункт главного меню «Мониторинг текущей работы». Убедившись, что капсулы со смесями прогрелись, переносят их в измерительные гнезда модуля. После того как термодатчики в измерительных гнездах примут температуру капсул, начнется уменьшение температуры, отображаемое на мониторе контроллера. В этот момент нажатием клавиши «Пуск» осуществляют запуск процедуры записи экспериментальных данных в память контроллера.

7. Запись данных автоматически прекращается после заполнения текущего банка. При необходимости эксперимент можно прервать нажатием клавиши «Стоп». Просмотр результатов возможен только после окончания

цикла измерений. Для этого необходимо выбрать пункт главного меню «Просмотр данных» и отредактировать номер банка и номер ячейки. Последовательно меняя номера ячеек, можно просмотреть все данные, записанные в выбранный банк. Экспериментальные данные для дальнейшей обработки записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерения температуры смесей

Капсула № ... (массовая доля дифениламина в смеси $\omega_2 = \dots$).			
№ измерения	$t, ^\circ\text{C}$	№ измерения	$t, ^\circ\text{C}$
1
2
...

8. После проведения данного опыта эксперимент можно продолжить с другими капсулами. При необходимости следует изменить температуру нагревателя и интервал между измерениями температуры.

9. По данным таблицы 1 строят кривую охлаждения смеси данного состава. Пример построения кривой охлаждения приведен на рис. 11.

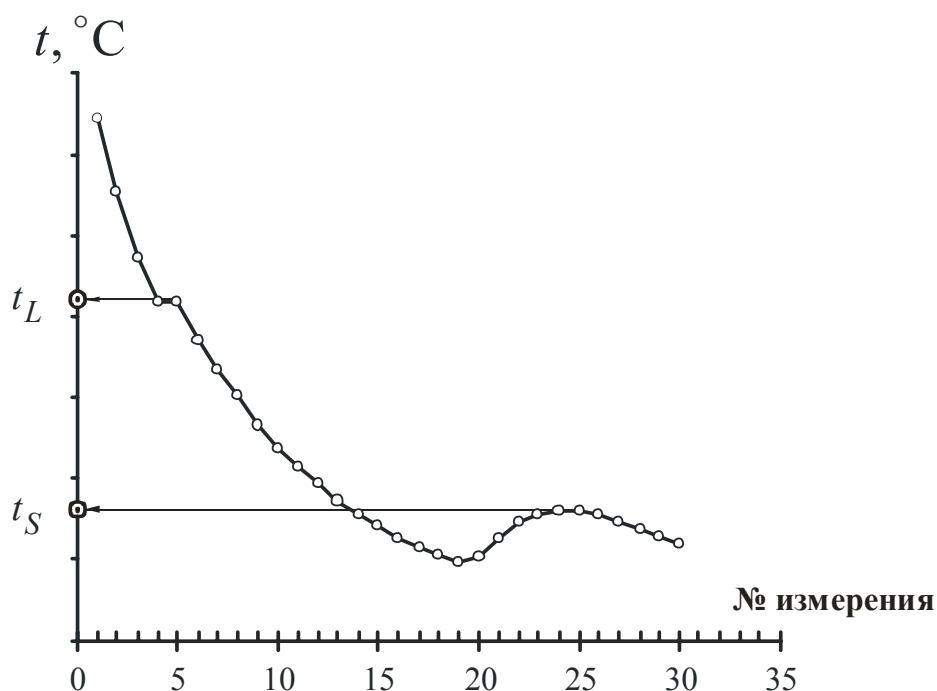


Рис. 11. Построение кривой охлаждения и определение температур фазовых переходов

С помощью графика определяют точки фазовых переходов – начала кристаллизации вещества из расплава (температура линии ликвидуса t_L) и

окончания кристаллизации (температура линии солидуса t_S). В случае переохлаждения системы за температуру фазового перехода принимают максимальную температуру после прохождения минимума (см. рис. 11). Для чистых компонентов системы на кривых охлаждения будут наблюдаться температуры только одного фазового перехода. Экспериментальные значения температур фазовых переходов для всех систем записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Температуры фазовых переходов при различных составах системы

№ капсулы	Массовая доля дифениламина ω_2	$t_L, ^\circ\text{C}$	$t_S, ^\circ\text{C}$
0	0	...	—
1	0.1
...
10	1.0	...	—

10. На основании приведенных в таблице 2 данных строят фазовую диаграмму исследуемой системы. Строят зависимости $t_L(\omega_2)$ (линия ликвидуса) и $t_S(\omega_2)$ (линия солидуса). Пример построения фазовой диаграммы приведен на рис. 12.

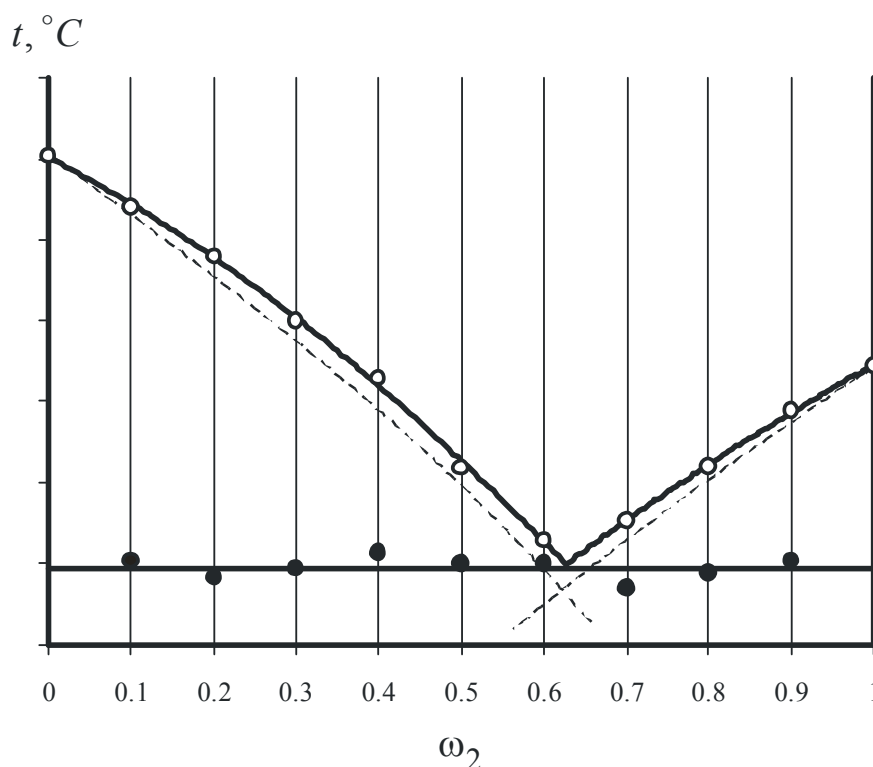


Рис. 12. Фазовая диаграмма системы «нафталин – дифениламин» (точки, жирные линии – эксперимент, пунктирные линии – расчет при допущении идеального поведения системы)

Указывают, какое фазовое состояние системы соответствует полям на диаграмме. Определяют, при каком составе системы из расплава кристаллизуется эвтектика. Применяя к системе эвтектического состава при температуре ее кристаллизации правило фаз, определяют, какие фазы находятся при этом в равновесии.

11. На фазовую диаграмму наносят расчетную линию ликвидуса при допущении, что исследуемая система идеальна.

Расчет проводят по уравнениям, описывающим идеальную растворимость твердого вещества в жидкости:

$$x_2 = 1 + \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_{пл,1}}{R} \left(\frac{1}{t_{пл,1}^o + 273.15} - \frac{1}{t_{пл} + 273.15}\right)\right)$$

(для систем, в которых происходит кристаллизация нафталина),

$$x_2 = \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_{пл,2}}{R} \left(\frac{1}{t_{пл,2}^o + 273.15} - \frac{1}{t_{пл} + 273.15}\right)\right)$$

(для систем, в которых происходит кристаллизация дифениламина), в которые подставляют справочные значения температуры и теплоты плавления чистых компонентов системы и температуры плавления смесей, состав которых выражен молярной долей дифениламина x_2 . Рассчитывают массовую долю дифениламина в смесях, имеющих заданную температуру кристаллизации $t_{пл}$:

$$\omega_2 = \frac{x_2 M_2}{(1 - x_2) M_1 + x_2 M_2}.$$

Таблица 3

Молярные массы, температуры и теплоты плавления компонентов исследуемой системы

Вещество	M , г/моль	$t_{пл}^o$, °C	$\Delta\bar{H}_{пл}$, кДж/моль
Нафталин	128.2	80.28	18.98
Дифениламин	169.23	54.5	17.53

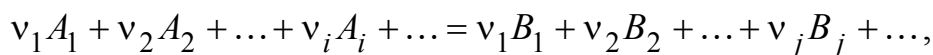
Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, кривую охлаждения для системы определенного состава и

фазовую диаграмму, построенную по экспериментальным данным для всех систем, с указанием фазового состояния, отвечающего полям на диаграмме, результаты применения правила фаз к системе эвтектического состава и обсуждение соответствия экспериментальных и расчетных данных, а также того, насколько справедливо допущение об идеальности исследованной системы.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическим равновесием называется термодинамическое равновесие в такой системе, в которой происходят химические превращения веществ. Если химическая реакция описывается уравнением:



где A_i – i -е исходное вещество, B_j – j -ый продукт реакции, ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты, то химическое равновесие достигается при условии, что

$$\sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (24)$$

Это соотношение может быть выведено из любого условия термодинамического равновесия, в частности из условия минимума энергии Гиббса системы $dG_{P,T} = 0$ при постоянстве давления и температуры.

В состоянии химического равновесия система имеет равновесный состав, который остается постоянными при неизменных внешних условиях. При изменении внешних условий равновесный состав системы меняется (подвижность равновесия), бесконечно малое воздействие на систему переводит ее в новое равновесное состояние, бесконечно близкое к старому (устойчивость равновесия), равновесное состояние достижимо как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции (обратимость равновесия). Кроме того, согласно кинетическому определению в равновесии должны быть равны скорости прямой реакции (превращение исходных веществ в продукты) и обратной реакции (превращение продуктов в исходные вещества).

Активности реагентов в состоянии равновесия связаны соотношением

$$\frac{\prod_j (a_{B_j})^{\nu_j}}{\prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}} = K_a, \quad (25)$$

где K_a – константа равновесия.

В случае идеальной системы можно записать закон действующих масс в следующей форме:

$$K_x = \frac{\prod_j (x_{Bj})^{\nu_j}}{\prod_i (x_{Aj})^{\nu_i}},$$

для случая химического равновесия, устанавливающегося в системе, состав которой охарактеризован молярными долями реагентов.

$$K_p = \frac{\prod_j (p_{Bj})^{\nu_j}}{\prod_i (p_{Aj})^{\nu_i}},$$

если химическое равновесие устанавливается в смеси идеальных газов, содержание каждого из которых выражено парциальным давлением.

$$K_c = \frac{\prod_j (c_{Bj})^{\nu_j}}{\prod_i (c_{Aj})^{\nu_i}},$$

для случая установления химического равновесия в растворе, состав которого охарактеризован молярными концентрациями реагентов.

Для смесей идеальных газов можно также записать, что

$$\begin{aligned} K_c &= K_p (RT)^{-\Delta\nu}, \\ K_p &= K_x (P_{\text{общ}})^{\Delta\nu}, \end{aligned} \quad (26)$$

где $\Delta\nu = \sum_j \nu_j - \sum_i \nu_i$.

Влияние температуры на константы равновесия описывается уравнениями изобары (изохоры) химической реакции:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta_r \bar{H}}{RT^2}, \\ \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V &= \frac{\Delta_r \bar{U}}{RT^2}, \end{aligned} \quad (27)$$

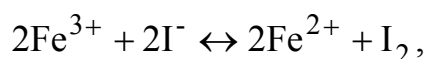
где $\Delta_r \bar{H}$ и $\Delta_r \bar{U}$ – тепловые эффекты реакции (при постоянном давлении и постоянном объеме соответственно).

РАБОТА 12 ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

Цель работы

Определить константу равновесия химической реакции





протекающей в водном растворе, при различных начальных концентрациях исходных веществ и различной температуре, вычислить тепловой эффект реакции.

Оборудование и реактивы

Термостат, секундомер, колбы с притертыми пробками емкостью 100 см³, конические колбы для титрования, пипетка объемом 15 см³, бюретка, мерный цилиндр объемом 100 см³, раствор FeCl₃ (C_{FeCl₃}^o=0.03 моль/л), раствор KI (C_{KI}^o=0.03 моль/л), раствор Na₂S₂O₃ (C_{Na₂S₂O₃}^o=0.015 моль/л), раствор крахмала, дистиллированная вода, лед.

Порядок выполнения работы

1. В четыре сухие колбы с притертыми пробками объемом 100 см³ наливают растворы хлорида железа (III) и иодида калия в количестве, указанном в таблице 1. Колбы помещают на 30 минут в термостат при температуре 25 °С (или выдерживают при комнатной температуре).

Таблица 1

Объемы растворов исходных веществ

№ колбы	1	2	3	4
Объем V _{FeCl₃} ^o раствора FeCl ₃ , см ³	50	–	55	–
Объем V _{KI} ^o раствора KI, см ³	–	50	–	45

2. Готовят для титрования восемь конических колб объемом 100 см³. В каждую колбу наливают 35-50 мл дистиллированной воды и ставят на лед для охлаждения.

3. Растворы из колбы 2 выливают в колбу 1, через 10 минут после этого – раствор из колбы 3 в колбу 4. Отмечают время сливания растворов (начало реакции). Колбы плотно закрывают пробками и устанавливают в термостат. Через 20 минут от момента смешения из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отбирают пипеткой 15 см³ раствора и выливают в колбу для титрования с охлажденной водой. За время отбора пробы принимают момент сливания раствора из пипетки в колбу для титрования. Время отбора проб отмечают с точностью до одной минуты.

4. Сразу после сливания пробы в колбу для титрования титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия ($C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.015$ моль/л). Раствор тиосульфата натрия прибавляют до бледно-желтой окраски раствора. Затем добавляют несколько капель крахмала и титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования, не учитывается. Пипетку перед отбором пробы споласкивают исследуемым раствором.

5. Затем с интервалом 20 мин из каждой колбы отбирают по 15 см^3 раствора и титруют раствором тиосульфата натрия. Всего в процессе работы отбирают 3–5 проб, до тех пор, пока на титрование йода не пойдет одинаковое количество раствора тиосульфата натрия. Одинаковый объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода в двух последовательно взятых пробах из каждой колбы, указывает на достижение равновесия в реакции.

6. В такой же последовательности проводят опыт при другой температуре (например, $40 \text{ }^\circ\text{C}$).

Обработка экспериментальных данных

Расчет проводят отдельно для каждой смеси, т.е. определяют два значения константы равновесия при температуре T_1 и два значения при повышенной температуре T_2 .

1. По результатам титрования рассчитывают равновесную концентрацию I_2 в растворе по формуле:

$$C_{I_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \frac{V_1}{2V_{np}}$$

где $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация тиосульфата натрия, V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы при достижении равновесия в растворе, V_{np} – объем пробы, отобранной из реакционной смеси.

2. Определяют равновесную концентрацию ионов Fe^{2+} :

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 2C_{I_2},$$

так как образованию 1 моль I_2 соответствует по уравнению реакции образование 2 моль FeCl_2 .

3. Определяют равновесные концентрации ионов Fe^{3+} и I^- с учетом разбавления исходного раствора при смешении реагентов и убыли вещества вследствие реакции:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3}^o \frac{V_{\text{FeCl}_3}^o}{V_{\text{FeCl}_3}^o + V_{\text{KI}}^o} - 2C_{\text{I}_2}$$

$$C_{\text{I}^-} = C_{\text{KI}}^o \frac{V_{\text{KI}}^o}{V_{\text{FeCl}_3}^o + V_{\text{KI}}^o} - 2C_{\text{I}_2}.$$

4. Константу равновесия рассчитывают на основании равновесных концентраций по формуле:

$$K_c = \frac{(C_{\text{Fe}^{2+}})^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{(C_{\text{Fe}^{3+}})^2 \cdot (C_{\text{I}^-})^2}.$$

5. Рассчитанные значения равновесных концентраций и константы равновесия записывают в таблицу 2.

Таблица 2.

Равновесные концентрации и константы равновесия при различных температурах и начальных количествах исходных веществ

	C_{I_2} , моль/л	$C_{\text{Fe}^{2+}}$, моль/л	$C_{\text{Fe}^{3+}}$, моль/л	C_{I^-} , моль/л	K_c , л/моль
$T_1 = \dots$ К	$V_{\text{FeCl}_3}^o = \dots \text{ см}^3, V_{\text{KI}}^o = \dots \text{ см}^3$				

	$V_{\text{FeCl}_3}^o = \dots \text{ см}^3, V_{\text{KI}}^o = \dots \text{ см}^3$				

$T_2 = \dots$ К	$V_{\text{FeCl}_3}^o = \dots \text{ см}^3, V_{\text{KI}}^o = \dots \text{ см}^3$				

	$V_{\text{FeCl}_3}^o = \dots \text{ см}^3, V_{\text{KI}}^o = \dots \text{ см}^3$				

6. Средний тепловой эффект реакции в исследованном температурном интервале рассчитывают на основании констант равновесия при двух температурах по уравнению изохоры ($V = \text{const}$) в интегральной форме:

$$\Delta_r \bar{U} = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_{c, T_2}}{K_{c, T_1}} \right).$$

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицу с экспериментальными данными, результаты расчета констант равновесия при двух температурах и среднее значение теплового эффекта реакции, выводы по проделанной работе.

Учебное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лабораторный практикум

Составители

Станислав Юрьевич Кудряшов

Елена Александровна Колосова

Людмила Артемовна Онучак

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 18.04.06

Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 4,25. Уч.-изд. л. 3,03. Тираж 200 экз. Заказ № 455

Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»