



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

РАСТВОРЫ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Методические указания
к лабораторной работе № 9

Самара
Самарский государственный технический университет
2019

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 544.352.2

Растворы. Коллигативные свойства разбавленных растворов: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2019. - 16 с.: ил.

Рассмотрены коллигативные свойства разбавленных растворов и экспериментальное определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим методом.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физическую химию в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02, 22.03.01, 22.03.02 и специалитета по направлениям 020100 и 240300.

УДК 544.352.2

Составители: д-р хим. наук Ю.В. Рублинецкая,
канд. хим. наук Н.А. Расщепкина,
канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
канд. хим. наук Е.О. Ильиных.

Рецензент д-р хим. наук Гаркушин И.К.
(Самарский государственный технический университет)

© Рублинецкая Ю.В., Расщепкина Н.А.,
Стифатов Б.М., Ильиных Е.О.,
составление 2019
© Самарский государственный
технический университет, 2019

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Раствором называют термодинамически устойчивую гомогенную систему переменного состава, образованную из двух и более компонентов. Раствор – менее упорядоченная система, чем растворитель и растворенное вещество по отдельности. Поэтому растворение сопровождается значительным увеличением энтропии, процесс растворения становится самопроизвольным ($\Delta G < 0$). В связи с этим чистые вещества в природе почти не встречаются, а в технике, производстве и науке в основном используются растворы веществ.

Изменение энергии Гиббса в процессе растворения n_i числа молей будет следующим:

$$dG = \mu_i^p dn_i - \mu_i^k dn_i \leq 0,$$

где μ_i^k и μ_i^p – химические потенциалы растворяемого компонента вне раствора и в растворе.

Растворение возможно при выполнении условия $\mu_i^k > \mu_i^p$. После образования раствора и достижения равновесного состояния $\mu_i^k = \mu_i^p$.

Моменту равновесия отвечает равномерное распределение частиц (атомов, молекул, ионов и др.) растворенного вещества между частицами растворителя и окончание взаимодействия между ними.

Наибольшее распространение имеют жидкие (водные) растворы. В случае растворов «жидкость – газ» и «жидкость – твердое тело» растворителем считается жидкость. В случае растворов «жидкость – жидкость» растворителем является тот компонент, который в избытке.

Различают растворы *неэлектролитов*, *электролитов* и *высокомолекулярных соединений* (ВМС). Электролиты – это вещества, которые при растворении распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные частицы вещества, называемые *ионами*. ВМС имеют очень большие размеры молекул. Растворы ВМС изучают в *коллоидной химии*. Для *коллоидных растворов* характерны частицы растворенного вещества с размером порядка 10^{-7} - 10^{-4} м. Для получения таких размеров частиц растворенное вещество должно быть измельчено (*диспергировано*) до, как говорят, коллоидной степени дисперсности.

В физической химии изучают *истинные растворы* с размером частиц, соответствующим размеру ионов и молекул неорганических веществ $< 10^{-9}$ м (с молекулярной степенью дисперсности). Рассмотрим ряд свойств истинных растворов [2].

Содержание растворенного компонента в растворе оценивается *концентрацией*, которая показывает число частиц, их массу или коли-

чество растворенного вещества, содержащееся (сосредоточенное) в определенном числе частиц, массе или количестве вещества растворителя. Максимальная равновесная концентрация называется *растворимостью* данного вещества в данном растворителе.

Концентрацию растворов выражают величинами *молярной*, *нормальной* (молярная концентрация эквивалента вещества), *массовой* (титр) и *процентной* (массовая, объемная и мольная доли) *концентраций*.

Для физической химии особое значение имеют мольная доля (X) и моляльная концентрация (m), которые не зависят от температуры.

Мольная доля – это отношение количества данного вещества к сумме количеств веществ всех компонентов, образующих систему:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \cdot 100,$$

где X_i – мольная доля i -того вещества в системе из N компонентов, %; n_i – количество вещества i -того компонента в системе, моль.

Моляльность – это количество растворенного вещества, содержащееся в 1 кг растворителя. Для двухкомпонентного раствора, считая растворитель 1-м веществом, а растворенное вещество – 2-м, можно записать уравнение для расчета моляльности в виде:

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1},$$

где m_2 – моляльность раствора, моль/кг (моль/1000 г); n_2 – количество растворенного вещества, моль; g_1 – масса растворителя, кг (1000 г).

Выделяют *идеальные* и *реальные растворы*. В свою очередь идеальные растворы рассматривают как *совершенные* и *бесконечно разбавленные* (*предельно разбавленные*).

В идеальных растворах энергия взаимодействия молекул различных веществ равна энергии взаимодействия однородных молекул.

Образование *совершенного раствора* из компонентов (в том же агрегатном состоянии) не сопровождается тепловым эффектом ($\Delta H = 0$) и изменением объема ($\Delta V = 0$). Изменение энтропии при образовании *совершенного раствора* равно изменению энтропии при смешении идеальных газов:

$$\Delta S = \Delta S_{ид} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2),$$

где X_1 и X_2 – *мольные* доли компонентов в бинарном совершенном растворе.

Для любого i -того компонента совершенного раствора:

$$\mu_i^p = \mu_i^{0,p} + RT \ln X_i,$$

где μ_i^p и $\mu_i^{0,p}$ – химический и стандартный химический потенциалы i -того индивидуального компонента в растворе; X_i – мольная доля i -того компонента в растворе.

Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала.

Следовательно, для растворителя предельно разбавленного раствора справедливы все уравнения для идеальных растворов.

Все растворы, не подчиняющиеся термодинамическим закономерностям совершенных и предельно разбавленных растворов, объединяются под названием *неидеальных (реальных) растворов*.

Коллигативными (коллективными) называют физические свойства разбавленных растворов, величина которых зависит от числа растворённых частиц в растворе и не зависит от их химической природы. К коллигативным свойствам относят *понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения раствора, понижение температуры замерзания раствора и осмотическое давление*.

1. Давление насыщенного пара над раствором. Повышение температуры кипения и повышение температуры замерзания растворов (эбуллиоскопия и криоскопия)

Насыщенным называется пар вещества, находящийся в равновесии с конденсированной фазой (жидкой или твердой) данного вещества. Этому отвечает равное число частиц вещества переходящего из конденсированной фазы в пар (газ) и обратно.

По условию равновесия в гетерогенной системе для i -го компонента системы можно записать:

$$\mu_i^p = \mu_i^n,$$

где μ_i^p и μ_i^n – химические потенциалы i -го компонента в растворе и парообразном состоянии.

Химический потенциал можно выразить через парциальное давление i -го компонента как:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i.$$

Для любого компонента совершенного раствора, при любом его содержании в растворе и *постоянной* температуре, справедливо соотношение, установленное Раулем:

$$p_i = X_i p_i^0,$$

где p_i - давление насыщенного пара i -того компонента над раствором из N компонентов; p_i^0 - давление насыщенного пара над чистым i -тым компонентом (вне раствора). В случае разбавленного раствора неэлектролита закон Рауля соблюдается в отношении растворителя в виде:

$$p_1 = X_1 p_1^0 \tag{1}$$

Равенство (1) выражает закон Рауля: *давление насыщенного пара растворителя над раствором (p_1) равно произведению его давления над чистым растворителем (p_1^0) на его мольную долю (X_1).*

Мольная доля растворенного вещества $X_2 = 1 - X_1$. Тогда

$$\frac{p_1}{p_1^0} = 1 - X_2, \quad \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0} = X_2 \tag{2}$$

Разность $\Delta p = p_1^0 - p_1$ характеризует понижение давления насыщенного пара над раствором, а отношение $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$ - относительное понижение давления насыщенного пара.

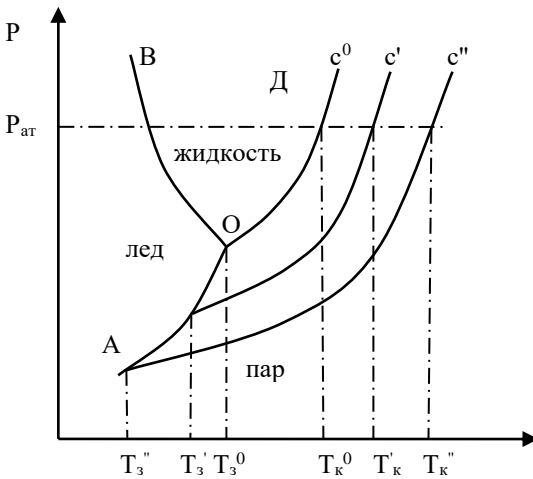


Рис. 1. Диаграмма состояния воды

Равенство (2) выражают закон Рауля в другой формулировке: *относительное понижение давления пара над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе.*

Рассмотрим положение закона Рауля на диаграмме состояния воды (рис. 1), считая ее растворителем.

На диаграмме линия АО характеризует равновесие между паром и льдом в

зависимости от температуры, линия ОВ - равновесие между жидкостью и льдом, а линия ОД - равновесие между паром и жидкой водой. Точка О пересечения линий АО и ОД указывает на температуру кристаллизации воды. Нанесем на диаграмму кривые равновесия между паром и водой для растворов с концентрациями c' и c'' , считая, что $c' < c''$. Концентрацией c^0 обозначим нулевую концентрацию растворенного вещества в чистой воде, т.е. растворителе.

Из опыта известно, что *жидкость закипает в момент, когда давление ее паров внутри капель жидкости становится равным атмосферному давлению*. Нанесем на диаграмму пунктирную линию изобары атмосферного давления $p_{атм}$. Поскольку давление насыщенного пара растворителя над раствором меньше, чем над чистым растворителем, то давление паров внутри капель раствора становится равным атмосферному давлению при более высокой температуре. Поэтому с увеличением концентрации раствора температура его кипения увеличивается по сравнению с температурой кипения чистой воды T_k^0 (растворителя). Если $c'' > c'$, то выполняется соотношение: $T_k'' > T_k' > T_k^0$.

Аналогично из опыта известно, *жидкость кристаллизуется в твердую фазу, когда давление насыщенного пара над ней уравнивается с давлением паров над твердой фазой*. Как видно из рис. 1, такое состояние для раствора наступает при более низкой температуре T_3'' , T_3' , чем для чистого растворителя T_3^0 .

Разность между температурой замерзания растворителя и раствора $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3'$ при *постоянном* давлении называется *понижением температуры замерзания*.

Разность между температурой кипения раствора и чистого растворителя при *постоянном* давлении

$$\Delta T_k = T_k' - T_k^0$$

называется *повышением температуры кипения*.

Из диаграммы (рис. 1) видно, что понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения пропорционально концентрации раствора.

Следовательно, для концентрации раствора выраженной в виде его моляльности можно записать:

$$\Delta T_3 = K m_2 \text{ и } \Delta T_k = E m_2 \quad (3)$$

Коэффициенты пропорциональности K и E в этих формулах называют *криоскопической* (от греч. холод) и *эбуллиоскопической* (от греч. кипение) *константами*. Они равны понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения одномоляльного раствора.

Константы K и E являются константами растворителей и приведены в справочниках физико-химических величин [1].

Исходя из определения моляльности, для растворенного вещества можно записать:

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1} = \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1},$$

где g_2 и g_1 – массы растворенного вещества и растворителя в растворе, г; M_2 – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

После подстановки этого выражения в уравнение (3) получим:

$$\Delta T_3 = K \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1} \text{ и } \Delta T_k = E \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1}. \quad (4)$$

Из формул (4) видно, что измерение ΔT_3 и ΔT_k позволяют найти молярную массу M_2 растворенного вещества.

$$M_2 = K \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot g_1} \text{ и } M_2 = E \frac{g_2 \cdot 1000}{\Delta T_k \cdot g_1}. \quad (5)$$

Метод определения молярной массы растворенного вещества по измеренной величине понижения температуры замерзания его раствора Ф. М. Рауль назвал *криоскопией* (1885 г.), а метод определения молярной массы растворенного вещества по измеренной величине повышения температуры кипения его раствора – *эбуллиоскопией*.

2. Осмотическое давление растворов

Если раствор и растворитель разделены полупроницаемой мембраной, способной пропускать только молекулы растворителя, то наблюдается самопроизвольный переход растворителя в раствор. Это явление называется *осмосом*. **Осмотическим давлением** (π) называется давление, которое заставляет растворитель переходить через пористую перегородку в раствор, находящийся при том же внешнем давлении, что и растворитель.

Осмотическое давление зависит от температуры и концентрации. Эту зависимость Вант-Гофф установил уравнением вида:

$$\pi = c \cdot R \cdot T,$$

где c – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л; π – осмотическое давление раствора, кПа.

По Вант-Гоффу *осмотическое давление раствора численно равно тому газовому давлению, которое имело бы растворенное вещество, переведенное в газообразное состояние в том объеме раствора и при*

той же температуре. Поскольку объем (разбавление) обратно пропорционален концентрации ($V = 1/c$), то закон Вант-Гоффа можно записать в виде

$$\pi \cdot V = R \cdot T ,$$

откуда видно, что уравнение Вант-Гоффа аналогично уравнению состояния идеального газа.

В растворах электролитов вследствие электролитической диссоциации и увеличения числа частиц, опытное осмотическое давление всегда больше, чем теоретически вычисленная по уравнению $\pi = c \cdot R \cdot T$. Степень отклонения наблюдаемого осмотического давления от теоретически вычисленного значения выражается *изотоническим коэффициентом*

$$i = \frac{\pi_{\text{опыт}}}{\pi_{\text{теор}}} .$$

Поэтому при вычислении осмотического давления растворов электролитов в уравнении идеального газа входят поправочный коэффициент i :

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T .$$

Для растворов электролитов $i > 1$. Коэффициент i зависит от природы электролита и степени диссоциации его молекул (α). В случае слабых электролитов

$$i = 1 + \alpha(v - 1) ,$$

где v – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы слабого электролита.

Молекулы сильных электролитов диссоциируют на ионы полностью, однако, опыт показывает, что в сильных электролитах $\alpha < 100\%$. Это объясняется электролитическим притяжением ионов. За счет этого их становится как бы меньше в растворе, поэтому при вычислениях α сильных электролитов говорят не об истинной, а о «кажущейся» степени диссоциации.

Осмоз имеет важное биологическое значение, т. к. обеспечивает доступ растворителя (воды) в клетки растений и животных. Растворы с одинаковым осмотическим давлением *изотоничны*, если осмотическое давление внутри клеток выше атмосферного, то оно является *гипертоническим*, если ниже – то *гипотоническим*. Например, при повышенной температуре тела человека $t = 38^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление в крови составляет 780 кПа, что значительно выше атмосферного и человек болеет.

Законы Рауля и Вант-Гоффа выведены эмпирическим путем и действуют в узком интервале концентраций растворов ($c \leq 0,01$ моль/л). Законы Рауля и Вант-Гоффа не выполняются, если раствор имеет концентрацию больше, чем указано выше, или образован при растворении в воде молекулы полярного строения (электролитов).

В случае диссоциации растворяемого вещества, в растворе становится больше его частиц и формулы (3) становятся справедливыми только с учетом изотонического коэффициента:

$$\Delta T_3 = i K m_2 \text{ и } \Delta T_K = i E m_2. \quad (6)$$

3. Расчет криоскопической и эбуллиоскопической констант

Запишем уравнение Клаузиуса - Клапейрона для растворителя в твёрдом и жидком состояниях, допустив, что оно применимо и в отношении переохлаждённой жидкости:

$$\frac{d \ln p_{1,мж}}{dT} = \frac{\Delta H_{возг}}{RT^2}, \quad (7)$$

$$\frac{d \ln p_1^0}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2}, \quad (8)$$

где $p_{1,тв}$ и p_1^0 – давление пара над растворителем в твёрдом и жидком состояниях; $\Delta H_{возг}$ и $\Delta H_{исп}$ - теплоты возгонки и испарения растворителя.

Вычитая из уравнения (7) уравнение (8) получим:

$$\frac{d \ln(p_{1,мж} / p_1^0)}{dT} = \frac{\Delta H_{возг} - \Delta H_{исп}}{RT^2}. \quad (9)$$

В уравнении (9):

1) условие заморзания раствора $p_{1,тв} = p_1$, где p_1 – давление пара растворителя над раствором (т. О на рис. 1);

2) исходя из закона Гесса, получим $\Delta H_{возг} - \Delta H_{исп} = \Delta H_{плав}$ ($\Delta H_{плав}$ – теплота плавления растворителя), тогда:

$$\frac{d \ln(p_1 / p_1^0)}{dT} = \frac{\Delta H_{плав}}{RT^2}. \quad (10)$$

По закону Рауля $p_1/p_1^0 = X_1$, следовательно, после подстановки этого выражение в (10) получим

$$\frac{d \ln(X_1)}{dT} = \frac{\Delta H_{плав}}{RT^2}. \quad (11)$$

Разделим переменные и проинтегрируем (11)

$$\int_1^{X_1} d \ln X_1 = \int_{T_3^0}^{T_3} \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{RT^2} dT$$

$$\ln X_1 = \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_3^0} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{плав}}}{R} \left(\frac{T_3^0 - T_3}{T_3^0 \cdot T_3} \right). \quad (12)$$

Заменим $T_3^0 - T_3 = \Delta T_3$, $T_3^0, T_3 \approx (T_3^0)^2$, т.к. T_3^0 и T_3 обычно не различаются сильно, а также $\ln X_1 = \ln(1-X_2)$. Поскольку функция $\ln(1-x)$ может быть представлена в виде ряда:

$$\ln(1-x) = -x - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 - \dots,$$

При условии, что $X_2 \leq 0,02$ с точностью до 1 % можно пренебречь всеми членами ряда, кроме первого и считать $\ln X_2 \approx -X_2$.

По определению мольной доли вещества

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Для сильно разбавленных электролитов $n_1 \gg n_2$, тогда можно считать, что $X_2 \approx n_2/n_1$.

Сделаем еще одну замену в (12), приняв, что $\Delta H_{\text{плав}} = l_{\text{плав}} M_1$, где $l_{\text{плав}}$ – удельная теплота плавления растворителя, а также, примем массу растворителя $g_1 = 1000$ г, тогда $n_1 = g_1/M_1 = 1000/M_1$, а n_2 – это количество растворенного вещества в 1 кг растворителя, т.е. моляльность раствора m_2 .

Учитывая все допущения и замены, уравнение (12) приобретает вид:

$$\frac{m_2 \cdot M_1}{1000} = - \frac{l_{\text{плав}} \cdot M_1 \cdot \Delta T_3}{R \cdot (T_3^0)^2},$$

или

$$\Delta T_3 = \frac{R \cdot (T_3^0)^2}{1000 \cdot l_{\text{плав}}} \cdot m_2. \quad (13)$$

Сравнивая (13) и (3), видно, что

$$\frac{R \cdot (T_3^0)^2}{1000 \cdot l_{\text{плав}}} = K.$$

Аналогично можно получить, что $\frac{R \cdot (T_{\text{исп}}^0)^2}{1000 \cdot l_{\text{исп}}} = E$.

Таким образом, криоскопическая и эбуллиоскопическая константы являются характеристиками растворителя. Их можно рассчитать, используя удельные теплоты плавления и испарения растворителя и тем-

пературы его плавления и испарения.

4. Криоскопические и эбулиоскопические измерения

Криоскопические или эбулиоскопические измерения проводят в термокамере, которая обеспечивает стабилизированные температуры охлаждения (криостат) или нагревания (эбулиостат) исследуемого раствора. В промышленном исполнении термокамера имеет вид прибора, имеющего в верхней крышке гнездо для сосуда (широкогорлой пробирки) с порцией раствора. На передней панели термокамеры находятся регуляторы температуры. Пробирка с раствором помещается в гнездо термокамеры и плотно закрывается резиновой пробкой, в которую вмонтированы мешалка и инструмент для температурных измерений тепловых явлений, происходящих в растворе. Таким инструментом может быть термометр, например, *термометр Бекмана* или *термопара*.

Термометр Бекмана (приложение) позволяет измерить изменение температуры относительно той температуры, на которую он настроен. Диапазон измерения 5°C с ценой деления $0,01^{\circ}$. Такой термометр позволяет надёжно отсчитывать десятые и сотые доли градуса, а тысячные доли - приближённо при помощи лупы (с точностью до $0,002 - 0,003^{\circ}$).

Устройство термометра Бекмана и процедура его настройка на определенную температуру приведены в приложении практикума.

Перед работой термометр должен быть настроен так, чтобы при температурах опыта уровень ртути в капилляре находился в пределах шкалы термометра. При криоскопических измерениях наивысшей измеряемой температурой является температура замерзания растворителя. Поэтому количество ртути в нижнем резервуаре термометра должно быть таким, чтобы при этой температуре уровень ртути в капилляре находился в верхней части шкалы. При работе с водными растворами положение мениска ртути в этой зоне (в верхней части шкалы) должно отвечать 0°C . Настройку термометра на эту температуру проводят с помощью смеси воды и льда.

Изменение температуры можно точно измерить с помощью *термопары* (рис. 2). Принцип действия термопар (термоэлектрических пирометров) основан на свойстве двух разнородных проводников создавать термоэлектродвижущую силу (термо-ЭДС) при нагревании места их соединения — спая. Проводники в этом случае называются *термоэлектродами*, а все устройство — *термопарой*. Величина термо-ЭДС термопары U зависит от материала термоэлектродов. Спаянный конец

термопары называют *рабочим спаем*, который помещается в измеряемую среду, а свободные концы (холодные концы), подключаются к входу измеритель-регуляторов. Если температура холодных концов (T_2) и рабочего спая (T_1) - различны, то на холодных концах возникает термо-ЭДС, которую прибор измеритель (например, цифровой индикатор) преобразует в доступный вид. Если температура холодных концов и рабочего спая - одинаковы, то термо-ЭДС равна нулю.

В промышленности применяют различные термопары, термоэлектроды которых изготовлены как из чистых металлов (платина), так и из сплавов хрома и никеля (хромель), меди и никеля (копель), алюминия и никеля (алюмель), платины и родия (платинородий), вольфрама и рения (вольфрамений).

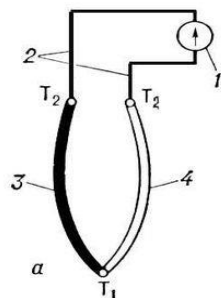


Рис. 2. Схема устройства термопары: 1- измерительное устройство; 2 - соединительные проводники; 3, 4 - термоэлектроды.

ЛАБОРАТОРНАЯ
РАБОТА № 9.1

**Криоскопическое определение
молярной массы вещества**

Цель работы: криоскопическое определение молярной массы растворенного вещества.

Для достижения поставленной цели нужно решить следующие задачи.

1. Ознакомиться с основными понятиями и теорией криоскопического определения молярной массы растворенного вещества.
2. Ознакомиться с устройствами, входящими в установку для криоскопии. Условная схема установки для определения температуры замерзания представлена на рис. 3.
3. Измерить температуры замерзания чистого растворителя и раствора соли согласно заданию.
4. Найти величину понижения температуры замерзания, рассчитать молярную массу растворенного вещества.
5. Сравнить полученный результат со справочным значением.

Приборы и реактивы

1. Торсионные весы типа WT.
2. Термокамера ТК-1.
3. Мешалка.
4. Термометр Бекмана или ЛТ 300.
5. Стеклянная ложечка.
6. Пипетка на 25 мл.
7. Пробирка широкогорлая.
8. Штатив химический.
9. Вода дистиллированная.
10. Исследуемое вещество для приготовления раствора.
11. Фарфоровый стакан с резиновой прокладкой на дне.

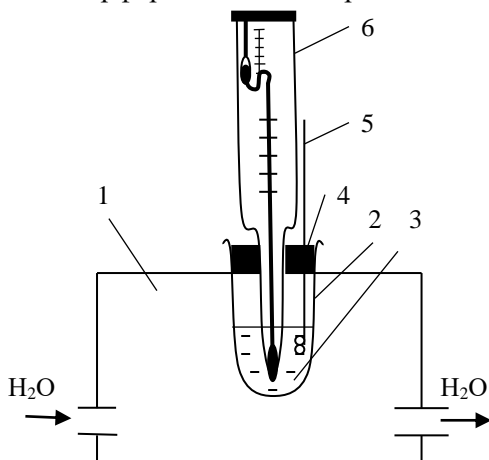


Рис. 3. Схема прибора для определения температуры замерзания: 1 - корпус прибора; 2 - широкогорлая пробирка; 3 - раствор; 4 - резиновая пробка; 5 - мешалка; 6 - термометр Бекмана.

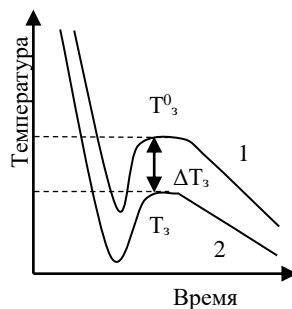


Рис. 4. Схематические кривые охлаждения чистого растворителя (1) и раствора (2).

Ход выполнения работы

1. Включить воду для охлаждения термокамеры ТК-1, таким образом, чтобы напор воды был средней силы.
2. Включить термокамеру с помощью тумблера «Сеть» на передней панели.

3. В широкогорлую пробирку поместить пипеткой 25 мл дистиллированной воды, предварительно охлаждённой до нуля градусов в морозильной камере холодильника.

4. Поместить пробирку с водой в термокамеру. Вставить в горло пробирки резиновую пробку с вмонтированными в нее мешалкой и термометром Бекмана или термометр ЛТ 300 (рис. 3). Если используется термометр Бекмана, то следует предварительно настроить термометр по инструкции, приведенной в приложении к данному практикуму.

ВНИМАНИЕ! Термометр Бекмана требует очень бережного обращения!

5. Постоянно перемешивая воду с помощью мешалки 5 (рис. 3), *ежесекундно* записывайте показания термометра, начиная с температуры $+1,00\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура воды будет постепенно понижаться. В связи с трудностями зарождения новой фазы (кристаллов льда), чаще всего, наблюдается явление переохлаждения, которое заключается в том, что температура воды опускается ниже температуры ее кристаллизации. В этом случае кристаллизация воды сопровождается выделением теплоты. Температура воды незначительно повышается (рис. 4). Не прекращая перемешивания, *ежесекундно* записывайте показания термометра. Если максимальная температура, соответствующая подъему на кривой охлаждения (переход из переохлаждённого состояния), не будет изменяться в течение следующих 5 минут, то она и будет истинной температурой кристаллизации воды T^0_3 .

6. Взвесить на кальке навеску $0,3\text{-}0,4$ г вещества, указанного в задании (исследуемого).

7. После определения температуры замерзания чистого растворителя, извлечь термометр из пробирки и поместить его в фарфоровый стакан с резиновой прокладкой на дне. Вынуть пробирку из термокамеры ТК-1 и высыпать в неё навеску вещества. Тщательно перемешать раствор до полного растворения вещества и расплавления кристаллов льда. Провести процесс охлаждения водного раствора также как воды (растворителя), начиная с пункта 5.

8. Экспериментальные данные представить в виде таблицы, построить кривые охлаждения растворителя (воды) и водного раствора.

9. Исходя из полученных данных, рассчитать температуру кристаллизации растворителя, температуру кристаллизации раствора, разность температур кристаллизации растворителя и раствора. Определить молярную массу исследуемого вещества по уравнению (5). Сравнить полученное и рассчитанное по формуле значения.

10. Оформить отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории хода работы, список используемых приборов, реактивов, кривые охлаждения, таблицу экспериментальных данных, формулы, расчеты, выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9.2	Криоскопическое определение изотонического коэффициента сильного электролита или константы диссоциации слабого электролита
------------------------------	---

Цель работы: криоскопическое определение изотонического коэффициента сильного электролита или константы диссоциации слабого электролита.

Для достижения поставленной цели нужно решить следующие задачи.

1. Ознакомиться с основными понятиями и теорией криоскопического определения изотонического коэффициента сильного электролита, константы диссоциации слабого электролита.

2. Ознакомиться с устройствами, входящими в установку для криоскопии. Условная схема установки для определения температуры замерзания представлена на рис. 3.

3. Измерить температуры замерзания чистого растворителя и раствора вещества согласно заданию.

4. Найти величину понижения температуры замерзания и рассчитать изотонический коэффициент или константу диссоциации слабого электролита согласно заданию. Сравнить полученное и справочное значения.

Приборы и реактивы

1. Торсионные весы типа WT.
2. Термокамера ТК-1.
3. Мешалка.
4. Термометр Бекмана или ЛТ 300.
5. Стеклянная ложечка.
6. Пипетка на 25 мл.
7. Пробирка широкогорлая.
8. Штатив химический.
9. Вода дистиллированная.

10. Исследуемое вещество для приготовления раствора.
11. Фарфоровый стакан с резиновой прокладкой на дне.

Ход выполнения работы

1. Выполнение измерений нужно провести так, как описано в ходе выполнения лабораторной работы «Криоскопическое определение молярной массы вещества».

2. Исходя из полученных данных, рассчитать температуру кристаллизации растворителя, температуру кристаллизации раствора, разность температур кристаллизации растворителя и раствора. Определить изотонический коэффициент или константу диссоциации слабого электролита согласно заданию. Сравнить полученный результат со значением, которое представлено в справочнике или вычислено на основе справочных данных.

3. Оформить отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, список используемых приборов, реактивов, кривые охлаждения, таблицу экспериментальных данных, формулы, расчеты, выводы.

ЛАБОРАТОНАЯ РАБОТА № 9.3	Определение криоскопической константы растворителя
-----------------------------	---

Цель работы: определение криоскопической константы воды.

Для достижения поставленной цели нужно решить следующие задачи.

1. Ознакомиться с основными понятиями и теорией определения криоскопической константы растворителя.

2. Ознакомиться с устройствами, входящими в установку для криоскопии. Условная схема установки для определения температуры замерзания представлена на рис. 3.

3. Измерить температуры замерзания чистого растворителя (воды) и водного раствора вещества согласно заданию.

4. Найти величину понижения температуры замерзания, рассчитать криоскопическую константу воды, сравнить полученное и справочное значения.

Приборы и реактивы

1. Торсионные весы типа WT.
2. Термокамера ТК-1.
3. Мешалка.
4. Термометр Бекмана или ЛТ 300.
5. Стеклянная ложечка.
6. Пипетка на 25 мл.
7. Пробирка широкогорлая.
8. Штатив химический.
9. Вода дистиллированная.
10. Исследуемое вещество для приготовления раствора.
11. Фарфоровый стакан с резиновой прокладкой на дне.

Ход выполнения работы

1. Выполнение измерений нужно провести так, как описано в ходе выполнения лабораторной работы «Криоскопическое определение молярной массы вещества».

2. Исходя из полученных данных, рассчитать температуру кристаллизации растворителя, температуру кристаллизации раствора, разность температур кристаллизации растворителя и раствора. Рассчитать криоскопическую константу воды. Сравнить полученный результат со справочным значением.

3. Оформить отчет о проведенной работе. Отчет должен содержать: задание, краткое изложение теории и хода работы, список используемых приборов, реактивов, кривые охлаждения, таблицу экспериментальных данных, формулы, расчеты, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие системы называют растворами?
2. Условия образования растворов, коллоидные и истинные растворы.
3. Способы выражения концентрации растворов.
4. Какие свойства разбавленных растворов называют коллигативными?
5. Как формулируется и записывается закон Рауля?
6. Почему кристаллизация растворителя из раствора протекает при более низкой температуре, чем кристаллизация чистого растворителя?
7. Вывод формул для вычисления понижения температуры кристаллизации растворителя из раствора, молекулярной массы растворённого вещества.

8. Расчётные формулы для вычисления повышения температуры кипения раствора, молекулярной массы растворённого вещества.
9. Что такое «осмотическое давление»? Формула Вант-Гоффа.
10. Изотонический коэффициент и его вычисление.
11. Расчет криоскопической и эбулиоскопической констант растворителя.
12. Термометр Бекмана. его устройство и применение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебное пособие: Ч. 1. -М.: БИНОМ, 2013. – 320 с.
2. Практические работы по физической химии: учеб. пособие для вузов / А.А. Равдель, А.М. Пономарева; под ред. К.П. Мищенко. - М.: Высш. шк., 2002 - 384 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. - М.: Химия, 2002. - 327 с.
4. Физическая химия: практикум / Ю.В. Рублинецкая, Н.А. Расщепкина, Б.М. Стифатов, Е.О. Ильиных, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2018. – 200 с. ISBN 978-5-7964-2178-9.
5. Физическая химия металлургических производств: Курс лекций /В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, М.А. Лосева; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2004. – 112 с. ISBN 5-7064-0595-0.

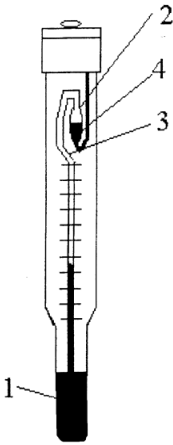


Рис. П.1. Термометр Бекмана: 1 – нижний резервуар с ртутью для основной шкалы; 2 – место соединения стеклянным капилляром нижнего и верхнего резервуаров; 3 – капилляр; 4 – верхний резервуар с ртутью для дополнительной шкалы.

Ртутный термометр Бекмана (метастатический) используется для измерения с высокой точностью ($0,002^{\circ}\text{C}$) небольших изменений температур ($3 - 5^{\circ}\text{C}$) относительно температуры, на которую он настроен. Изобретён немецким химиком Э. Бекманом (1888 г.). Имеет основную и дополнительную шкалы с соответствующими резервуарами с ртутью. Интервал температур, измеряемых термометром, обусловлен количеством ртути в резервуаре 1 и капилляре 3 термометра. Ртуть из резервуара 1 может быть частично удалена в дополнительный резервуар 4, снабженный вспомогательной шкалой на всю область применения термометра с ценой деления $1-2^{\circ}\text{C}$ (на рис. не показана). Отсюда название термометра от греч. *metástasis*, что означает перемещение, удаление.

Для настройки термометра погружают его нижнюю часть в стакан с водой, с температурой равной температуре воды в калориметре.

Температуру контролируют с помощью обыкновенного лабораторного ртутного термометра на 100°C . Если уровень ртути в основной шкале *выше необходимого* то, термометр извлекают из воды и рукой нагревают нижний резервуар с ртутью так, чтобы при расширении избыток ртути повис в виде небольшой капли над верхним резервуаром. Затем, держа термометр за середину левой рукой, **ОСТОРОЖНО** ударяют по ней правой рукой, чтобы избыточная капля ртути оторвалась и упала в верхний резервуар. После этого снова проверяют уровень ртути на основной шкале, погрузив термометр в воду с температурой настройки. Операцию повторяют до установления необходимого уровня ртути на основной шкале.

Если уровень ртути в основной шкале *ниже необходимого* то, ртуть добавляют в основной резервуар из вспомогательного. Для этого нагре-

вают ртуть в нижнем резервуаре до образования капли над верхним резервуаром. Затем осторожно переворачивают термометр, чтобы столбик ртути верхнего резервуара соединился с ртутью нижнего резервуара. После этого очень осторожно переворачивают термометр так, что не произошел разрыв ртути в месте соединения, и погружают термометр в жидкость с контрольной температурой. Наблюдают за уровнем ртути в верхнем резервуаре по его дополнительной шкале и, как только, уровень достигнет значения, приблизительно равного значению на контрольном термометре, **ОСТОРОЖНО** разрывают соединение ртути в верхнем и нижнем резервуарах ударом правой руки по левой, как указано выше. Операцию повторяют до установления необходимого уровня ртути на основной шкале.

Настроенный термометр Бекмана немедленно закрепляют вертикально в штативе,грузив нижнюю часть в воду в калориметре так, чтобы термометр не касался стенок и дна стакана калориметра.

Настроенный термометр **НЕЛЬЗЯ** класть горизонтально на лабораторный стол, т.к. это грозит повреждением термометра и ведет к потере его настройки.

Растворы. Коллигативные свойства разбавленных растворов

Составители:

РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна
РАЩЕПКИНА Наталья Афанасьевна
СТИФАТОВ Борис Михайлович
ИЛЬИНЫХ Елена Олеговна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подп. в печать 08.04.19
Формат 60x84 1/16. Бум. типор. №2
Усл. п. л. 1,31. Уч.-изд. л. 1,22
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

