

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 20.08.2020 10:18:38  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)  
Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе  
Локтионова  
« 21 » 08 2020 г.



### **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 1**

методические указания к выполнению лабораторных работ для студен-  
тов направлений 18.03.01 – Химическая технология и 04.03.01 - Химия

Курск 2020

УДК 541.1

Составитель С.Д. Пожидаева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент Г.В. Бурых

**Физическая химия. Часть 1:** методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направлений 18.03.01 – Химическая технология и 04.03.01 - Химия / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева. Курск, 2020. 35 с.: рис. 5, табл. 19.

Содержат методические указания к выполнению лабораторных работ.

Приведены содержание и объём лабораторных работ, методика их проведения, что помогает понять теоретические положения курса. В методические указания включены вопросы для повторения пройденного материала.

Методические указания соответствуют требованиям программы для студентов направлений 18.03.01 – Химическая технология и 04.03.01 – Химия.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *21.02.20*. Форма 60x84 1/16.  
Усл. печ.л. *1,7*. Уч.-изд.л. *1,6*. Тираж 30 экз. Заказ. *96*. Бесплатно  
Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр
Введение	4
Требования к отчету к лабораторным работам	4
Лабораторная работа №1. Инструктаж по технике безопасности и охране труда. Порядок обработки результатов эксперимента, оценки погрешности измерений	5
Лабораторная работа №2. Идентификация органических соединений методом рефрактометрии	7
Лабораторная работа № 3. Определение состава водно-органического раствора методом рефрактометрии	9
Контрольные вопросы по теме «Рефракция»	9
Лабораторная работа № 4. Спектры поглощения. Изучение и применение закона Ламберта-Бугера-Бера	10
Контрольные вопросы по теме «Спектрофотометрия»	12
Лабораторная работа № 5. Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей	13
Лабораторная работа № 6. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием	16
Лабораторная работа № 7. Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей	18
Контрольные вопросы по теме «Термохимия»	19
Лабораторная работа №8. Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с ограниченной растворимостью компонентов	19
Лабораторная работа №9. Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с неограниченной растворимостью компонентов	21
Лабораторная работа №10. Изучение химического равновесия в растворах при помощи метода распределения.	22
Лабораторная работа №11. Определение константы химического равновесия в растворах.	23
Лабораторная работа №12. Термический анализ легкоплавких веществ.	25
Контрольные вопросы по теме "Химическое равновесие", "Фазовые равновесия"	26
Лабораторная работа №13. Исследование свойств разбавлен-	29

ных растворов нелетучих веществ	
Лабораторная работа №14. Давление насыщенного пара летучей жидкости	33
Контрольные вопросы по теме "Растворы"	35

## **Введение**

В методических указаниях излагаются требования к подготовке и проведению лабораторных работ, написанию отчета в плане его построения и оформления. В методику включена теоретическая вводная часть, описание используемого в работе оборудования, принцип его работы, порядок выполнения эксперимента, методы обработки и анализа полученных результатов работы.

Работы предназначены для закрепления теоретических знаний по основным разделам физической химии, освоения методов физико-химического исследования, получения навыков математической обработки экспериментальных данных и объяснения выявленных закономерностей.

Представлены лабораторные работы по следующим разделам физической химии: спектроскопия, термохимия, фазовые равновесия.

### **Требования к отчету к лабораторным работам по физической химии**

Отчет должен содержать ответы на следующие пункты:

- ◆ Название и цель работы;
- ◆ используемые приборы и оборудование;
- ◆ используемую в работе посуду и принадлежности;
- ◆ описание объекта исследования;
- ◆ методика выполнения эксперимента с указанием конкретных действий;
- ◆ таблицы, графики, оформленные в соответствии с ГОСТ;
- ◆ полученные результаты с оценкой погрешности измерения;
- ◆ вывод.

## **Лабораторная работа №1**

## **Инструктаж по технике безопасности и охране труда. Порядок обработки результатов эксперимента, оценки погрешности измерений**

Цель работы: ознакомиться с инструктажем по технике безопасности и охране труда в лаборатории, приобретение умения определять искомые в методе величины на основе непосредственно измеренных в опыте величин и использования соответствующих уравнений и графиков, познакомиться с порядком обработки результатов.

### **Порядок выполнения работы**

1. Ознакомиться с инструктажем по технике безопасности и охране труда в лаборатории, программа проведения инструктажа по охране труда при работе в лаборатории.

2. Ответить на вопросы преподавателя по технике безопасности и охране труда в лаборатории.

3. После проведения инструктажа расписаться в журнале

4. Изучение правил построения таблиц, которые при оформлении лабораторных работ могут быть использованы для систематизации экспериментально полученных и расчетных величин и для установления характера зависимости между соответствующими параметрами:

4.1. Таблица должна состоять из строк и столбцов, расположенных в определенной последовательности: в первом столбце (или строке) записываются заданные величины, во втором и последующих экспериментально полученные, табличные и расчетные.

4.2. Каждый столбец (или строка) должен быть подписан с указанием величины и единиц измерения.

4.3. Если цифры, записанные в таблице, представлены как произведение двух величин, одна из которых число  $10^n$ , то этот общий множитель выносят в обозначение столбца, и если его записывают как произведение к буквенному обозначению величины, то знак в показателе степени изменяют на противоположный.

4.4 Цифры, соответствующие заданным данным в столбце, следует записывать либо в порядке возрастания величины, либо в порядке убывания.

4.5. При записи чисел в столбце следует каждый разряд цифр записывать один под другим: десятки под десятками, единицы под единицами, десятые доли под десятыми и т. д.

## 5. Изучение основного назначения графиков.

При обработке результатов измерений широко пользуются графиками, которые позволяют более наглядно, чем таблицы представить взаимные связи между изучаемыми величинами и осуществлять ряд вычислительных операций, в том числе интерполяцию, экстраполяцию, дифференцирование. Графики облегчают сравнение величин, позволяют обнаружить точки перегиба, максимума или минимума, наибольшие и наименьшие скорости изменения величин и другие особенности, которые недостаточно проявляются в таблицах. При помощи графиков не только можно установить характер зависимости между измеряемыми величинами, но и установить ее математическое выражение.

Примеры использования графиков: 1) определение свойств веществ (систем) на основе характера зависимости между исследуемыми величинами; 2) количественное определение содержания вещества в смеси на основе калибровочной кривой; 3) определение констант в уравнении; 5) графическое дифференцирование.

## 6. Изучение правил построения графиков.

6.1. При построении графиков необходимо провести оси координат, обозначить величины, откладываемые по осям, и единицы их измерения.

### 6.2. Правила выбора масштаба при построении графиков

1) Разделить оси координат на равные отрезки, каждый из которых обозначить в соответствии с выбранным масштабом. Длина отрезков и их значения по осям "X" и "Y" могут не совпадать.

2) Масштаб выбрать таким, чтобы легко можно было отложить данную величину или прочесть искомую с заданной точностью. Цена деления (например, 1 клеточка на миллиметровой бумаге) масштаба должна соответствовать точности откладываемой величины.

3) Цена деления по осям "X" и "Y" может не совпадать.

4) Масштаб должен быть таким, чтобы график занимал все поле между осями координат, а линия графика шла под углом 45°. Метод интерполяции в этом случае дает наибольшую точность.

5) Чтобы график занимал все поле чертежа, иногда величины следует откладывать не от "0".

6.3. Проведение линии графика по экспериментальным точкам:

1) Линия графика не должна быть ломаной (если это не имеет место из теоретических соображений).

2) При проведении линии не обязательно, чтобы все точки легли на нее. Линию следует провести так, чтобы число точек, которые на нее не легли, и расстояние их от кривой по одну сторону равнялись числу точек и расстоянию их от кривой по другую сторону.

3) Линию графика следует проводить тонкой, но хорошо видимой.

#### 6.4. Рекомендации к оформлению графика.

1) Все графики выполняются на миллиметровой бумаге размером в страницу листа лабораторного журнала.

2) Оси координат и линию графика рекомендуется проводить карандашом. Обозначения осей координат, масштабных отрезков и точек на поле графика - чернилами.

3) На листе, где выполнен график, должны быть указаны номер или тема работы и название графика.

4) При проведении графиков можно пользоваться правилом предварительного округления более точных данных: если некоторые данные имеют больше десятичных знаков или больше значащих цифр, чем другие, то их предварительно следует округлить, сохраняя лишь одну лишнюю цифру.

### **Лабораторная работа №2**

#### **Идентификация органических соединений методом рефрактометрии**

Цель работы: приобрести навыки работы на рефрактометре; измерив плотность и молярную рефракцию органического соединения, определить органическое соединение.

Оборудование: рефрактометр, аналитические весы, пикнометры на 5 мл с пробками, пипетки на 5 мл, стеклянная палочка.

#### *Порядок выполнения работы*

1. Изучить порядок выполнения эксперимента, ознакомиться с правилами работы на рефрактометре и аналитических весах. Получить допуск к работе и задание на выполнение эксперимента.

2. Определить показатель преломления жидких органических веществ на рефрактометре.

3. Определить плотность вещества с помощью пикнометра.

$$d = \frac{g_{\text{в-ва}} - g_0}{g_{\text{H}_2\text{O}} - g_0} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $g_{\text{в-ва}}$  - вес пикнометра с исследуемым веществом,  $g_0$  - вес пустого пикнометра.

4. Рассчитать молярную рефракцию вещества.

$$R_M = \Pi_{\text{эл}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где  $R_M$  - молярная рефракция, м<sup>3</sup>/кмоль,  $n$  - показатель преломления для лучей видимого света.

5. Определив рефракцию, плотность и показатель преломления вещества экспериментально, сравнить полученные значения с табличными, используя при этом визуальную информацию о состоянии вещества (цвет, запах) и познания в области органической химии. Сделать предварительные выводы о структуре вещества, выписывая из справочника вещества, близкие по значениям указанных параметров.

6. Вычислить по правилу аддитивности рефракцию веществ и определить его структуру окончательно.

7. Полученные результаты оформить в виде табл.1, 2, 3.

8. Привести рабочее место в порядок и приступить к оформлению отчета.

Таблица 1 - Результаты определения показателя преломления  $n$  и плотности

Показатель преломления, $n$		Результаты определение плотности раствора				
Результаты измерений	$n_{\text{ср}}$	$g_0$ , Г	$g_{\text{в-ва}}$ , Г	$g_{\text{H}_2\text{O}}$ , Г	$d_{\text{H}_2\text{O}}$ , Г/мл	$d_{\text{в-ва}}$ , Г/мл

Таблица 2 - Результаты предварительного определения структуры вещества (по справочным данным) с близкими значениями  $n$  и  $d_{\text{в-ва}}$

Вещество	Молекулярный вес вещества, М	Справочные значения		Расчетные значения		Относительная ошибка	
		$n$	$d_{\text{в-ва}}$	$n$	$d_{\text{в-ва}}$	$\Delta n$	$\Delta d_{\text{в-ва}}$

Таблица 3 - Определение рефракции вещества  $R_M$



Вещество	Значение $R_M$	
	по правилу аддитивности	по экспериментальным данным

### Лабораторная работа № 3

#### Определение состава водно-органического раствора методом рефрактометрии

Цель: научиться определять состав водно-органического раствора, используя рефрактометрический метод анализа.

Оборудование: рефрактометр, аналитические весы, пикнометры, пипетки, стеклянные палочки.

#### *Порядок выполнения работы*

1. Установить нуль-пункт рефрактометра по дистиллированной воде (см. работу № 1).
2. Определить показатель преломления водно-органического раствора неизвестной концентрации.
3. Определить показатель преломления стандартного раствора данного вещества и сравнить его со справочным значением.
4. Приготовить серию калибровочных растворов, путем разбавления заданных количеств стандартного раствора в мерных колбах вместимостью 25 мл.
5. Измерить показатель преломления приготовленных растворов на рефрактометре.
6. Построить градуировочный график в координатах: показатель преломления – концентрация вещества, т.е.  $n = f(C)$ .
7. Измерить показатель преломления контрольного раствора.
8. По градуировочному графику определить концентрацию контрольного раствора.
9. Привести рабочее место в порядок и приступить к оформлению отчета.

#### *Контрольные вопросы по теме «Рефракция»*

1. Поляризация и поляризуемость молекул. Назовите их составляющие.
2. Механизм возникновения электронной, атомной, ориентацион-

ной поляризации.

3. Формула Дебая для расчета поляризации. В каких единицах измеряется поляризация.
4. Зависимость поляризации от температуры. Поляризация каких веществ не зависит от температуры?
5. Как определяется поляризация под действием светового излучения?
6. Что такое рефракция молекул?
7. Как зависит рефракция от агрегатного состояния?
8. Покажите, что рефракция обладает свойством аддитивности. Как из свойств аддитивности определить молярную рефракцию вещества?
9. Удельная рефракция и ее связь с молярной рефракцией.
10. Методика определения плотности вещества по известной плотности другого вещества.
11. Порядок работы на рефрактометре.
12. Порядок работы при идентификации органических соединений.

#### **Лабораторная работа № 4**

##### **Спектры поглощения. Изучение и применение закона Ламберта-Бугера-Бера**

Цель: приобрести навыки работы на фотоколориметре, изучить спектры поглощения окрашенного раствора, освоить методику снятия спектров поглощения растворов в видимой части спектра, определить оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения, проверить применимость закона Ламберта-Бугера-Бера к окрашенному раствору, определить концентрацию раствора по калибровочному графику.

Оборудование: фотоколориметр, набор кювет, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл.

##### *Порядок выполнения работы.*

1. Изучить порядок выполнения эксперимента и тщательно ознакомиться с правилами работы на приборах.
2. Получить допуск к работе и задание на выполнение эксперимента.
3. При определении концентрации вещества в растворе необ-

ходимо соблюдать следующую последовательность в работе: 1) выбор поглотителя; 2) выбор кюветы; 3) построение градуировочной кривой для данного вещества; 4) измерение оптической плотности для исследуемого раствора и определение концентрации вещества в растворе.

4.1. Выбор поглотителя. Для двух растворов, отличающихся по концентрации на 10-15%, произвести измерения коэффициента пропускания для всех поглотителей (1-5), полученные результаты оформить в виде табл.4.

Таблица 4 - Результаты определения оптической плотности

Раствор	Длина волны, нм	Оптическая плотность раствора, $D$	Молярный коэффициент $k$

По результатам построить кривые поглощения и пропускания - графики зависимости  $k = f(\lambda)$  и  $D = f(\lambda)$ . Тот поглотитель, для которого разница в оптической плотности для этих двух концентраций имеет максимальное значение, нужно выбрать для работы с раствором.

4.2. При выборе длины кюветы нужно руководствоваться тем принципом, что минимальная погрешность определения концентрации будет при значении оптической плотности 0,4, поэтому при работе на приборе нужно работать вблизи указанного значения оптической плотности. Для определения длины кюветы требуется измерить оптическую плотность раствора одной определенной концентрации, применяя кюветы разной длины и используя выбранный в п.4.1. поглотитель. Полученные результаты внести в табл.5.

Таблица 5 - Результаты измерения оптической плотности при использовании кювет разной длины

Длина кюветы, мм	50	30	20	10	5	3
Объем, мл	20	14	9	5	2,3	1,4
Оптическая плотность, $D$						
Молярный коэффициент $k$						

Если полученное значение оптической плотности составляет 0,3 - 0,5, то данную кювету можно использовать для работы. Для интенсивно окрашенных растворов обычно пользуются кюветами с малой рабочей длиной (10 мм), для слабоокрашенных растворов рабо-

тайте с кюветами с большой длиной волны (50 мм).

4.3. Для построения калибровочной кривой требуется приготовить ряд растворов исследуемого вещества с известными концентрациями. Измерить оптическую плотность раствора при выбранной длине волны, отвечающей максимуму поглощения, и используя выбранную в п.4.2. кювету.

Построить график зависимости  $D = f(C)$ . Вычислить молярный коэффициент поглощения по результатам каждого измерения. Внести полученные значения в табл.6.

Таблица 6 - Исходные данные для построения калибровочной кривой

Концентрация раствора,	Оптическая плотность, $D$	Молярный коэффициент $k$

4.4. Для определения концентрации вещества в исследуемых растворах налить его в ту же кювету, для которой построена калибровочная кривая, включить тот же поглотитель и измерить значение оптической плотности. Затем по калибровочной кривой найти концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

5. Для проверки закона Бугера-Бера воспользоваться данными табл. 5,6 и зависимостями  $D = f(C)$  и  $D = f(l)$ . Проверить пропорциональность оптической плотности концентрации раствора и толщине пропускающего слоя. По графикам найти среднее значение молярного коэффициента поглощения (как тангенс угла наклона прямых).

На основе эксперимента сделать вывод о соблюдении или не соблюдении закона.

*Контрольные вопросы по теме «Спектрофотометрия».*

1. Методы измерения оптической плотности растворов.
2. Устройство и принцип работы прибора.
3. Порядок работы на приборе.
4. Законы поглощения света.
5. Закон Ламберта-Бугера-Бера. Причины отклонения от него.
6. Молекулярные спектры. Их характеристика и практическое значение.
7. Что является физической основой спектрального анализа?

8. Какие явления на молекулярном уровне определяют существование спектров поглощения веществ?
9. Какими способами можно производить определение концентрации раствора фотоколориметрическим методом? Какой из этих способов использовался в данной лабораторной работе?

### **Лабораторная работа № 5**

#### **Определение теплоты растворения хорошо растворимых солей**

Цель: определить теплоту растворения соли.

Оборудование: учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см<sup>3</sup>), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.

#### *Порядок выполнения работы.*

1. Изучить порядок выполнения эксперимента и тщательно ознакомиться с правилами работы на приборах.
2. Подключить термостат и термодатчик к контроллеру, включить перемешивание.
3. Определить постоянную калориметра. Для этого стакан с дистиллированной водой установить в калориметр и закрыть крышкой с укрепленным в ней датчиком температуры. В отверстие крышки вставить специальную пробирку, в которую предварительно насыпано навеску измельченной соли с известной теплотой растворения. Провести растворение соли. Графическим методом определить изменение температуры при растворении соли и рассчитать постоянную калориметра.
4. Определить изменение температуры при растворении неизвестной соли, проводя аналогичные измерения. Рассчитать интегральную теплоту растворения.

#### *Рекомендации по проведению расчетов.*

Для записи результатов, полученных при проведении операций, описанных в п.3-4 использовать табл. 7. По полученным экспериментальным данным строится график в координатах температура время. Получающийся график имеет вид, представленный на рисунке 1.

Таблица 7 - Результаты измерения температуры в калориметрических опытах

Период	Полученные результаты				
Предварительный	Время $\tau$ , с				
	$T$ , °C				
Главный	Время $\tau$ , с				
	$T$ , °C				
Заключительный	Время $\tau$ , с				
	$T$ , °C				

Время, относящееся к участку  $AB$ , называется «начальным периодом»,  $BC$  - «главным периодом»,  $CD$  - «конечным». Чтобы определить действительное изменение температуры  $\Delta T$ , проводят линии через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры начального и конечного периодов  $AB$  и  $CD$ .

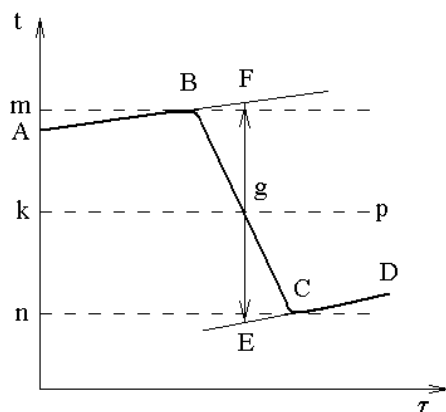


Рисунок 1 – График для определения действительного изменения температуры

За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода - точку, которая первой ложится на прямую  $CD$ . Точки  $B$  и  $C$  проектируют на ось ординат, находят середину отрезка  $mn$  и проводят линию  $kp$ . Через точку  $g$  проводят вертикаль.

Экстраполируют линейные участки  $AB$  и  $CD$  до пересечения с вертикалью в точках  $E$  и  $F$ . Отрезок  $EF$  соответствует изменению температуры  $\Delta T$  в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

Крутизна линии  $BC$  зависит от характера и условий протекания исследуемого теплового процесса. Крутизна линий  $AB$  и  $CD$  зависит от характера теплообмена с окружающей средой. Таким образом, по виду кривой  $ABCD$  можно судить о качестве проведенного опыта и учесть его недостатки при проведении следующих опытов. Точность определения изменения температуры за счет тепло-

вого процесса является основным фактором, определяющим точность конечного результата.

При проведении опыта давление в калориметрической системе остается постоянным и равным атмосферному давлению. Поэтому взаимодействие растворителя с растворяемым веществом при  $p = \text{const}$  сопровождается изменением энтальпии

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0)$$

где  $H$  - полная энтальпия образовавшегося раствора;  $H_1^0$  и  $H_2^0$  - энтальпии одного моля растворителя и растворяемого вещества в чистом состоянии;  $n_1$  и  $n_2$  - числа молей растворителя и растворенного вещества в растворе.

Расчет теплоты растворения проводят на основе уравнения теплового баланса

$$-\Delta H = \Delta T \sum m_i c_i,$$

где  $m_i$ ,  $c_i$  - масса и теплоемкость составных частей калориметра.

Теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы и незначительно отличаются от теплоемкости воды  $c_p = 4,18$  Дж/(г·К). Поэтому теплоемкость раствора с достаточной точностью можно принять равной теплоемкости воды.

Точно определить теплоемкость составных частей калориметра не представляется возможным. Поэтому, после преобразования уравнение теплового баланса запишется тогда:

$$\Delta H = [(m_1 + m_2)c + K] \Delta T.$$

где  $m_1$  и  $m_2$  - масса воды и соли, соответственно, г;  $c$  - теплоемкость образующегося раствора, Дж/(г·К)

Отсюда

$$K = -\frac{\Delta H}{\Delta T} - (m_1 + m_2)c,$$

где  $\Delta H = \Delta H_m n_2 \Delta H_m$  - интегральная теплота растворения соли, Дж/моль.

Определяют значение  $K$  по изменению температуры при растворении определенного количества соли с известной теплотой растворения.

В качестве соли с известной теплотой растворения можно использовать KCl или NH<sub>4</sub>Cl. Интегральные теплоты растворения солей даны в справочнике.

Зная постоянную калориметра легко рассчитать теплоту растворения неизвестной соли. Для этого определяют изменение температуры при растворении неизвестной соли и рассчитывают  $\Delta H$  по формуле (4), а также рассчитывают удельную теплоту растворения неизвестной соли  $q$  по формуле

$$q = \Delta H / m_2.$$

Значение удельной теплоты растворения соли можно использовать (наряду с другими данными) для определения соли.

### **Лабораторная работа № 6**

#### **Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием**

Цель: определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Оборудование: учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стеклянным стаканчиком (150 см<sup>3</sup>), термодатчиком и устройством для размещения навески соли в термостате.

#### *Порядок выполнения работы:*

1. Подключить термостат и термодатчик к контроллеру, включить перемешивание.
2. Определить постоянную калориметра (см. работу № 5).
3. Для определения теплоты нейтрализации в качестве калориметрической жидкости используют 0,15 М раствор NaOH. В стакан наливают 100 см<sup>3</sup> щелочи и устанавливают его в калориметр. Нейтрализацию проводят 5-ти молярным раствором соляной кислоты. В специальную пробирку наливают пипеткой 3 см<sup>3</sup> кислоты и устанавливают пипетку в крышке калориметра. Затем, в течение 7-10 минут, фиксируют температуру «предварительного периода».
4. Определяют теплоту нейтрализации и разведения (смешения)  $q$  приливая к большому объему щелочи небольшой объем кислоты.



5. Определяют теплоту разведения кислоты  $q_2$ , вливая раствор кислоты (в таком же объеме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как щелочь.

### *Рекомендации по проведению расчетов*

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты (55,9 кДж/моль при 298 К), что связано с тем, из ионов  $H^+$  кислоты и ионов  $OH^-$  основания образуются молекулы воды:



При определении тепловых эффектов реакций нейтрализации необходимо учитывать, что при сливании растворов кислоты и основания происходит изменение объемов, т. е. нужно учитывать еще две промежуточные теплоты разбавления.

В данной работе к большому объему щелочи прибавляется небольшой объем кислоты, поэтому объем щелочи мало изменится при вливании в нее кислоты, теплота разведения щелочи кислотой мала, и ею можно пренебречь. Теплота разведения кислоты щелочью в этом случае велика, и ее нужно учитывать при определении теплоты нейтрализации.

$$\text{Тогда } q_1 = q + q_2; \text{ и } q = q_1 - q_2,$$

где  $q$  - теплота нейтрализации;  $q_1$  - теплота нейтрализации и разведения;  $q_2$  - теплота разведения.

Изменение температуры  $\Delta T$ , как для процесса нейтрализации, так и для процесса разведения определяют графически.

Теплоту нейтрализации определяют по формуле

$$-q = (m_1c_1 + m_2c_2 + K)\Delta T_1 - (m_2c_2 + m_3c_3 + K)\Delta T_2$$

где  $m_1, c_1$  - масса (г) и теплоемкость щелочи (Дж/(г·К));  $m_2, c_2$  - масса (г) и теплоемкость кислоты (Дж/(г·К));  $m_3, c_3$  - масса (г) и теплоемкость воды (Дж/(г·К));  $\Delta t_1, \Delta t_2$  - разность температур при нейтрализации и разведении соответственно.

Если принять, что теплоемкости щелочи и кислоты приблизительно равны теплоемкости воды, то формула для расчета теплоты нейтрализации примет вид:

$$q = (m_1c_1 + m_2c + K)(\Delta T_1 - \Delta T_2)$$

Полученный тепловой эффект пересчитывают на 1 моль кислоты

$$\Delta H = \frac{q100}{Vc},$$

где  $V$  - объем кислоты,  $\text{см}^3$ ;  $c$  - концентрация кислоты, моль/  $\text{дм}^3$ .

Если опыт проводить при других концентрациях или объемах щелочи и кислоты, то полученный тепловой эффект необходимо пересчитать на то вещество, которое используется в меньшем количестве.

### Лабораторная работа № 7

#### Определение теплоты диссоциации слабых кислот и щелочей

Цель: определить теплоту диссоциации слабой кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) сильным основанием ( $\text{NaOH}$ ).

#### *Порядок выполнения работы*

1. Определяют постоянную калориметра (см. работу №5).
2. Определяют теплоту смешения раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  раствором  $\text{NaOH}$  - ( $Q_1$ ). Для этого, в стакан наливают  $100 \text{ см}^3$  0,15 молярного раствора щелочи и устанавливают его в калориметр. Нейтрализацию проводят 5 молярным раствором уксусной кислоты. В специальную пробирку наливают пипеткой  $3 \text{ см}^3$  кислоты и устанавливают пипетку в крышке калориметра. Нейтрализацию щелочи кислотой проводят также как в работе № 3. Графическим методом определяют  $\Delta T$ .
3. Определяют теплоту образования воды (нейтрализации сильной кислоты ( $\text{HCl}$ ) сильным основанием ( $\text{NaOH}$ )) - ( $Q_2$ ) из опыта (см. работу № 3) или из табличных данных.
4. Определяют теплоту разведения  $\text{CH}_3\text{COOH}$  щелочью - ( $Q_3$ ). Для этого вливают раствор кислоты (в таком же объеме, как при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как щелочь. Графическим методом определяют  $\Delta T$  и рассчитывают теплоту разведения.

$$\text{Тогда } Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_{\text{дисс}} \text{ и } Q_{\text{дисс}} = Q_1 - Q_2 - Q_3$$

Теплотой разведения щелочи кислотой можно пренебречь, так как объем щелочи значительно больше объема кислоты.

Контрольные вопросы по теме «Термохимия»:

1. Сформулируйте основные понятия: гомогенная, гетерогенная, однородная, неоднородная, изолированная, закрытая, открытая системы; термодинамический параметр; термодинамический процесс; функция состояния; круговой процесс; изотермический, изобарный, изохорный, адиабатный, обратимый, необратимый процессы; внутренняя энергия; энтальпия; тепловой эффект реакции.

2. Понятие теплоемкости: средней, истинной, изохорной, изобарной, мольной, атомной. Взаимосвязь различных видов теплоемкостей.

3. Основные законы термохимии.

4. Зависимость теплоемкости от температуры, агрегатного состояния и концентрации вещества в растворе.

5. Опишите конструкцию простейшего калориметра. Понятие тепловой постоянной калориметра.

6. Изложите методику определения изменения температуры.

7. Методика определения постоянной калориметра по  $KCl$ .

8. Последовательность работы при определении теплоты нейтрализации.

9. Какие параметры характеризуют стандартное состояние вещества?

10. Какие тепловые эффекты сопровождают процесс растворения соли.

11. Понятие реакции нейтрализации и теплоты нейтрализации. Какой процесс сопровождает реакцию нейтрализации? Как при этом определяется суммарный тепловой эффект реакции?

12. Написать выражение энтальпии для широкого интервала температур с учетом фазовых переходов.

13. Теплоты образования и сгорания веществ. Как записывается тепловой эффект через теплоты образования и сгорания?

### **Лабораторная работа №8**

#### **Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с ограниченной растворимостью компонентов**

Цель: ознакомиться с явлениями частичной растворимости жидкостей друг в друге, правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной рас-

творимостью, с явлениями порога растворимости при расслоении жидкой смеси, получить кривые расслоения (растворимости) жидкостей.

### *Порядок выполнения работы*

1. Ознакомиться с правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью. И получить задание на эксперимент.

2. В 8 колбочек с притертыми пробками отмерить пипетками две растворимые друг в друге жидкости *A* и *C*. Для изучения ограниченной растворимости можно использовать: *C* - четыреххлористый водород, орто-, мета- и пара-ксилолы, толуол; *A*- уксусная кислота, ацетон, метиловый и этиловый спирты. Общий объем смеси составляет 5 мл. Каждую жидкость отбирать своей пипеткой. Получить смеси составов, представленных в табл.8.

Таблица 8. Состав двухкомпонентных смесей

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент <i>C</i> , объем. %	30	45	60	70	80	85	90	95
Компонент <i>A</i> , объем. %	70	55	40	30	20	15	10	5

3. Каждую смесь титровать водой (жидкость *B*) из микробюретки до появления исчезающей мути. Фиксировать количество воды, пошедшей на титрование. Для смесей, находящихся в первых колбах достаточно 1-2 капель воды. После каждой прилитой капли колбу закрыть пробкой, тщательно встряхнуть, наблюдая за появлением мути. Если муть, исчезающая при стоянии, вновь появляется при повторном встряхивании, значит титрование закончено. Полученные результаты представить в форме табл. 9.

Таблица 9. Результаты определения состава трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью компонентов

№ п/п	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i> + <i>B</i> + <i>C</i>	Содержание трех жидкостей в момент появления мути объем, %		
	мл	мл	мл		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1							
...							
8							

4. На основании данных таблицы построить кривую расслаивания (растворимости) в треугольной диаграмме. Для нанесения точек на график следует каждую точку, соответствующую линии

$AC$  соединить с вершиной треугольника - точкой  $B$ . На этих линиях отметить данные содержания вещества  $B$  в процентах. Соединив точки на графике, получить кривую линию, ограничивающую гетерогенную область от гомогенной. Благодаря различной растворимости  $A$ ,  $B$ , и  $C$ , кривая может быть несимметричной и критическая точка не всегда будет совпадать с максимумом на кривой.

### Лабораторная работа №9

#### Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе с неограниченной растворимостью компонентов

Цель: ознакомиться с явлениями полной растворимости жидкостей, правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью.

#### Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с правилами графического представления состава трехкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью.

2. Получить задание на эксперимент и рассчитать точки треугольника, представленные на рис.2, результаты занести в табл.10.

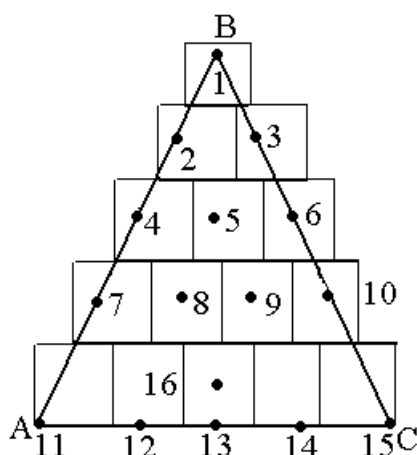


Рис.2. Точки треугольника для расчета концентраций трехкомпонентного раствора

Таблица 10 - Расчет исходных точек для по изучения неограниченной растворимости

№	Объемный %			Объем, мл		
	$A$	$B$	$C$	$A$	$B$	$C$
1						
...						
16						

3. Определить концентрацию всех компонентов заданной системы, учитывая, что она одинакова для всех красителей.

4. Приготовить по 60 мл растворов красителей заданной трехкомпонентной системы с установленными в п.3 концентрациями.

5. Приготовить серию растворов, соответствующих точкам треугольника п.3 (рис.2, табл.10) объемом по 10 мл и визуально определить цвет контрольного раствора на соответствие определенной точке треугольника.

6. Рассчитать концентрацию компонентов заданной системы в контрольном растворе.

### Лабораторная работа №10

#### Изучение химического равновесия в растворах при помощи метода распределения

Цель: ознакомиться с методом определения коэффициента распределения.

##### *Порядок выполнения работы*

1. Приготовить 4 смеси разного состава 0,05 н. раствора йода в жидкой фазе, состоящей из органического растворителя и воды (табл. 11). Растворителями могут быть (бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод).

Таблица 11 Исходные составы для определения коэффициента распределения

№	Объем, мл		
	0,05 н. раствора [J <sub>2</sub> ] в органическом растворителе	растворителя	воды
1	6	6	50
2	8	4	50
3	10	2	50
4	12	0	50

2. Полученные смеси установить на аппарат для встряхивания на 30 мин.

3. Перенести смеси в делительные воронки для полного расслаивания. Когда в процессе расслаивания смеси станут прозрачными (15-20 мин), их разделяют.

4. Определить содержание йода в водном и органическом слоях. Повторить каждое титрование трижды. Определяют средний объем титранта в водной и органических фазах. Полученные результаты заносят в табл.12.

Таблица 12. Исходные составы для определения коэффициента распределения

№	Водный слой		Органический слой		$\lg[J_2]_1$	$\lg[J_2]_2$	$K = \frac{([J_2]_2)^n}{[J_2]_1}$
	$V_T$ , мл	$[J_2]_1$ , г-экв/л	$V_T$ , мл	$[J_2]_2$ , г-экв/л			
1							
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1\ cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2\ cp=}$			$K_{I=}$
2							
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1\ cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2\ cp=}$			$K_{I=}$
3							
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1\ cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2\ cp=}$			$K_{I=}$
4							
	$V_{cp=}$	$[J_2]_{1\ cp=}$	$V_{cp=}$	$[J_2]_{2\ cp=}$			$K_{I=}$

5. По полученным значениям  $[J_2]_1$  и  $[J_2]_2$  определить  $\lg[J_2]_1$  и  $\lg[J_2]_2$ . Полученные данные занести в табл. 12.

6. Построить график  $\lg[J_2]_1 = f(\lg[J_2]_2)$  и по тангенсу угла наклона определить величину  $n$ ,  $K$ .

7. Сравнить величину  $K$ , полученную из графика, с величиной  $K_{cp}$ , посчитанной в табл.12.

### Лабораторная работа №11

#### Определение константы химического равновесия в растворах

Цель: рассчитать константу химического равновесия в растворе при помощи метода распределения.

##### Порядок выполнения работы

1. Приготовить 4 смеси разного состава 0,05 н. раствора йода в жидкой фазе, состоящей из органического растворителя и раствора йодида или бромида калия (табл. 13). Растворителями могут быть (бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод).

Таблица 13 Исходные составы для определения константы равновесия

№	Объем, мл		
	0,05 н. раствора [J <sub>2</sub> ] в органическом растворителе	растворителя	0,05 н. раствора KJ или KBr
1	6	6	50
2	8	4	50
3	10	2	50
4	12	0	50

2. Проводят практически и расчетные операции, аналогичные лабораторной работе №10. Полученные данные заносят в табл.14.

Таблица 14. Исходные составы для определения константы равновесия

№	Водный слой		Органический слой		[J <sub>2</sub> ]	[BrJ <sup>-</sup> ]	[Br <sup>-</sup> ]	K <sub>равн</sub>
	V <sub>T</sub> , мл	[J <sub>2</sub> ] <sub>1</sub> , Г-ЭКВ/Л	V <sub>T</sub> , мл	[J <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , Г-ЭКВ/Л				
1								
	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>1 ср=</sub>	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>2 ср=</sub>				K <sub>I=</sub>
2								
	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>1 ср=</sub>	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>2 ср=</sub>				K <sub>I=</sub>
3								
	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>1 ср=</sub>	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>2 ср=</sub>				K <sub>I=</sub>
4								
	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>1 ср=</sub>	V <sub>ср=</sub>	[J <sub>2</sub> ] <sub>2 ср=</sub>				K <sub>I=</sub>

3. В случае использования водного раствора KBr:

$$[J_2]_{\text{св}} = \frac{[J_2]_2}{K} \quad (K - \text{константа распределения})$$

$$[\text{BrJ}^-] = [J_2]_1 - [J_2]_{\text{св}} \quad [\text{Br}^-] = [\text{KBr}]_1 - [\text{BrJ}^-]$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{BrJ}_2^-]}{[J_2][\text{Br}^-]}$$

Аналогично поступить при замене KBr на KJ. Соответствующие определения провести для четырех исходных смесей, в каждом случае рассчитать константу равновесия, после чего рассчитать среднее значение константы.



## Лабораторная работа №12

### Термический анализ легкоплавких веществ.

Цель: ознакомиться с методом термического анализа и построить диаграмму плавкости двойной системы, компоненты которой практически нерастворимы друг в друге в твердом состоянии.

#### *Порядок выполнения работы*

1. В несколько пробирок насыпать чистые вещества и их смеси. Объекты исследования, число и состав смеси указывается преподавателем.

2. Пробирки закрыть пробками, в отверстия которых вставлены термометры и мешалка и помещаются в глицериновую баню, нагретую до определенной температуры, до расплавления системы.

3. Пробирку с расплавом перенести в суховоздушный термостат и проводить измерения охлаждения системы, записывая температуру через каждые 15-30 с (табл.15).

Таблица 15. Результаты измерения

Время от начала, мин	Температура, °С							
	1	2	3	4	5	6	7	8

Для чистых веществ наблюдения прекратить после температурной остановки, для смесей после отвердевания эвтектики. Результаты измерений занести в табл.16

4. Построить кривые охлаждения, по которым определить температуру начала кристаллизации, эвтектическую температуру, длительность эвтектической остановки. Полученные данные представить в виде табл.16.

Таблица 16. Данные для построения диаграмм плавкости

№	Состав смеси		Температура начала кристаллизации, °С	Отверждение эвтектики	
	вес.%	мол. %		Т, °С	продолжительность эвтектической остановки
1					
2					
...					
8					

5. Построить диаграмму плавкости системы.

Контрольные вопросы по теме "Химическое равновесие",  
"Фазовые равновесия"

1. Термодинамический вывод закона действующих масс для идеальных газов. Значение закона.

2. Законы, определяющие соотношение исходных реагентов и продуктов реакции для реальных систем.

3. Зависимость химического равновесия от температуры и давления. Принцип смещения равновесия.

4. Взаимосвязь веществ химической реакции в неравновесном состоянии при определенных условиях: постоянстве температуры, давления, объема.

5. Каковы термодинамические и молекулярно-кинетические признаки равновесного состояния?

6. Через какие величины можно выразить константу химического равновесия? Какая зависимость существует между константами равновесия, выраженными различными способами?

7. От чего зависит  $K_p$  и  $K_c$  реакций?

8. Как, исходя из принципа Ле Шателье – Брауна, предвидеть влияние температуры на константу равновесия?

9. Как можно сместить равновесие при постоянной температуре? Каково влияние давления, содержания инертного газа и концентрации исходных продуктов и продуктов реакции на равновесный выход?

10. Как рассчитать тепловой эффект реакции, зная  $K_p$  или  $K_c$  равновесия при разных температурах?

11. В каких координатах зависимость константы равновесия от температуры выражается прямой линией? Какой наклон эта прямая имеет в случае экзо- и эндотермической реакции?

12. По каким признакам можно судить о достижении равновесия?

13. В чем заключается физико-химический метод анализа? На чем основан термический анализ?

14. Что называют фазой, компонентом, степенью свободы? Классификация систем по этим признакам.

15. Как рассчитать число степеней свободы системы? Что означает, если система имеет число степеней свободы, равное 0-3?

16. Что такое конноды и изоплеты? Как их можно построить?
17. Как изображается состав трехкомпонентной системы по методу Гиббса и по методу Розебума? Чему соответствуют вершины, ребра и точки внутри треугольника?
18. Как изображается температура в тройных системах? Изображение области расслаивания в пространственных диаграммах.
19. Что такое правило рычага и как оно применимо для двухкомпонентной и трехкомпонентной систем?
20. Сформулируйте правило Тарасенкова.
21. Какой вид имеют диаграммы состояния с ограниченной взаимной растворимостью: одной пары, двух и трех пар компонентов?
22. Объясните, почему при увеличении температуры в смеси анилин-вода наблюдается увеличение взаимной растворимости? Как называется температура, при которой наступает полная взаимная растворимость?
23. Какие возможны типы бинарных жидких растворов с ограниченной растворимостью? Объясните их существование.
24. Сколькими степенями свободы обладают системы, если точка заданного состава находится вне кривой расслоения, на кривой и в критической точке?
25. В чем состоит правило прямой линии Алексева и его практическое значение?
26. Как отражается количественное соотношение компонентов, образующих раствор с ограниченной взаимной растворимостью, на составе равновесных слоев (при неизменной температуре)?
27. Зависимость состояния однокомпонентной системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий на примере воды.
28. Зависимость состояния однокомпонентной системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий на примере серы. Моно- и энантиотропные превращения в системе.
29. Термодинамические условия фазовых равновесий. Какова возможность варьирования параметрами, влияющими на систему в условиях ее равновесия?
30. Равновесные соотношения при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процесса плавления твердых

тел.

31. Равновесные соотношения при фазовых переходах. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для процессов испарения жидкостей и сублимации твердых тел.

32. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ? Почему у воды и некоторых других веществ эта зависимость иная?

33. Как и почему изменяется теплота испарения от температуры? Какого значения она достигает при критической температуре?

34. Почему мольный (удельный) объем насыщенного пара уменьшается, а объем жидкости увеличивается с ростом температуры при постоянном давлении и когда их значения становятся равными?

35. В каких координатах зависимость между давлением насыщенного пара и температурой выражается на диаграмме прямой линией, и как при этих условиях определяется среднее значение теплоты испарения (возгонки)?

36. Как по зависимости  $P = f(T)$  определить при заданной температуре теплоту испарения?

37. Как влияет атмосферное давление на температуру кипения?

38. В чем смысл правила Трутона? Как, учитывая нормальную температуру кипения, дать приближенно зависимость давления пара от температуры в координатах  $\lg P - 1/T$ ?

39. Какова связь между теплотой возгонки, испарения и плавления в тройной точке?

40. Чем обуславливаются различные углы, которые образуются между касательной и осью абсцисс  $T$ , проведенной в тройной точке к кривой возгонки?

41. Сравнить теплоты испарения воды и бензола при их критических температурах (соответственно 374 и 288 °С).

42. От чего зависит продолжительность эвтектической остановки?

43. Характеристика свойств неизоморфной двухкомпонентной системы на основе фазовой диаграммы с простой твердой эвтектикой.

44. Что представляют собой кривые охлаждения расплавов

различных составов, чистых компонентов и эвтектической смеси? Как по кривым охлаждения построить диаграмму состояния системы?

45. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, где компоненты неограниченно растворимы друг в друге в твердом и жидком состоянии. Типы твердых растворов.

46. Как отражают диаграммы состояния химические реакции между составляющими неизоморфной двухкомпонентной смеси? Характеристика свойств системы с конгруэнтно плавящимся химическим соединением.

47. Как отражают диаграммы состояния химические реакции между составляющими неизоморфной двухкомпонентной смеси? Характеристика свойств системы с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением.

48. Как определить положение критической точки?

49. Изображение состава тройных сопряженных растворов.

50. Какому из законов, относящихся к газам, закон распределения аналогичен?

51. Чем объясняются отклонения от закона распределения?

52. Применение закона распределения. Какая экстракция более эффективна, дробная или однократная?

53. Чему соответствуют вершины, ребра и точки внутри треугольника?

54. Что такое конноды? Как их можно построить?

55. Как изображается состав трехкомпонентной смеси по методу Гиббса и Розебома?

56. Системы с ограниченной взаимной растворимостью.

### **Лабораторная работа №13**

#### **Исследование свойств разбавленных растворов нелетучих веществ**

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ:** криоскопическим методом исследования разбавленных растворов нелетучих веществ определить точки замерзания растворителя и раствора, и необходимые параметры.

#### *Порядок выполнения работы*

1. Подготовить прибор Бекмана (рис.3) к работе. Для этого проверяют сухость и чистоту пробирки 1, заполняют криостат охлаждающей смесью (снег с солью).

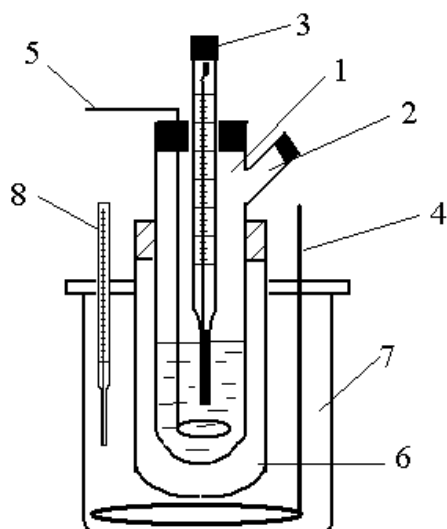


Рис. 3 – Прибор Бекмана.

- 1 - пробирка для растворителя;  
 2 – отвод для ввода электролита;  
 3 – термометр Бекмана;  
 4,5 - мешалки;  
 6 – воздушная рубашка;  
 7 – криостат;  
 8 - термометр

2. Мерной пипеткой в пробирку 1 вводят заданный преподавателем объем дистиллированной воды (или другого растворителя) (табл.17).

Таблица 17 – Таблица экспериментальных данных

№	Характеристика раствора	Показатель
1	растворитель	
2	молекулярная масса растворителя	
3	объем растворителя	
4	плотность растворителя	
5	растворенное вещество	
6	молекулярная масса растворенного вещества	
7	масса растворенного вещества	
8	концентрация исследуемого раствора	
9	точка замерзания растворителя	$T_1=$
		$T_2=$
		$T_3=$
10	средняя температура замерзания растворителя	$T_{cp}=$
11	точка замерзания раствора	$T'_1=$
		$T'_2=$
		$T'_3=$
12	средняя температура замерзания раствора	$T'_{cp}=$
13	понижение температуры замерзания	$\Delta T$
14	изотонический коэффициент	$i$
15	степень диссоциации	$\alpha$
16	коэффициент активности	$\gamma$
17	активность растворенного вещества	$a$
18	осмотический коэффициент	$q$

3. Охлаждают растворитель 10-15 минут при постоянном перемешивании.

4. Помещают термометр Бекмана в пробирку 1, предварительно быстро вытерев его фильтровальной бумагой и наблюдают за понижением температуры. После переохлаждения растворителя на  $0,5-1^\circ$ , начинается кристаллизация. Кристаллизация сопровождается выделением тепла, поэтому уровень ртути начинает подниматься. В этот момент перемешивание превратить. Температура поднимется до истинной температуры кристаллизации и в течение всего процесса кристаллизации останется постоянной. Эту точку и внести как температуру кристаллизации.

5. Пробирку вместе с термометром и мешалкой вынимают из прибора и нагревают рукой, чтобы расплавить растворитель. Необходимо следить за ртутью в капилляре, чтобы не разрушить настройку термометра Бекмана. После полного расплавления кристаллов операцию с кристаллизацией повторить. Опыт повторяют пока последние показания не будут отличаться не более, чем на  $0,01^\circ$ .

6. Взвесить, указанное по заданию преподавателя, вещество (табл. 17) и растворить его в растворителе. Повторить операции по определению температуры замерзания раствора.

7. Для растворов неэлектролитов определить криоскопическую константу, используя следующие выражения

$$K_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{зам}}^2}{1000\Delta H_{\text{пл}}}$$

$$M_2 = \frac{1000iK_{\text{кр}}m_2}{\Delta T_{\text{зам}}m_1}$$

Полученные результаты в табл.17.

8. Для растворов электролитов определить молекулярную массу растворенного вещества, коэффициент активности, активность и осмотический коэффициент ( $K_{\text{кр}}$  известна), изотонический коэффициент и степень диссоциации), используя выражения для неэлектролитов

$$\ln \gamma = -2j, \text{ где } j = 1 - \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_{\text{кр}} \cdot m}$$

и для бинарных электролитов

$$\ln \gamma = -3j, \text{ где } j = 1 - \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{2K_{\text{кр}} \cdot m}.$$

Расчёт активности и осмотического коэффициента вести по формулам

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \text{ и } q = \frac{i}{n}$$

9. Полученные результаты внести в табл.17.

10. Оценить погрешность измерений, используя данные, приведенные в табл. 18.

Таблица 18 – Данные для оценки погрешности измерений

Растворитель	$T_{\text{зам}}, ^\circ\text{K}$	$K_{\text{кр}}, ^\circ\text{K}$	Растворитель	$T_{\text{зам}}, ^\circ\text{K}$	$K_{\text{кр}}, ^\circ\text{K}$
вода	273,2	1,86	фенол	313,2	7,80
бензол	278,7	5,10	камфора	451,2	49,0
нитробензол	278,9	6,90			

#### Устройство и подготовка термометра Бекмана к работе

Метастатический термометр Бекмана (рис. 4) позволяет определять разность температур в интервале от  $-30^\circ$  до  $+100^\circ \text{C}$  с точностью до  $0,002^\circ$ .

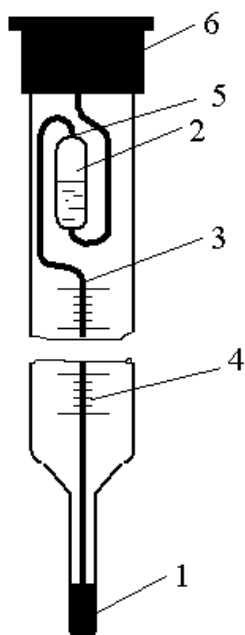


Рис.4 – Устройство термометра Бекмана.

- 1 – нижний резервуар;
- 2 – верхний резервуар;
- 3 – капилляр;
- 4 – шкала;
- 5- место соединения капилляра с верхним резервуаром;
- 6 – головка термометра

Термометр имеет два резервуара для ртути, изменяя количество ртути в нижнем (1) резервуаре, можно менять интервал измерения: чем больше ртути в нижнем резервуаре, тем более низкие температуры фиксируются термометром Бекмана. И наоборот, чем больше ртути в верхнем резервуаре, тем более высокие температуры фиксируются термометром.



Для подготовки термометра к работе его ставят вертикально нижним резервуаром вверх – ртуть в резервуаре 2 (за счет легкого встряхивания) находится в нижнем положении. Нагревая резервуар 1 рукой (теплой водой), заполняют ртутью капилляр и соединяют нижний и верхние резервуары. Осторожно, чтобы не разорвать ртуть, располагают термометр горизонтально и постепенно охлаждают нижний резервуар (вначале убрав руку, затем поместив в водопроводную воду, затем в снег). Используя свойство неразрывности струи жидкости, переводят часть ртути из верхнего резервуара в нижний. В случае разрыва струи, ее ликвидируют, нагревая нижний резервуар водой.

Выдержав термометр 5 мин в тающем снеге, его вынимают, держа правой рукой за среднюю часть, и коротким ударом термометра по ладони левой руки, разрывают столбик ртути в месте соединения капилляра с верхним резервуаром.

Прикасаясь рукой к нижнему резервуару, образуют капельку ртути в верхней части верхнего резервуара, стряхивают ее и вновь помещают термометр в тающий снег (операцию выполнять быстро, чтобы термометр не нагрелся окружающим воздухом). Такую операцию повторить несколько раз, пока столбик ртути, при погружении термометра в тающий снег, не остановится в интервале  $2-4^{\circ}$ . Термометр закрепляют вертикально в зажиме штатива, при этом нижний резервуар должен находиться в тающем снеге.

## **Лабораторная работа №14**

### **Давление насыщенного пара летучей жидкости**

Цель: получить зависимость давления пара от температуры и графически вычислить теплоту испарения жидкости.

#### *Порядок выполнения работы*

1. Подготовить установку (рис.5) к работе. Для этого в колбу для нагревания наливают исследуемую жидкость в количестве  $50 \text{ см}^3$ . Туда же для устранения местных перегревов для облегчения образования паровой фазы помещается несколько кусочков неглазурованного фарфора или стеклянных капилляров. Помещают термометр и соединяют с обратным холодильником. Система проверяется на герметичность.

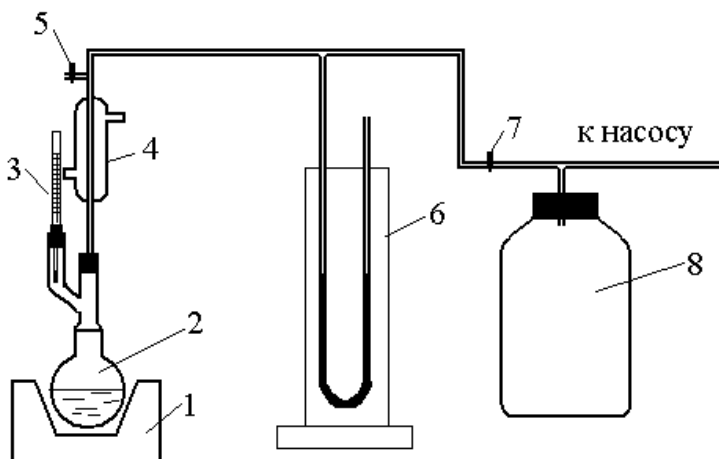


Рис. 5 Схема установки  
 1 – колбонагреватель;  
 2 – колба;  
 3 – термометр;  
 4 – обратный холодильник;  
 5,7 - краны выхода в атмосферу;  
 6 – вертикальный манометр  
 8 - емкость для защиты вакуумного насоса

Давление паров отсчитывается по вакуумметру 6, который соединен с колбой 2 и с насосом с помощью тройника 5. Для начала каждого измерения кран 5 ставится в положение, при котором колба 2 соединяется с насосом. Затем из системы откачивается воздух насосом до тех пор, пока жидкость в колбе 2 не начнет интенсивно кипеть. При этом регулирование вакуума производится частичным открыванием или закрыванием крана 7. После того как жидкость в колбе 2 закипит, кран 5 ставят в положение, исключая связь колбы 2 и насоса. Спустя 2 минуты после закрытия крана 5 отмечают показания термометра и записывают показания давления. Первое измерение проводят при комнатной температуре или указанной преподавателем, а затем повышают каждый раз температуру на 4-6 °С с помощью термостата.

2. Постепенно повышая температуру, делают 8-10 измерений давления паров жидкости. После каждого измерения давления пара для прекращения кипения в прибор постепенно впускается воздух, открывая кран 5. Результаты вносят в табл. 19.

Таблица 19 - Результаты выполненных измерений и вычислений

№	Температура			Давление насыщенного пара $P$ , мм вод.ст	$\ln p$
	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$1/T$		

3. На основании полученных данных построить графики зависимости давления паров исследуемой жидкости от температуры в координатах  $P_{\text{пар}} = f(T)$  и  $\ln P = 1/T$ .

4. Исходя из эмпирического уравнения прямой

$$\ln p = - \Delta H_{\text{исп}} / RT + \ln c,$$

определить теплоту испарения жидкости графическим методом (по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\ln P = f(1/T)$ ) по формуле  $\Delta H_{\text{исп}} = R \operatorname{tg} \alpha$  и константу неопределенного интегрирования  $\ln c$ .

5. Рассчитать теплоты испарения для трех интервалов температуры по уравнению Клаузиуса-Клапейрона.

6. Определить температуру кипения жидкости при атмосферном давлении по графику зависимости  $P_{\text{пар}} = f(T)$ .

7. Найти из литературных источников величину теплоты испарения исследуемой жидкости и сравнить ее с экспериментальной. Определить относительную ошибку определения.

#### Контрольные вопросы по теме "Растворы"

1. Сформулируйте понятия: раствор, молярная доля растворенного вещества, моляльность раствора

2. Объясните понятие и физический смысл изотонического коэффициента.

3. Соотношение между степенью диссоциации и изотоническим коэффициентом.

4. Объясните понятие и физический смысл осмотического коэффициента.

5. Сформулируйте и запишите математически эбуллиоскопический и криоскопический законы Рауля для неэлектролитов и электролитов?

6. Объясните причины повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания.

7. Устройство и подготовка к работе термометра Бекмана.

8. Порядок проведения криоскопических измерений.

9. Сформулируйте задачи, которые можно решить криоскопическими измерениями.