

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА
Издательство Самарского университета
2024

УДК 544.3(075)

ББК Г531я7

Ф505

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. *А. В. Буланова*
д-р хим. наук, проф. *И. К. Гаркушин*

Ф505 Физическая химия. Термодинамика: практикум /
Л.А. Онучак, Е.А. Колосова, Ю.Г. Кураева, Н.В. Фадеева. –
Самара: Издательство Самарского университета, 2024. – 100 с.

ISBN 978-5-7883-2102-8

Практикум содержит методические рекомендации к лабораторным работам по химической термодинамике, выполняемым на кафедре физической химии и хроматографии Самарского университета. Каждой работе предшествуют краткие теоретические сведения, необходимые для понимания сути изучаемого физико-химического процесса. Подробно изложен порядок выполнения работ и обработки результатов эксперимента.

Практикум предназначен для обучающихся по направлению 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Подготовлено на кафедре физической химии и хроматографии.

УДК 544.3(075)

ББК Г531я7

ISBN 978-5-7883-2102-8

© Самарский университет, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕРМОХИМИЯ	6
РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ	8
РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ	16
РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ	18
РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА	24
ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ	39
РАБОТА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТА	43
РАБОТА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	47
РАБОТА 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	49
РАБОТА 10. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ	57
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ И ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМАХ	69
РАБОТА 11. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ	72
РАБОТА 12. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ	79

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	85
РАБОТА 13. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ.....	87
РАБОТА 14. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРЕ	92
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	97

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия является теоретической основой научной и практической деятельности современного химика. Решение конкретных производственных задач требует не только знания теоретических основ физической химии, но и экспериментальных навыков при выполнении исследований. Предлагаемый практикум предназначен для студентов химического факультета и содержит методические рекомендации к лабораторным работам по таким разделам физической химии как термохимия, термодинамика растворов, фазовое и химическое равновесие. В каждом разделе приведено несколько лабораторных работ с использованием разного оборудования и объектов. Представлены теоретическое обоснование работ, порядок их выполнения, способы обработки экспериментальных данных и форма отчета по работе.

Отбор лабораторных работ, методика их выполнения, способы обработки экспериментальных данных для получения расчетных величин отражают многолетний опыт преподавания физической химии студентам Самарского университета.

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, ΔU и $\Delta H < 0$. В случае эндотермических процессов, сопровождающихся поглощением теплоты, ΔU и $\Delta H > 0$.

Основной методикой термохимии является калориметрия. Тепловой эффект процесса измеряют в специальных приборах – калориметрах, наблюдая вызванное данным процессом изменение температуры. При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению, поэтому расчет теплового эффекта процесса проводят по уравнению 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 уравнению (2) или определить экспериментально, проводя в калориметре процесс известным тепловым эффектом.

РАБОТА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

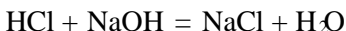
Цель работы

Определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Теоретическое обоснование работы

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.

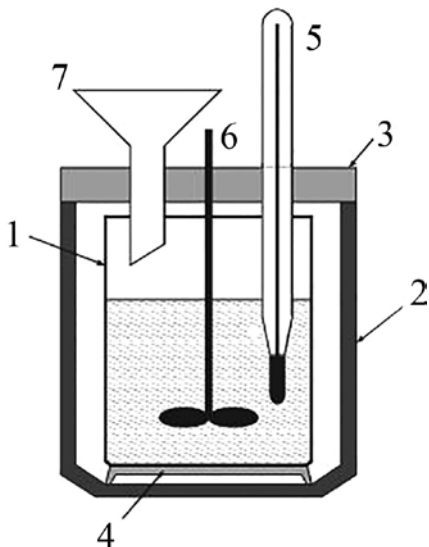


Рис. 1. Схема калориметра

При выполнении работ пользуются калориметром, который позволяет производить определение тепловых эффектов с относительной погрешностью 2-5 % при изменении температуры $> 0,5^\circ$. Его схема приведена на рис. 1.

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).

Оборудование и реактивы

1. Калориметрическая установка.
2. Технические весы.
3. Мерный цилиндр на 250 см³.
4. Стеклянный стакан на 250 см³.
5. Коническая колба на 100 см³.
6. Два термометра с ценой деления $0,05^\circ\text{C}$.
7. Электроплитка.
8. Секундомер.

9. Раствор щелочи (NaOH, KOH) с $C_M=0,2$ моль/л.
10. Раствор сильной кислоты (HCl, HNO₃) с концентрацией $C_M=0,2$ моль/л.
11. 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 резилочкой 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°C 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°C. Результаты измерений записывают в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты одновременного измерения температуры двумя термометрами

№	$t_{щ}, ^\circ\text{C}$	$t_K, ^\circ\text{C}$	№	$t_{щ}, ^\circ\text{C}$	$t_K, ^\circ\text{C}$
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 $V_k = 50 \text{ см}^3$ 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-й минуте в калориметр через воронку вливают раствор щелочи. Смесь тщательно перемешивают. На 11-й минуте измерение температуры не производят. Начиная с 12-й 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 , °C	Температура раствора щелочи $t_{щ}$, °C	Время от начала опыта τ , мин	Температура смеси (по «кислотному» термометру) t_K , °C
1			12	
2			13	
...
10			20	

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.

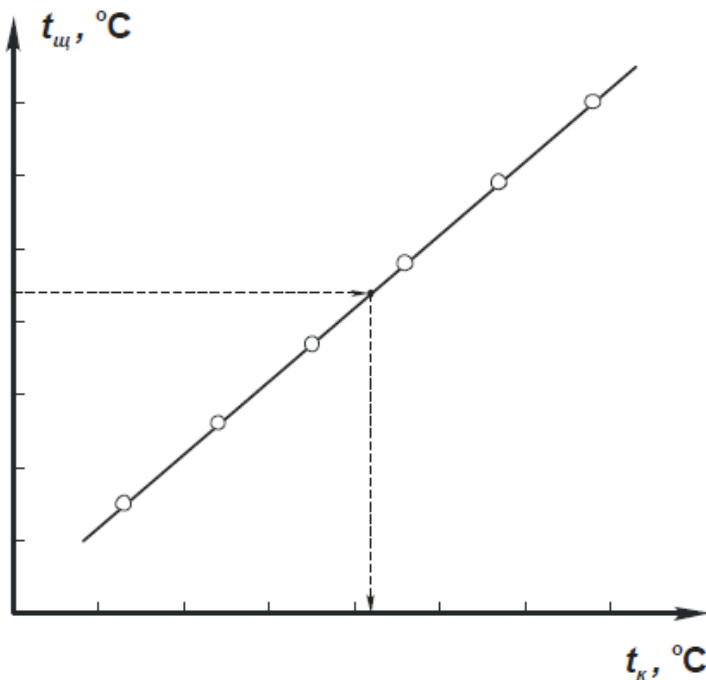


Рис. 2. Сопоставление шкал двух термометров
(пунктирными линиями показано, как перевести показания
одного термометра в показания другого)

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 (мин), а на оси ординат температуру опыта t ($^\circ\text{C}$). При этом соблюдают следующий масштаб: **1 мин = 1 см, $1^\circ = 10$ см.**

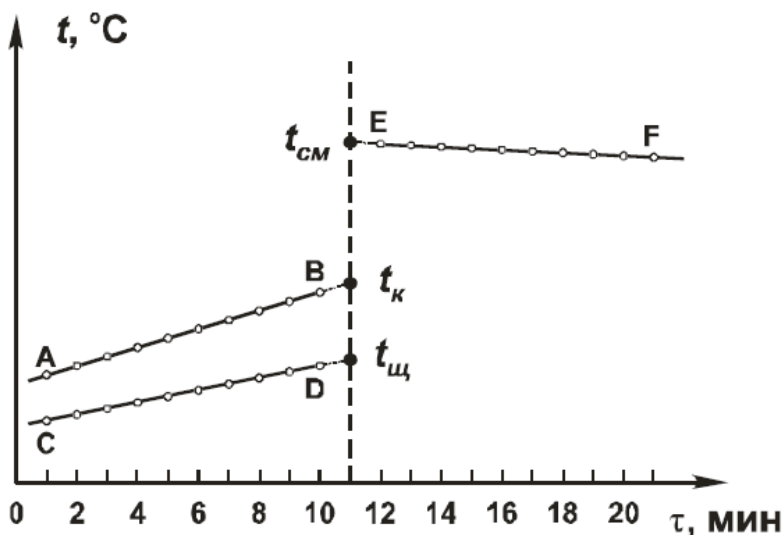


Рис. 3. Зависимость температуры реагентов и смеси в калориметре от времени

3. Температуру обоих растворов и температуру смеси в момент смешения (11-я 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-й 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, смеси и температуры щелочи, пересчитанной по графику, записывают в лабораторный журнал.

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

$$Q = (g_1 c_1 + K) \cdot (t_{\text{см}} - t_{\text{к}}) + g_2 c_2 \cdot (t_{\text{см}} - t'_{\text{щ}}), \quad (3)$$

где K (постоянная калориметра рассчитывается по формуле:

$$K = g_3 c_3 + g_4 c_4 + V c_5, \quad (4)$$

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:

$$\Delta H_{\text{н}} = \frac{-Q \cdot 1000}{V_{\text{к}} \cdot C_{\text{к}}} \quad (5)$$

где Q – количество теплоты, поглощенное калориметром (Дж), $V_{\text{к}}$ – объем кислоты (см³), $C_{\text{к}}$ – концентрация раствора кислоты (моль-экв/л).

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

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель 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

Цель работы

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

Теоретическое обоснование работы

Тепловой эффект реакции нейтрализации слабой кислоты сильным основанием $\Delta H_{\text{н.сл}}$ не равен тепловому эффекту реакции нейтрализации сильной кислоты $\Delta H_{\text{н}}$ и зависит от природы электролита. По закону Гесса (см. рис. 4):

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

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

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

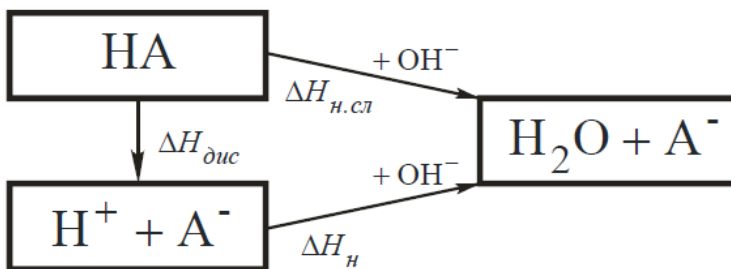


Рис. 4. Применение закона Гесса
к расчету теплоты нейтрализации слабой кислоты

Оборудование и реактивы

Раствор слабой кислоты (CH_3COOH) с концентрацией $C_M=0,2$ моль/л.

Оборудование и остальные реактивы аналогичны работе 1.

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 calorиметрического 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, таблицы с экспериментальными данными, графики сопоставления шкал двух термометров и изменения температуры во времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ ХОРОШО РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Цель работы

Определение интегральных и расчёт дифференциальных теплот растворения некоторых хорошо растворимых солей в воде.

Теоретическое обоснование работы

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:

$$\Delta_{sol}H = H - (n_1H_1^0 + n_2H_2^0) \quad (8)$$

где H , H_1^0 и H_2^0 – абсолютные энтальпии раствора и чистых компонентов, n_1 и n_2 – количество вещества первого и второго компонента 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 молярную концентрацию m_2 моль/1 кг растворителя.

При рассмотрении систем «соль – вода» особый интерес представляют первая и полная интегральные теплоты растворения 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 и промежуточные теплоты растворения для хорошо растворимых солей легко поддаются прямому калориметрическому измерению.

Оборудование и реактивы

1. Калориметрическая установка.
2. Технические весы.
3. Мерный цилиндр на 250 см³.
4. Стекланный стакан на 250 см³.
5. Коническая колба на 100 см³.
6. Термометр с ценой деления 0.05°С.
7. Секундомер.
8. Хлорид калия, сухой.
9. Различные хорошо растворимые соли, сухие.
10. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы

1. Взвешивают на теххимических весах с точностью $\pm 0,01$ г навеску 5 г KCl и по три навески двух других указанных преподавателем исследуемых солей. Массы навесок солей должны составлять по 5–7 г каждая. Они необязательно должны быть равны точно 5.00 г, но должны быть близкими к этому значению и измеренными с требуемой точностью.

2. Взвешивают сухой внутренний стакан калориметра, наливают в него приблизительно 400 мл дистиллированной воды и снова взвешивают. По разности масс определяют массу дистиллированной воды.

3. Для определения константы калориметра проводят калориметрический опыт для процесса растворения в воде навески KCl. Интервал между последовательными измерениями температуры выбирают в пределах 20–40 с.

4. По завершении опыта ополаскивают внутренний стакан калориметра дистиллированной водой, затем вновь наливают в него приблизительно 400 мл дистиллированной воды, предварительно

измерив её точную массу. Проводят калориметрический опыт для процесса растворения в воде первой навески первой исследуемой соли.

5. Раствор, полученный в результате предыдущего калориметрического опыта, *не выливается*, а используется в качестве калориметрической жидкости для следующего опыта. Проводят калориметрический опыт для процесса растворения в полученном растворе второй навески первой исследуемой соли.

6. Проводят калориметрический опыт для процесса растворения в образовавшемся растворе третьей навески первой исследуемой соли.

7. Аналогично пунктам 4–6 проводят серию калориметрических опытов со второй исследуемой солью.

Обработка экспериментальных данных

1. Заносят экспериментальные данные для каждого калориметрического опыта в таблицу 1. Отмечают моменты начала и окончания предварительного, главного и заключительного периодов каждого опыта.

Таблица 1. Результаты измерения температуры в калориметре при растворении соли

Период	Номер измерения	t , с	T , °C

2. Строят графики зависимостей $T = f(t)$ и с их помощью определяют значения измерений температур при растворении навески KCl (ΔT_{KCl}), растворении первой (ΔT_1), второй (ΔT_2) и третьей (ΔT_3) навесок обеих исследуемых солей.

3. Для каждого калориметрического опыта (в том числе и для растворения KCl) вычисляют моляльность конечного раствора. Массу раствора рассчитывают как сумму масс растворителя и растворённого вещества.

4. Вычисляют константу калориметра. Для этого находят интегральную теплоту растворения KCl в воде ($\Delta H_{m, \text{KCl}}$), соответствующую раствору вычисленной моляльности по справочнику. Если значение моляльности полученного раствора находится между значениями, имеющимися в таблице, то величину интегральной теплоты растворения соли находят путём линейной интерполяции табличных данных. При этом мольную интегральную теплоту растворения необходимо предварительно перевести в удельную теплоту растворения. Удельную теплоёмкость раствора принять равной удельной теплоёмкости воды.

5. Вычисляют интегральную теплоту растворения первой исследуемой соли, соответствующую раствору, полученному при растворении её первой навески ($\Delta H_{m,1}$).

6. Аналогично рассчитывают тепловые эффекты процессов, протекающих при растворении второй и третьей навесок первой соли (ΔH_2 и ΔH_3). Эти тепловые эффекты имеют смысл промежуточных теплот растворения.

7. Вычисляют ещё две интегральные теплоты растворения первой соли:

$$\Delta H_{m,2} = \Delta H_{m,1} + \Delta H_2 \quad (9)$$

$$\Delta H_{m,3} = \Delta H_{m,2} + \Delta H_3 \quad (10)$$

8. Все полученные теплоты растворения имеют размерность удельных тепловых эффектов. Вычислить соответствующие им мольные теплоты растворения.

9. Строят график $\Delta H_{m,i} = f(m_i)$, где m_i – моляльность раствора первой соли.

10. Аналогично пунктам 5–9 вычисляют интегральные и промежуточные теплоты растворения второй исследуемой соли.

11. Для каждого рассмотренного в работе физико-химического процесса записывают соответствующее термохимическое уравнение.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицы с экспериментальными данными, графики $T = f(t)$ и $\Delta H_{m,i} = f(m_i)$, результаты расчетов, выводы по проделанной работе.

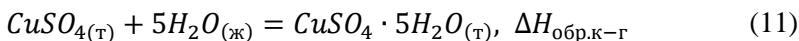
РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА

Цель работы

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

Теоретическое обоснование работы

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:

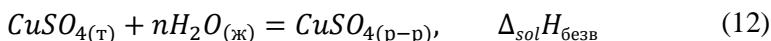


Теплота образования кристаллогидрата ($\Delta H_{\text{обр.к-г}}$) не может быть измерена в калориметре непосредственно, т.к. данная гетерогенная реакция с участием твердой и жидкой фаз протекает довольно медленно, и непосредственное измерение теплоты образования кристаллогидрата не приводит к точному результату. Однако $\Delta H_{\text{обр.к-г}}$ можно определить на основе закона Гесса по разности интегральных теплот растворения (см. теоретическое обоснование к работе 3) (безводной соли ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{безв}}$) и кристаллогидрата ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{к-г}}$)).

Тепловой эффект, сопровождающий растворение твердого или газообразного вещества в жидкости, называют *теплотой растворения*. 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 дан-

ной 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*).

Растворение безводного сульфата меди описывается уравнением:



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 (11), второй стадии отвечает следующее уравнение:

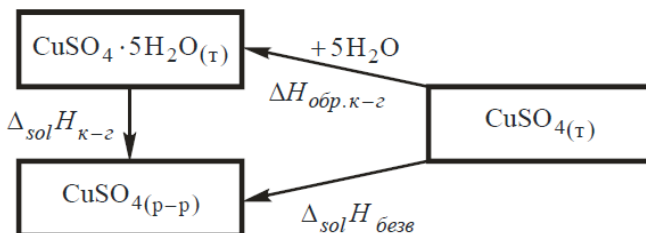
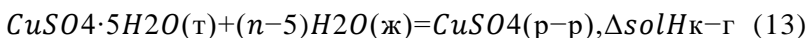


Рис. 5. Применение закона Гесса к расчету теплоты образования кристаллогидрата

По закону Гесса

$$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{безв}} = \Delta H_{\text{обр.к-г}} + \Delta_{\text{sol}}H_{\text{к-г}}, \quad (14)$$

откуда

$$\Delta H_{\text{обр.к-г}} = \Delta_{\text{sol}}H_{\text{безв}} - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{к-г}} \quad (15)$$

Оборудование и реактивы

1. Калориметрическая установка.
2. Технические весы.
3. Мерный цилиндр на 250 см³.
4. Стекланный стакан на 250 см³.
5. Коническая колба на 100 см³.
6. Два термометра с ценой деления 0.05°С.
7. Электроплитка.
8. Секундомер.
9. Сушильный шкаф.
10. Эксикатор.
11. Фарфоровая ступка.
12. Фарфоровая чашка.
13. Две пробирки с резиновой пробкой.
14. кристаллогидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{т})$.
15. 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 см³ 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°C .

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.

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.

Таблица 2. Результаты измерения температуры в калориметре при растворении кристаллогидрата

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

Обработка экспериментальных данных

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.

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

$$K = g_1 c_1 + g_2 c_2 + g_3 c_3 + V c_4 \quad (16)$$

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).

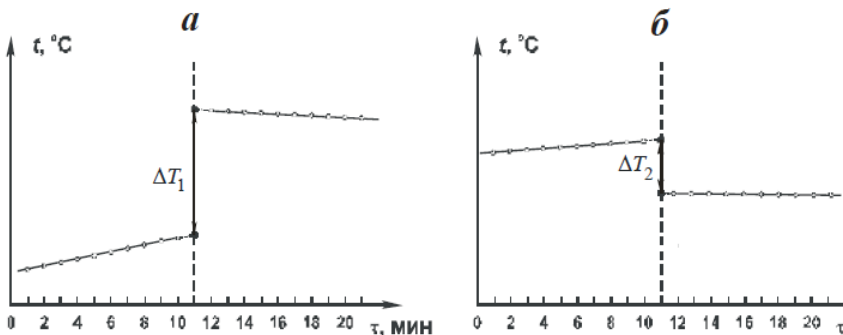


Рис. 6. Зависимость температуры в калориметре от времени
(*а* – опыт с безводной солью, *б* – опыт с кристаллогидратом)

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

$$\Delta_{sol}H_{безв} = \frac{-(K_1 + (g_{\text{в}} + g_{\text{безв}}) \cdot c) \cdot \Delta T_1 \cdot M_{\text{безв}}}{g_{\text{безв}}}, \quad (17)$$

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:

$$\Delta_{sol}H_{к-г} = \frac{-(K_2 + (g_{\text{в}} + g_{к-г}) \cdot c) \cdot \Delta T_2 \cdot M_{к-г}}{g_{к-г}}, \quad (18)$$

где $M_{к-г}$ – молярная масса кристаллогидрата;

$g_{к-г}$ – 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 (15).

Форма отчета

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

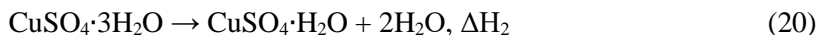
РАБОТА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ЧАСТИЧНО ВЫВЕТРЕННОМ КРИСТАЛЛОГИДРАТЕ СУЛЬФАТА МЕДИ

Цель работы

Определить содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Теоретическое обоснование работы

Сульфат меди CuSO_4 при соприкосновении с водой образует 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 калориметрических 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 калориметра расчетным методом не всегда возможно. Поэтому постоянную калориметра $K = \sum g_i \cdot c_i$ можно определить по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения. Уравнение теплового баланса в данном случае можно записать как:

$$\Delta_{\text{sol}}H = -\Delta T((g_1 + g_2)c + K), \quad (22)$$

откуда

$$K = -\frac{\Delta_{\text{sol}}H}{\Delta T} - (g_1 + g_2) \cdot c = -\frac{\Delta_{\text{sol}}H_m \cdot g_2}{\Delta T \cdot M_2} - (g_1 + g_2) \cdot c, \quad (23)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H$ – тепловой эффект процесса (Дж), $\Delta_{\text{sol}}H_m$ – 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), $c = 4.10 \text{ Дж/г} \cdot \text{K}$ – 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 спра-

вочных 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 $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). 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

$$q = \Delta_{\text{sol}} H / g_2 \quad (24)$$

Оборудование и реактивы

1. Универсальный контроллер
2. Модуль «Термостат»
3. Термодатчик,
4. Пробирка-дозатор,
5. Стекланный стакан объемом 150 см³,
6. Навески частично выветренного кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 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 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 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 H ₂ O					
№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °C	№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °C
1	0
2	0.5
...

Таблица 3. Результаты измерения температуры при растворении частично выветренного кристаллогидрата CuSO₄·xH₂O

№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °C	№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °C
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, $1^\circ = 10$ см** (если $\Delta T < 1^\circ$) или **$1^\circ = 5$ 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 .

2. На основании приведенных в таблице 4 справочных данных строят график зависимости интегральной теплоты растворения взятой для эксперимента соли от моляльной концентрации раствора. Рассчитывают моляльную концентрацию получившегося раствора, принимая плотность воды равной 1 г/см³. По графику определяют $\Delta_{sol}H_m$ при той моляльной концентрации, которая имела место в опыте.

3. Постоянную калориметра рассчитывают по формуле (23).

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 (22) рассчитывают величину $\Delta_{sol}H$, а по формуле (24) – 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 см³ воды, поэтому если величина q находится в пределах от -389.67 до -217.88 Дж/г, то в системе имеет равновесие (19), т.е. в ней содержатся CuSO₄ и CuSO₄·H₂O. Если величина q находится в пределах от -217,88 до -71.23 Дж/г, то равновесие описывается (20).

Таблица 4. Интегральные теплоты растворения хлорида калия и хлоридааммония в воде

Моляльная концентрация раствора, моль/кгH ₂ O	$\Delta_{sol} H_m$, кДж/моль		Моляльная концентрация раствора, моль/кг H ₂ O	$\Delta_{sol} H_m$, кДж/моль	
	KCl	NH ₄ Cl		KCl	NH ₄ Cl
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

Для определения соотношения количества гидратов разных форм и содержания кристаллизационной воды в исследуемом образце CuSO₄·xH₂O нужно составить соответствующие пропорции.

Пусть 1 г образца состоит из

$$g_n \text{ г CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O} \text{ и } g_m \text{ г CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O} \quad (0 < y, z < 5),$$

$$\text{тогда } g_n + g_m = 1, q = g_n \cdot q_{\text{CuSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}} + g_m \cdot q_{\text{CuSO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}}$$

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.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель 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 моляльной 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) 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

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 \quad \text{относительное понижение давления пара растворителя над раствором (закон Рауля),}$$

$$\Delta T_{\text{к}} = T_{\text{к}} - T_{\text{к}}^0 = E \cdot m_2 \quad \text{повышение температуры кипения раствора (эбулиоскопический эффект),}$$

$$\Delta T_3 = T_3 - T_3^0 = K \cdot m_2 \quad \text{понижение температуры замерзания раствора (криоскопический эффект),}$$

$$\pi = C_2 \cdot RT \quad \text{осмотическое давление (явление осмоса),}$$

где p_1 – давление паров растворителя над раствором, p_1^0 – давление паров над чистым растворителем при той же температуре (давление насыщенного пара растворителя), x_2 – молярная доля растворенного вещества, $T_{\text{к}}$ – температура начала кипения раствора, $T_{\text{к}}^0$ – температура кипения чистого растворителя, E – эбулиоскопическая константа растворителя, T_3 – температура начала замерзания раствора (температура начала кристаллизации растворителя из раствора), T_3^0 – температура замерзания чистого растворителя, K – криоскопическая константа, m_2 – моляльная 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 $i = 1 + \alpha \cdot (v-1)$.

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 рисунке 7.

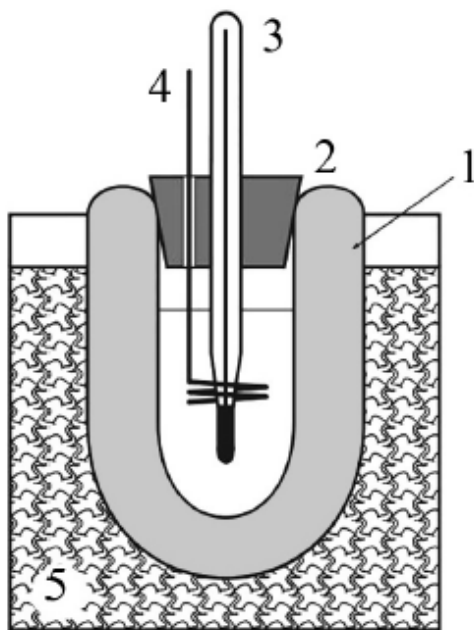


Рис. 7. Схема криоскопа

Криоскоп состоит из пробирки с воздушной рубашкой (1), в которую через корковую пробку (2) вставляются 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 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТА

Цель работы

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

Теоретическое обоснование работы

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

$$M_2 = K \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{\Delta T_3} \cdot 1000. \quad (25)$$

Оборудование и реактивы

1. Установка для криоскопии.
2. Аналитические весы.
3. Термометр с ценой деления $0,05^\circ\text{C}$ (или предварительно настроенный термометр Бекмана).
4. Предварительно охлажденная дистиллированная вода.
5. Глюкоза или сахароза.

6. Лед (снег).

7. 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°C . 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_l 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	
...

Вынимают пробирку вместе с термометром и мешалкой из охлаждающей смеси, нагревают ее до полного исчезновения кристаллов. Высыпают в пробирку криоскопа заранее приготовлен-

ную навеску g_2 исследуемого вещества (0,2–0,3 г) и **добиваются полного ее растворения в воде**. Только после этого пробирку помещают обратно в криоскоп и при постоянном перемешивании измеряют температуру раствора. Результаты измерения записывают в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты измерения температуры раствора

Время от начала опыта τ , мин	Температура t , °C	Время от начала опыта τ , мин	Температура t , °C
0,5
1
...

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

Обработка экспериментальных данных

1. На основании данных, представленных в таблицах 1 и 2 строят график зависимости температуры растворителя и раствора от времени (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°C для чистого растворителя и 0,2°C для раствора. На график наносят точки, начиная с температуры примерно 5°C.

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.

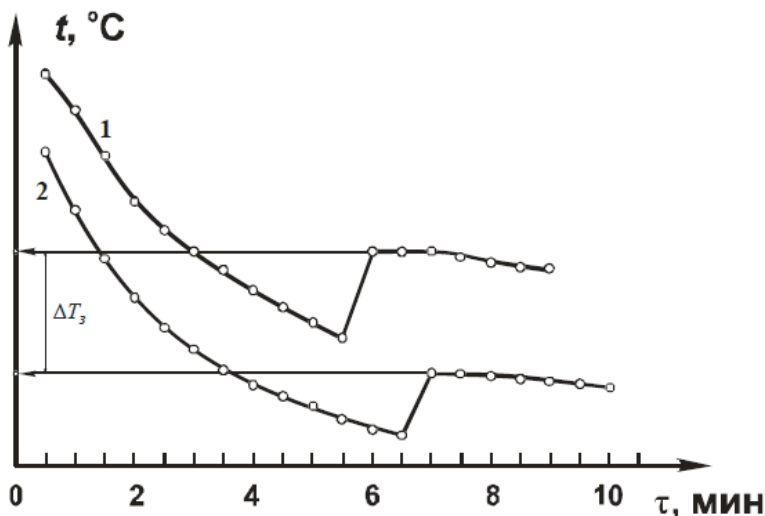


Рис. 8. Зависимость температуры растворителя и раствора от времени при их охлаждении в криоскопе (1 – чистый растворитель, 2 – раствор)

4. Молярную массу растворенного вещества рассчитывают по формуле (25), принимая для воды криоскопическую константу $K = 1,86 \text{ K} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ и $\rho = 1 \text{ г}/\text{см}^3$. 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, таблицы с экспериментальными данными, график зависимости температуры растворителя и раствора от времени, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

РАБОТА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Цель работы

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

Теоретическое обоснование работы

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:

$$i = \frac{\Delta T_3 \cdot g_1 \cdot M_2}{K \cdot g_2 \cdot 1000} \quad (26)$$

Зная изотонический коэффициент, можно вычислить степень диссоциации растворенного вещества:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1} \quad (27)$$

Оборудование и реактивы

1. Установка для криоскопии.
2. Аналитические весы.
3. Термометр с ценой деления $0,05^\circ\text{C}$ (или предварительно настроенный термометр Бекмана).
4. Предварительно охлажденная дистиллированная вода.

5. Щавелевая кислота.
6. Лед (снег).
7. 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_z формуле (26). Степень диссоциации щавелевой кислоты вычисляют по формуле (27), полагая $\nu=2$, т.е. принимают, что двухосновная щавелевая кислота диссоциирует, в основном, по первой ступени.

Форма отчета

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

РАБОТА 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ СТЕПЕНИ ДИССОЦИИ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Цель работы

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

Теоретическое обоснование работы

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, образующихся при диссоциации. Отношение $\frac{i}{\nu} = \alpha_{\text{каж}}$, называемое также осмотическим коэффициентом, может служить количественной мерой несвязанности ионов в растворе.

Оборудование и реактивы

1. Установка для криоскопии.
2. Аналитические весы.
3. Термометр с ценой деления $0,05^{\circ}\text{C}$ (или предварительно настроенный термометр Бекмана).
4. Предварительно охлажденная дистиллированная вода.
5. Хлорид калия.
6. Лед (снег).
7. 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 (26). 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 Cl^-).

Форма отчета

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

РАБОТА 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

Цель работы

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

Теоретическое обоснование работы

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:

$$\Delta_{sol}H = H - (n_1H_1^0 + n_2H_2^0),$$

где H , H_1^0 , H_2^0 – 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 молярную концентрацию m_2 моль/1 кг растворителя.

При рассмотрении систем «соль–вода» особый интерес представляют первая и полная интегральные теплоты растворения 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.

Оборудование и реактивы

1. Универсальный контроллер,
2. Модуль «Термостат»,

3. Термодатчик,
4. Пробирка-дозатор,
5. Стекланный стакан объемом 150 см³,
6. Навески исследуемой соли (например, CaCl₂, ZnSO₄, NH₄Cl) и соли, выбранной для определения постоянной калориметра (например, KCl).

Порядок выполнения работы

1. Подготовить модуль и контроллер к работе. При выключенном кон троллере 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 стекланный 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 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 CaCl_2 или ZnSO_4 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 ($\pm 0,01$ 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 (16) 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 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):

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

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.

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

№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °C	№ измерения	Время от начала опыта τ , мин	t , °C
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
...

Таблица 3. Расчет интегральных теплот растворения исследуемой соли (постоянная калориметра $K = \dots$ Дж/К)

Масса соли g_2 , г	Масса воды g_1 , г	Моляльная концентрация раствора m_2 , моль/кг H_2O	ΔT , °C	Интегральная теплота растворения $\Delta_{sol} H_m$, 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 $\Delta_{sol} H_m$ для исследуемой соли и сопоставление полученных результатов со справочными данными.

РАБОТА 10. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Цель работы

Определить коэффициент распределения уксусной кислоты между органическим растворителем и водой, оценить возможность диссоциации или ассоциации уксусной кислоты в этих растворителях, выбрать лучший экстрагент для уксусной кислоты.

Теоретическое обоснование работы

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, добавить третий компонент, то он распределится в них в определенном соотношении, пока не установится динамическое равновесие между фазами I и II. При постоянной температуре условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов: третьего (i -того) компонента в обеих фазах:

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

Если выражение для μ_i для каждой фазы записать через активность i -того компонента a_i и стандартный химический потенциал μ_i^0 , то получим равенство:

$$\mu_i^{0,I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{0,II} + RT \ln a_i^{II},$$

откуда

$$\ln \frac{a_i^{II}}{a_i^I} = \frac{\mu_i^{0,I} - \mu_i^{0,II}}{RT}.$$

Так как стандартные химические потенциалы постоянны, то постоянно и отношение активностей третьего компонента в фазах, то есть $K^0 = \frac{a_i^{II}}{a_i^I}$.

Полученное равенство является выражением **закона распределения**: *отношение равновесных активностей третьего компонента двух несмешивающихся жидкостях есть величина постоянная при постоянной температуре, называемая термодинамическим коэффициентом (константой) распределения.*

Коэффициент распределения K^0 зависит от температуры и природы всех 3 веществ, но не зависит от концентрации растворенного вещества.

Выражая активности растворенного вещества в обоих растворителях через коэффициент активностей γ и концентрации C_i , получаем соотношение:

$$K^0 = \frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}} = \frac{c_i^{\text{II}} \cdot \gamma_i^{\text{II}}}{c_i^{\text{I}} \cdot \gamma_i^{\text{I}}} = K \cdot \frac{\gamma_i^{\text{II}}}{\gamma_i^{\text{I}}}, \text{ где } K = \frac{c_i^{\text{II}}}{c_i^{\text{I}}} e.$$

Получаем еще одно выражение для закона распределения: *отношение равновесных концентраций третьего компонента (растворенного вещества) в двух несмешивающихся жидкостях при постоянной температуре называется коэффициентом распределения K .* В отличие от K^0 коэффициент распределения K зависит также от концентрации растворенного вещества в обоих растворителях.

Для разбавленных растворов $C_i = 0$, $\gamma_i = 0$, $K = K^0$ коэффициент распределения K практически не зависит от концентрации.

Н. Шилов и В. Нернст установили, что закон распределения в его простейшей форме применим в том случае, когда величина молекул растворенного вещества одинакова в обеих фазах, т.е. нет ни диссоциации, ни ассоциации частиц растворенного вещества. При диссоциации или ассоциации растворенного вещества устанавливается сложное равновесие между простыми и ассоциированными молекулами или ионами в пределах каждой фазы. Для этих случаев закон распределения приближенно можно выразить:

$$K = \frac{c_i^{II} \cdot (1 - \alpha_i^{II})}{c_i^I \cdot (1 - \alpha_i^I)},$$

где α_i^I и α_i^{II} – степени диссоциации или ассоциации растворяемого вещества в I и II фазах соответственно.

Для практических расчетов закон распределения, учитывающий возможную ассоциацию или диссоциацию растворенного вещества, удобнее представить в виде:

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

где n – показатель, который не зависит от концентрации и учитывает возможную диссоциацию или ассоциацию растворенного вещества в обеих фазах.

$$n = \frac{M_i^{II}}{M_i^I},$$

где M_i^{II} – средняя молярная масса растворенного вещества во II фазе; M_i^I – средняя молярная масса растворенного вещества в I фазе.

Если $n > 1$, т.е. $M_i^{II} > M_i^I$, то возможна ассоциация в II фазе или диссоциация в I фазе.

Если $n < 1$, т.е. $M_i^{II} < M_i^I$, то наоборот – диссоциация в II фазе или ассоциация в I фазе.

При $n = 1$, $M_i^{II} = M_i^I$, т. е. вещество в обеих фазах находятся в одинаковой молекулярной форме, диссоциация или ассоциация отсутствуют.

Например, уксусная кислота, как и другие карбоновые кислоты, в неполярных органических растворителях существует главным образом в виде двойных молекул. Такие димерные молекулы образуются за счет водородных связей. В воде уксусная кислота не димеризуется, т. к. вода разрывает димерные молекулы и сама образует водородные связи с уксусной кислотой. В воде молекулы уксусной

кислоты частично диссоциируют на ионы, т. к. уксусная кислота – слабый электролит.

Если уравнение закона распределения, учитывающее возможную ассоциацию или диссоциацию растворенного вещества, прологарифмировать и преобразовать, то получится уравнение:

$$\lg C_i^{II} = \lg K + n \lg C_i^I,$$

которое в координатах $\lg C_i^{II} = f(\lg C_i^I)$ представляет собой прямолинейную зависимость (рис. 9).

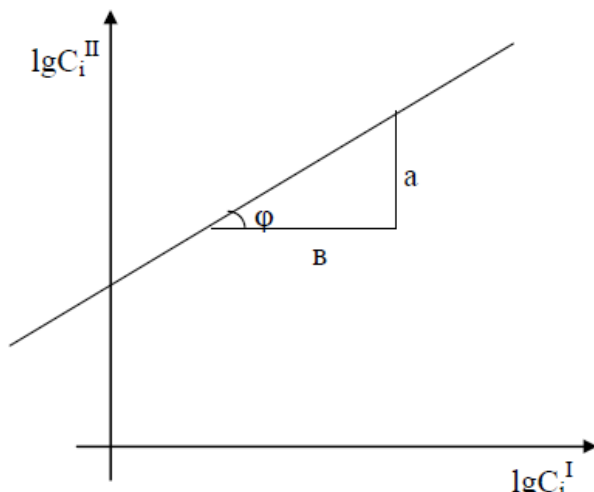


Рис. 9. Графический метод определения n и K по экспериментальным значениям равновесных концентраций растворенного вещества I и II

Отсекаемый на оси ординат ($\lg C_i^{II}$) отрезок позволяет определить $\lg K$ и, следовательно, приближенно величину среднего коэффициента распределения K . Тангенс угла наклона прямой дает величину показателя n .

$$n = \operatorname{tg} \varphi = a/b,$$

где величины отрезков a и b следует брать в единицах масштаба (рис. 9). На распределении вещества между двумя несмешивающимися растворителями основан метод экстракции.

Экстракцией называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым и лучше растворяющего извлекаемое вещество. Экстракция широко применяется для извлечения составных частей из сложных природных и технических растворов, в аналитической химии для разделения и концентрирования веществ и т.п.

Экстракцию растворенного вещества можно проводить несколько раз небольшими порциями экстрагента (многократная экстракция) или один раз таким же общим количеством экстрагента (однократная экстракция).

К количественным характеристикам экстракции относят массу m_n или концентрацию $C_{кон}$ экстрагируемого вещества, которая остается в исходном растворе после n экстракций одинаковыми объемами экстрагента; степень извлечения вещества после n экстракций R_n , которая определяется отношением массы (количества) вещества, перешедшего в экстрагент, к массе (количеству) вещества в исходном растворе; число экстракций n , необходимое для достижения нужной степени извлечения или достижения заданной концентрации вещества в исходном растворе.

Определим массу m_n , которая останется в растворе (I) после n экстракций одинаковыми объемами экстрагента. Пусть начальная масса компонента i в исходном растворе (I) составляет m_0 и после первой экстракции осталось m_1 , тогда при установлении равновесия между двумя растворителями для константы равновесия (коэффициента распределения) получим уравнение

$$K = \frac{c_i^{II}}{c_i^I} = \frac{(m_0 - m_1)V_1}{m_1 \cdot V_2}; m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KV_2},$$

где V_1 – объем экстрагируемого раствора; V_2 – объем экстрагента.

После второй экстракции:

$$K = \frac{(m_1 - m_2)V_1}{m_2 \cdot V_2}; m_1 = m_1 \frac{V_1}{V_1 + KV_2} = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^2,$$

где m_2 – масса вещества, которая осталась в растворе (I) после второй экстракции.

После n экстракций в первом растворе останется вещества:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n.$$

При экстракции одним общим объемом, равным nV_2 , масса вещества, которая останется в экстрагируемом растворе, будет равна:

$$m' = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + KnV_2} \right)^n.$$

Так как всегда $K > 1$ (экстрагент лучше растворяет извлекаемое вещество), то в выражениях где m_n и m' дроби являются правильными, поэтому $m_n \ll m'$. Из этого следует, что экстрагирование n раз (многократная экстракция) более эффективно, чем проведение одной экстракции тем же объемом экстрагента.

Аналогичное выражение можно получить для молярной концентрации $C_{\text{кон}}$ растворенного вещества, которая останется в растворе I после n экстракций:

$$C_{\text{кон}} = C_{\text{исх}} \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n,$$

где $C_{\text{кон}} = \frac{m_n}{M_i V_1}$; M_i – молярная масса растворенного вещества;

$C_{\text{исх}}$ – исходная молярная концентрация растворенного вещества I;

$$C_{\text{исх}} = \frac{m_0}{M_i V_1}.$$

Степень извлечения после n экстракций растворенного вещества определяется по формуле:

$$R_n = \frac{m_0 - m_n}{m_0} = 1 - \frac{m_n}{m_0} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_1 + KV_2} \right)^n.$$

Чтобы определить необходимое число экстракций n для достижения нужной степени извлечения, прологарифмируем выражение для $C_{\text{кон}}$ и выразим из него величину n :

$$n = \frac{\lg C_{\text{исх}} - \lg C_{\text{кон}}}{\lg(V_1 + KV_2) - \lg V_1}.$$

Оборудование и реактивы

1. Титровальная установка.
2. Аппарат для встряхивания.
3. 4 колбы на 100 – 200 мл с пробками.
4. 2 – 4 конические колбы на 50-100 мл для титрования.
5. 2 пипетки на 25 мл; градуированные пипетки на 5 - 10 мл.
6. Бюретка на 25 мл.
7. Делительные воронки на 50 – 100 мл.
8. Водные растворы CH_3COOH примерно следующих концентраций (моль/л): 0,3; 0,6; 0,9; 1,2.
9. Органические растворители: ксилол, толуол, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.
10. 0,2 – 1,0 н. растворы NaOH .
11. Фенолфталеин.

Порядок выполнения работы

1. Готовят четыре водных раствора уксусной кислоты примерно следующих концентраций (моль/л): 0,3; 0,6; 0,9; 1,2.
2. При малом числе часов, отведенных на выполнение работы,

ее могут выполнять несколько исследователей, а затем результаты исследований объединяют. Отбирают пипеткой 25 мл каждого из исследуемых растворов в отдельную коническую колбу на 100 – 200 мл. Туда же пипеткой вносят 25 мл органического растворителя (по указанию преподавателя). Колбы плотно закрывают пробками.

3. Помещают колбы в аппарат для встряхивания и перемешивают растворы (проводят экстракцию уксусной кислоты из водного раствора в органический растворитель) до установления равновесия в течение 25 – 30 минут.

4. Пока идет перемешивание растворов, определяют точную концентрацию уксусной кислоты в исходных растворах методом титрования.

5. Готовят титровальную установку. Бюретку заполняют водным раствором NaOH точно установленной концентрации (с известным титром). Концентрацию титранта NaOH по возможности следует выбрать такой, чтобы она была меньше концентрации уксусной кислоты, титр которой нужно установить.

6. Отбирают пипеткой в коническую колбу для титрования на 50–100 мл 5 мл исходного водного раствора уксусной кислоты, добавляют 15–20 мл дистиллированной воды, вносят 1-2 капли индикатора фенолфталеина и титруют раствором NaOH до появления не исчезающей розовой окраски.

Титрование проводят 2–3 раза до получения примерно одинаковых объемов NaOH V_1 и V_2 . Рассчитывают среднее значение V . Результаты титрования вносят в таблицу 1.

7. Проводят аналогичные титрования для остальных растворов уксусной кислоты. Полученные результаты титрования вносят в таблицу 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные к работе 1

№ рас- твор	$C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$, моль/л	Объем NaOH, израсходованный на титрование, мл					
		До перемешивания			После перемешивания		
		(экстракции)			(экстракции)		
		V_1	V_2	V	V_1	V_2	V
1							
2							
3							
4							

8. Выключают аппарат для встряхивания по истечении времени перемешивания (экстракции). Содержимое каждой из колб переливают в делительную воронку и через несколько минут после разделения слоев отделяют водный слой от органического. Так как большая часть органических растворителей имеет плотность меньше, чем у воды, верхний слой в делительной воронке – органический, нижний – водный. Нижний водный слой сливают в чистый стакан, следя за тем, чтобы в него не попали капельки органической жидкости (лучше оставьте ~1 мл водного раствора в делительной воронке). Органический слой отбрасывают в специальный сосуд для слива органических жидкостей. Водные растворы уксусной кислоты после экстракции, которые считаются равновесными, сохраняют для дальнейшего исследования.

9. Титруют по две-три пробы каждого из равновесных водных растворов уксусной кислоты (после экстракции) тем же раствором NaOH с известным титром по методике, описанной в п.п. 1–3. Полученные результаты титрования (V_1 , V_2 , V) вносят в таблицу 1.

Обработка экспериментальных данных

1. Рассчитывают исходные концентрации уксусной кислоты (CH_3COOH) в водных растворах (до перемешивания) по результатам титрования (табл. 1) по формуле:

$$C_{\text{исх}}^{\text{в}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot \bar{V}(\text{NaOH})}{V(\text{CH}_3\text{COOH})}, \quad (28)$$

где $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ – молярная концентрация эквивалентов титранта NaOH , моль/л; $\bar{V}(\text{NaOH})$ – средний объем NaOH , израсходованный на титрование, мл; $V(\text{CH}_3\text{COOH})$ – объем раствора CH_3COOH , взятый для титрования, мл.

Полученные результаты вносят в таблицу 2.

2. Рассчитывают равновесные концентрации уксусной кислоты $C^{\text{в}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ в водных растворах после перемешивания (экстракции) по результатам титрования (табл. 1) по той же формуле, что в п. 1.

Полученные результаты вносят в таблицу 2.

3. Рассчитывают равновесные концентрации уксусной кислоты в органическом растворе $C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$ по формуле, которая справедлива, если при перемешивании (экстракции) взяты равные объемы водного и органического растворителя:

$$C^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_{\text{исх}}^{\text{в}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - C^{\text{в}}(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

Полученные результаты вносят в таблицу 2.

Таблица 2. Расчетные данные

№ рас- твора	$C_{\text{исх}}^{\text{в}}$ (CH_3COOH), моль/л	$C^{\text{в}}$ (CH_3COOH), моль/л	C^0 (CH_3COOH), моль/л	$\lg C^{\text{в}}$ (CH_3COOH)	$\lg C^0$ (CH_3COOH)	K
1						
2						
3						
4						

4. Рассчитывают логарифмы равновесных концентраций CH_3COOH в водном растворе $\lg C^B(\text{CH}_3\text{COOH})$ и в органическом – $\lg C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$.

Полученные результаты вносят в таблицу 2.

5. Строят график зависимости $\lg C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$ от $\lg C^B(\text{CH}_3\text{COOH})$ (проводят прямолинейную зависимость через совокупность экспериментальных точек таким образом, чтобы они равномерно отстояли от прямой). По тангенсу угла наклона прямой определяют показатель n , учитывающий возможную ассоциацию или диссоциацию уксусной кислоты в водном растворе и в органическом растворителе.

6. Рассчитайте коэффициент распределения уксусной кислоты между органическим растворителем и водой для каждой исследуемой системы по формуле:

$$K = \frac{C^0(\text{CH}_3\text{COOH})}{(C^B(\text{CH}_3\text{COOH}))^n}. \quad (29)$$

Полученные результаты вносят в таблицу 2.

Выводы

1. Определить, как влияет концентрация уксусной кислоты в исходном водном растворе на величину коэффициента распределения, и сравнить характер влияния с теоретическими данными.

2. Проанализировать величину показателя n и сделать предположение о возможных процессах ассоциации или диссоциации уксусной кислоты в воде и органическом растворителе. Сравнить полученные результаты с литературными данными.

3. Сравнить экстрагирующую способность воды и органического растворителя для уксусной кислоты и выбрать лучший экстрагент для CH_3COOH .

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицы с экспериментальными данными, график зависимости $\lg C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$ от $\lg C^в(\text{CH}_3\text{COOH})$, результаты расчета, выводы по проделанной работе.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАВНОВЕСИЕ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ И ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ 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 *микрогетерогенным*. Отличительной особенностью таких систем является большая величина поверхности межфазного раздела. В системе с макроскопическими фазами (в отличие от микрогетерогенной системы) влиянием поверхности межфазного раздела на ее свойства можно пренебречь.

Фазовое равновесие означает, что в гетерогенной системе существуют 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

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».

Теоретическое обоснование работы

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».

Оборудование и реактивы

1. Универсальный контроллер.
2. Модуль «Термический анализ».
3. 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 « \rightarrow » 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 по-

сле 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.

Обработка экспериментальных данных

1. По данным таблицы 1 строят кривую охлаждения смеси данного состава. Пример построения кривой охлаждения приведен на рис. 10.

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. 10).

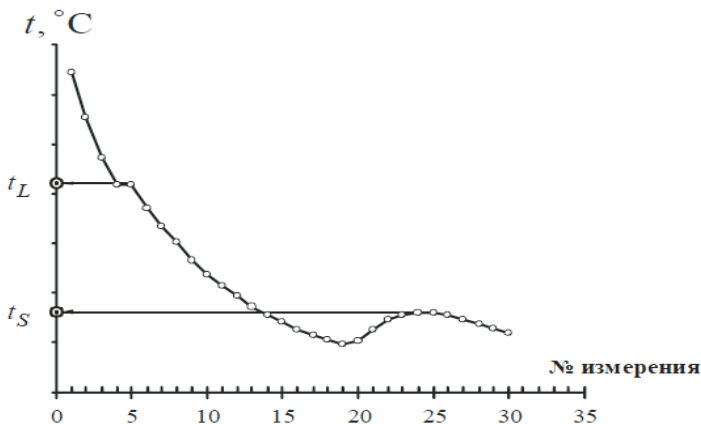


Рис. 10. Построение кривой охлаждения и определение температур фазовых переходов

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.

2. 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 рисунке 11.

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	...	—

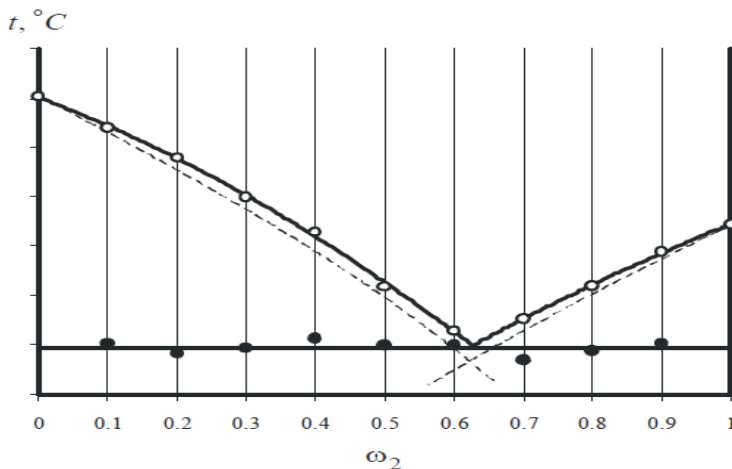


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы «нафталин – дифениламин»
(точки, жирные линии – эксперимент, пунктирные линии –
расчет при допущении идеального поведения системы)

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.

Таблица 3. Молярные массы, температуры и теплоты плавления компонентов исследуемой системы

Вещество	M , г/моль	$t_{пл}^0$, °C	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль
Нафталин	128,2	80,28	18,98
Дифениламин	169,23	54,5	17,53

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

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

$$x_2 = 1 - \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_{пл,1}}{R}\left(\frac{1}{t_{пл,1}^0 + 273,15} - \frac{1}{t_{пл} + 273,15}\right)\right) \quad (30)$$

(для систем, в которых происходит кристаллизация нафталина),

$$x_2 = \exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_{пл,2}}{R}\left(\frac{1}{t_{пл,2}^0 + 273,15} - \frac{1}{t_{пл} + 273,15}\right)\right) \quad (31)$$

(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 $t_{пл}$:

$$\omega_2 = \frac{x_2 M_2}{(1-x_2)M_1 + x_2 M_2} \quad (32)$$

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель 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.

РАБОТА 12. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Цель работы

Ознакомление с полной и частичной растворимостью жидкостей друг в друге, определение порога нерастворимости.

Теоретическое обоснование работы

Существуют два основных метода графического изображения состава трёхкомпонентной системы — *метод Гиббса* и *метод Розебома*. Оба они основаны на использовании равностороннего треугольника, который часто называют треугольником Гиббса — Розебома (рис. 12).

Вершины равностороннего треугольника отвечают содержаниям в системе ста процентов (100 %) каждого из компонентов **А**, **В** и **С**, то есть соответствуют *чистым веществам*.

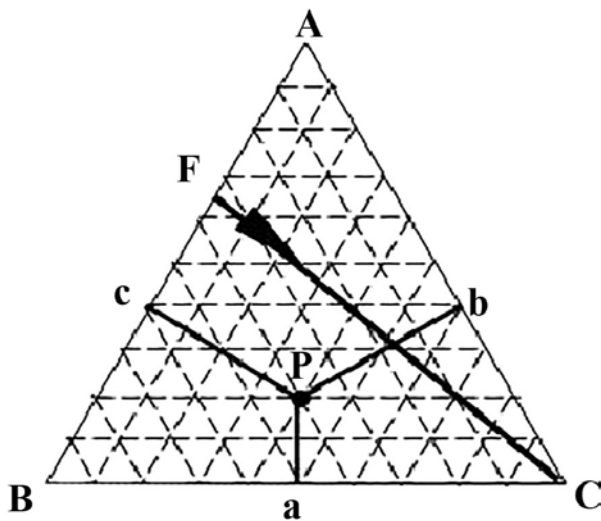


Рис. 12. Треугольник для изображения состава трёхкомпонентной системы

Состав *двухкомпонентной* системы выражается точкой *на стороне треугольника* (состав системы **A + B** — на стороне **AB**, системы **A + C** — на стороне **AC**, системы **B + C** — на стороне **BC**). При этом соотношение компонентов в системе в точке некоторого состава определяется *соотношением отрезков*, на которые данная точка делит сторону треугольника. Например, соотношение мольных (массовых либо объёмных) долей компонентов **A** и **B** в системе, соответствующей точке **F** на рис. 12, следующее:

$$x_A : x_B = BF : AF.$$

Состав *трёхкомпонентной* системы выражается точкой *внутри треугольника*, однако способы выражения состава в методах Гиббса и Розебома различаются. Рассмотрим метод Гиббса. Он основан на следующем свойстве равностороннего треугольника.

Сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны, равна высоте этого треугольника.

Если принять, что длина всей высоты треугольника отвечает 100 мольным (массовым, объёмным) процентам, то состав тройной системы можно выразить с помощью длин вышеупомянутых перпендикуляров. При этом содержанию данного компонента будет отвечать *длина перпендикуляра*, опущенного из данной точки на сторону, противоположную вершине треугольника, соответствующей данному численному компоненту. Например, соотношение компонентов в системе, соответствующей точке **P** на рис. 12, следующее:

$$x_A : x_B : x_C = aP : bP : cP.$$

Для удобства на треугольник наносится сетка из трёх групп прямых линий. Прямые каждой группы проведены перпендикулярно со соответствующей высоте и делят эту высоту на определённое (в соответствии с требуемой точностью) число равных частей.

При изучении трёхкомпонентных систем используется следующее свойство равностороннего треугольника.

Отрезок, соединяющий вершину треугольника с точкой, лежащей на его противоположной стороне, отвечает составам системы, в которых соотношение двух компонентов остаётся неизменным.

Например, если к системе, соответствующей точке **F**, постепенно прибавлять компонент **C**, то состав образующейся смеси будет перемещаться вдоль отрезка **FC** в направлении к точке **C** (на рис. 12 показано стрелкой). При этом соотношение компонентов **A** и **B** в данной системе изменяться не будет.

В результате выполнения данной работы необходимо построить диаграмму растворимости трёхкомпонентной системы, то есть определить область состава, в котором системе присуща полная взаимная растворимость, и определить порог нерастворимости.

Оборудование и реактивы

1. Пробирки с притёртыми пробками.
2. Градуированные пипетки.
3. Исследуемые жидкости: ацетон (**A**), этанол (**A**), бензол (**B**), четырёххлористый углерод (**B**), дистиллированная вода (**C**).

Порядок выполнения работы

1. Конкретная трёхкомпонентная система определяется преподавателем.

2. Для первой серии опытов в сухих пробирках готовить в соответствии с табл. 1 ряд двухкомпонентных растворов веществ **A** и **B** (состав выражен в *объёмных* долях).

При этом необходимо учесть, что общий объём раствора должен быть равен 5 мл. Рассчитанные объёмы веществ **A** и **B** помещают в соответствующие пробирки с помощью пипеток. Порядок приливания не важен.

Таблица 1. Состав исходных смесей для первой серии опытов

№ п/п Вещество	1	2	3	4	5	6	7	8	9
А	30	45	60	70	80	85	90	95	100
В	70	55	40	30	20	15	10	5	0

3. В первую пробирку пипеткой по каплям добавляют вещество **С**. После каждой добавленной капли пробирку закрывают пробкой и тщательно встряхивают. Вещество **С** добавляют до тех пор, пока система не перестанет быть гомогенной, то есть пока при встряхивании в пробирке не начнёт появляться муть. Для того чтобы чётко увидеть даже едва заметную муть, следует смотреть на пробирку на тёмном фоне при боковом освещении.

4. Записывают объём добавленного в систему вещества **С** (V_C).

Таблица 2. Состав исходных смесей для второй серии опытов

№ п/п Вещество	10	11	12	13	14	15	16	17	18
А	30	45	60	70	80	85	90	95	100
С	70	55	40	30	20	15	10	5	0

5. Аналогично, следуя пунктам 3–4, проводят опыт со всеми остальными пробирками.

6. Для второй серии опытов в сухих пробирках готовят в соответствии с табл. 2 ряд двухкомпонентных растворов веществ **А** и **С** (состав выражен в *объёмных* долях).

7. Проводят опыт аналогично пунктам 3–5, добавляя в пробирки из пипетки по каплям вещество **В** до появления мути. Записывают объёмы добавленного в пробирки вещества **В** (V_B).

Обработка результатов эксперимента

1. Для каждой системы в каждой из зафиксированных точек появления порога нерастворимости вычисляют объёмную долю добавленного вещества (вещества **С** в первой серии опытов и вещества **В** во второй). При этом нет необходимости пересчитывать объёмные доли исходных веществ.

2. Результаты измерений и вычислений заносят в таблицы 3 и 4.

Таблица 3. Обработка результатов первой серии опытов

Номер опыта	Исходный двухкомпонентный раствор				V_C , мл	φ_C , %
	V_A , мл	φ_A , %	V_B , мл	φ_B , %		

3. Строят равносторонний треугольник **ABC**.

4. На сторону **AB** наносят точки, соответствующие составам исходных двухкомпонентных растворов первой серии опытов, эти точки соединяют отрезками с вершиной **С**.

5. На этих отрезках отмечают точки, соответствующие объёмным долям компонента **С** из данных первой таблицы (табл. 3).

Таблица 4. Обработка результатов второй серии опытов

Номер опыта	Исходный двухкомпонентный раствор				V_B , мл	φ_B , %
	V_A , мл	φ_A , %	V_C , мл	φ_C , %		

6. На сторону **AC** наносят точки, соответствующие составам исходных двухкомпонентных растворов второй серии опытов, эти точки соединяют отрезками с вершиной **В**.

7. На этих отрезках отмечают точки, соответствующие объёмным долям компонента **В** из данных второй таблицы (табл. 4).

8. Соединяют полученные точки линией и получают диаграмму растворимости.

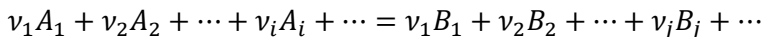
9. Определяют поведение системы в той или иной области диаграммы.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицы с экспериментальными данными, треугольник Гиббса-Розебома, описанием поведения 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

$$\sum_j \nu_j \mu_j - \sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (33)$$

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

$$\frac{\prod_j (a_{B_j})^{\nu_j}}{\prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}} = K_a, \quad (34)$$

где K_a – константа равновесия.

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

$$K_x = \frac{\prod_j (x_{B_j})^{v_j}}{\prod_i (x_{A_i})^{v_i}}$$

$$K_p = \frac{\prod_j (p_{B_j})^{v_j}}{\prod_i (p_{A_i})^{v_i}}$$

$$K_c = \frac{\prod_j (c_{B_j})^{v_j}}{\prod_i (c_{A_i})^{v_i}}$$

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

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

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

Для смесей идеальных газов можно также записать, что

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}, \quad (35)$$

$$K_p = K_x (P_{\text{общ}})^{\Delta v},$$

где $\Delta v = \sum_j v_j - \sum_i v_i$.

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

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r \bar{H}}{RT^2}, \quad (36)$$

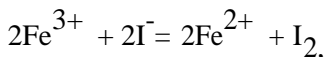
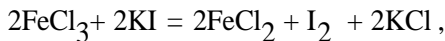
$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta_r \bar{U}}{RT^2},$$

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

РАБОТА 13. 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

1. Термостат.
2. Секундомер.
3. Колбы с притертыми пробками емкостью 100 см³.
4. Конические колбы для титрования.
5. Пипетка объемом 15 см³.
6. Бюретка.
7. Мерный цилиндр объемом 100 см³.
8. Растворы FeCl₃ (0,03 моль/л), KI (0,03 моль/л), Na₂S₂O₃ (0,015 моль/л), раствор крахмала.
9. Дистиллированная вода.
10. 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 $V_{FeCl_3}^0$ раствора $FeCl_3$, см ³	50	–	55	–
Объем V_{KI}^0 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 ($C_{Na_2S_2O_3} = 0,015$ 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 см³ 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°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:

$$C_{I_2} = C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_1}{2V_{пр}},$$

где $C_{Na_2S_2O_3}$ – концентрация тиосульфата натрия, V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы при достижении равновесия в растворе, $V_{пр}$ – объем пробы, отобранной из реакционной смеси.

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

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

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:

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3}^0 \frac{V_{FeCl_3}^0}{V_{FeCl_3}^0 + V_{KI}^0} - 2C_{I_2}$$

$$C_{I^-} = C_{KI}^0 \frac{V_{KI}^0}{V_{FeCl_3}^0 + V_{KI}^0} - 2C_{I_2}$$

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

$$K_c = \frac{(C_{Fe^{2+}})^2 \cdot C_{I_2}}{(C_{Fe^{3+}})^2 \cdot (C_{I^-})^2}$$

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

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

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

Таблица 2. Равновесные концентрации и константы равновесия при различных температурах и начальных количествах исходных веществ

	C_{I_2} , моль/л	$C_{Fe^{2+}}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	C_{I^-} , моль/л	K_c , л/моль
$T_1 = \dots \text{ K}$	$V_{FeCl_3}^0 = \dots \text{ см}^3, V_{KI}^0 = \dots \text{ см}^3$				

	$V_{FeCl_3}^0 = \dots \text{ см}^3, V_{KI}^0 = \dots \text{ см}^3$				

$T_2 = \dots \text{ K}$	$V_{FeCl_3}^0 = \dots \text{ см}^3, V_{KI}^0 = \dots \text{ см}^3$				

	$V_{FeCl_3}^0 = \dots \text{ см}^3, V_{KI}^0 = \dots \text{ см}^3$				

Форма отчета

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

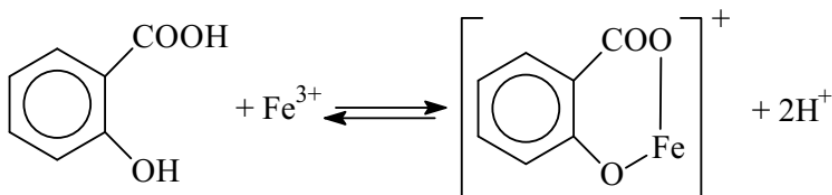
РАБОТА 14. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРЕ

Цель работы

Изучение гомогенного химического равновесия в растворе, расчёт констант равновесия, определение термодинамических величин химической реакции.

Теоретическое обоснование работ

В данной работе химическое равновесие изучается на примере реакции трёхвалентного железа с салициловой кислотой. Эта реакция протекает в кислых средах (при pH 2–2,5), в результате образуется комплексный катион, окрашенный в фиолетовый цвет:



Данный комплекс доминирует в кислой среде, поэтому в раствор необходимо дополнительно ввести определённое избыточное количество ионов водорода. При этом полученное значение концентрации H^+ может быть принято за её равновесное значение.

Определение концентрации окрашенного вещества в растворе может проводиться фотокolorиметрически по измерению значения оптической плотности раствора. Для этого необходимо предварительно построить градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации комплексного иона.

Оборудование и реактивы

1. Колбы мерные ёмкостью 50 мл.
2. Колбы конические ёмкостью 50 мл.
3. Фотоколориметр КФК-2 с набором кювет.
4. Вода дистиллированная.
5. HCl , 0,005 М раствор.
6. FeCl_3 , 10^{-3} М раствор в 0,005 М растворе HCl .
7. Салициловая кислота, 0,01 М раствор.

Порядок выполнения работы

1. Для построения градуировочного графика готовят смеси, содержащие одинаковое количество салициловой кислоты, взятой в большом избытке, и различное количество ионов Fe^{3+} . Для этого в мерные колбы объёмом 50 мл внести указанные в табл. 1 объёмы 0,01 М раствора салициловой кислоты, 10^{-3} М раствора FeCl_3 в 0,005 М растворе HCl и довести до метки 0,005 М раствором HCl .

Таблица 1. Приготовление растворов для градуировочного графика

Объем реагентов	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
$V(\text{FeCl}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$	2	4	6	8	10
$V(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, 0,01 \text{ М}), \text{ мл}$	10	10	10	10	10

2. Приготовленные растворы термостатируют при температуре окружающей среды в течение 10 мин.

3. Производят выбор ширины кюветы и длины волны светового потока для последующих измерений. Для этого измеряют значения оптической плотности раствора № 3 относительно дистиллированной воды при *всех* длинах волн и используя *все* кюветы из набора. Для дальнейшей работы выбирают такую ширину кюветы и длину волны, чтобы измеренное при них значение оптической плотности находилось в пределах 0,4–0,5. Если этому критерию удовлетворя-

ют несколько вариантов, выбирают из них один по указанию преподавателя.

4. Измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ширине кюветы и длине волны светового потока.

5. Готовят 10^{-3} М раствор салициловой кислоты в 0,0005 М растворе HCl. Для этого берут 5 мл 0,01 М раствора салициловой кислоты, помещают в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки 0,005 М раствором HCl.

6. В конических колбах объёмом 50 мл готовят ряд растворов, имеющих одинаковый порядок концентраций хлорида железа (III) и салициловой кислоты. Для этого вносят в колбы, указанные в таблице 2 объёмы 10^{-3} М растворов салициловой кислоты и FeCl_3 в 0,005 М растворе HCl.

Таблица 2. Приготовление растворов для изучения равновесия

Объём реагентов	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
$V(\text{FeCl}_3, 10^{-3} \text{ М}), \text{ мл}$	2	6	10	14	18
$V(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, 0,01 \text{ М}), \text{ мл}$	18	14	10	6	2

7. Приготовленные растворы термостатируют при температуре окружающей среды в течение 10 мин, периодически перемешивая.

8. Измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов относительно дистиллированной воды при выбранных ранее ширине кюветы и длине волны светового потока.

Обработка экспериментальных данных

1. Строят градуировочный график – зависимость оптической плотности растворов первой серии опытов от концентрации комплексного иона, которую принимают равной концентрации введён-

ного в раствор хлорида железа (III) с учётом разбавления. Полученные результаты заносят в таблицу 3.

Таблица 3. Построение градуировочного графика

Измеренные и вычисленные величины	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
$C([C_7H_4O_3Fe]^+)$, моль/л					
A					

2. Проводят аппроксимацию измеренной зависимости $A = f(C)$ по методу наименьших квадратов.

3. Используя полученное уравнение регрессии, определяют равновесные концентрации комплексного иона $[C_7H_4O_3Fe]^+$ во всех растворах второй серии опытов.

4. Рассчитывают равновесные концентрации остальных участников реакции. Расчёты ведут на основании закона эквивалентов и уравнений материального баланса.

Таблица 4. Построение градуировочного графика

Измеренные и вычисленные величины	Номер колбы				
	1	2	3	4	5
A					
$C([C_7H_4O_3Fe]^+)$, моль/л					
$C(H^+)$, моль/л					
$C(Fe^{3+})$, моль/л					
$C(C_7H_6O_3)$, моль/л					
K_c					

5. Рассчитывают по закону действия масс константу равновесия K_c для каждого опыта.

6. Результаты вычислений заносят в таблицу 4.

7. По уравнению изотермы химической реакции вычисляют величину стандартной энергии Гиббса исследуемой реакции при температуре проведения опыта.

Форма отчета

Отчет должен содержать название и цель работы, таблицу с экспериментальными данными, построенную градуировочную зависимость, результаты расчета равновесных концентраций и констант равновесия, выводы по проделанной работе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Сенченко. М.: Высшая школа, 2009. 527 с.
2. Основы физической химии: теория и задачи / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская и др. М.: Экзамен, 2005. 480 с.
3. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики / Н. В. Карякин. М.: Академия, 2003. 462 с.
4. Практикум по физической химии / под ред. Н. К. Воробьёва. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 368 с.
5. Химическая термодинамика: практикум / сост. Е. А. Колосова, Л. А. Онучак. – Самара: Издательство «Самарский университет», 2008. 48 с.
6. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. М.: Высшая школа, 1991. 527 с.
7. Еремин, В. В. Основы физической химии: учебное пособие в 2-х частях / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 320 с.
8. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: учебник для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.]. М.: Высшая школа, 2001. 512 с.
9. Полторак, О. М. Термодинамика в физической химии: учебник для хим. и хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1991. 319 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

*Онучак Людмила Артемовна
Колосова Елена Александровна
Кураева Юлия Геннадьевна
Фадеева Наталья Витальевна*

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
ТЕРМОДИНАМИКА**

Практикум

Редакционно-издательская обработка
издательства Самарского университета

Подписано в печать 05.12.2024. Формат 60х84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,25

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-27). Заказ № .

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.