КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физической химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИКУМУ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть I

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

для студентов химического института

Казань
2013

УДК 544.4

Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» методической комиссии Химического института им. А.М. Бутлерова Протокол № 1 от 12 сентября 2013 г. заседания кафедры физической химии Протокол № 2 от 11 сентября 2013 г.

Научный редактор
доктор хим. наук, проф. Б.Н. Соломонов

Рецензент
доктор хим. наук, проф. В.Д. Киселев

Новиков В.Б., Седов И.А., Варфоломеев М.А., Ракипов И.Т.

Методические разработки к практикуму по физической химии. Часть I. Химическая термодинамика: учебно-методическое пособие / В.Б. Новиков, И.А. Седов, М.А. Варфоломеев, И.Т. Ракипов. Под ред. Б.Н. Соломонова. – Казань: Казанский университет, 2013. – 45 с.

Пособие предназначено для студентов Химического института им. А.М. Бутлерова и написано в соответствии с программой курса «Физическая химия». В нем приведены теоретические материалы, описаны методы исследования, даны варианты лабораторных работ и описан порядок их выполнения.

1. ЭНТАЛЬПИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: первый закон термодинамики. Термохимия. Закон Гесса и его следствия. Теплоемкость. Закон Кирхгофа. Калориметрия.

1.1. ТЕПЛОТА, ЭНТАЛЬПИЯ, УДЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ, ПРЕДЕЛЬНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ

В термохимии принято теплоту, выделяющуюся в калориметрической системе, считать положительной, а поглощающуюся отрицательной. То есть для экзотермического процесса величина Q положительна, а для эндотермического – отрицательна. Таким образом, в проводимых нами экспериментах (при постоянном давлении) энтальпия процесса численно равна теплоте и противоположна ей по знаку:

$$\Delta H = -Q. \qquad (1)$$

Энтальпия, так же, как и теплота в калориметрии являются экстенсивными свойствами. Их величины зависят не только от природы процесса, но и от количеств растворителя и растворяемого вещества. Понятно, что растворение 1 г вещества в 100 г растворителя должно дать вдвое меньший эффект, чем растворение 2 г этого же вещества в 200 г растворителя. Поэтому результаты термохимических измерений обычно выражают, рассчитывая удельные значения теплоты и энтальпии:

$$\bar{Q} = \frac{Q}{m};\ \Delta\bar{H} = \frac{\Delta H}{m}, \qquad (2)$$

где m – количество молей. В таком случае получившиеся величины называют мольной удельной теплотой или энтальпией. Для удельных энтальпий растворения m – количество молей именно растворяемого вещества (например, энтальпии смешения принято относить к суммарному количеству молей первого и второго компонентов). Часто для краткости слова «мольная» и «удельная» опускают и используют термин «энтальпия растворения», имея в виду именно мольную удельную энтальпию растворения. Так в дальнейшем поступим и мы, причем для простоты написания опустим и черточку над буквой «H». Таким образом, в дальнейшем символами ΔH мы будем обозначать мольную удельную энтальпию.

Величина энтальпии растворения зависит от концентрации полученного раствора. Это легко объяснимо тем, что в более концентрированных растворах сильнее проявляются взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому энтальпию растворения часто обозначают

следующим образом: ΔH_n, где n – число молей растворителя, приходящееся на один моль растворяемого соединения. При увеличении числа n рано или поздно достигается настолько низкая концентрация, что дальнейшее уменьшение концентрации не приводит к изменению энтальпии растворения. Это означает, что достигнуты такие концентрационные условия, что частицы растворенного вещества взаимодействуют только с молекулами растворителя. Такие растворы называются предельно разбавленными, а энтальпии растворения при предельном разбавлении обозначаются ΔH_∞. Величина n, при которой достигается предельное разбавление, сильно зависит от природы растворяемого соединения и растворителя. Так для растворов солей в воде n должно быть порядка тысяч и десятков тысяч, а при растворении некоторых неэлектролитов в органических растворителях условия предельного разбавления достигаются при n порядка нескольких сотен.

1.2 ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ПОЛУАДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА

Процесс, теплоту которого определяют, проводят в специально сконструированном приборе – калориметре и наблюдают вызванное этим процессом изменение какого-либо свойства калориметра – чаще всего температуры (иногда объема или давления).

Конструкции калориметров очень разнообразны и зависят от особенностей изучаемого процесса (его длительности, величины теплового эффекта, температуры и необходимой точности измерения). Соответственно, калориметры растворения, калориметры смешения, калориметры испарения и калориметры сгорания конструктивно существенно отличаются друг от друга.

По характеру теплообмена калориметрической ячейки с окружающей средой различают калориметры изотермические и адиабатические. В первом типе калориметра выделяющаяся теплота «свободно» распространяется в окружающую среду (температура которой предполагается постоянной). В этом типе прибора каким-либо способом производится измерение теплового потока от калориметрической ячейки в окружающую среду. Во втором типе прибора (адиабатический калориметр) предполагается полное отсутствие теплообмена с окружающей средой. Если в качестве калориметрической ячейки используется какой-либо сосуд или иной замкнутый объем, то адиабатичность калориметра предполагает бесконечно малую (нулевую) теплопроводность стенок ячейки, а изотермичность – бесконечно большую. Реально материалов с нулевой или бесконечно большой теплопроводностью не существует. Поэтому реальные калориметры лишь с точностью до

некоторого приближения могут считаться «изотермическими» либо «адиабатическими». В прецизионных калориметрах «адиабатичность» достигается тем, что температура оболочки «следит» за температурой внутри калориметрической ячейки, а раз нет разности температур между ячейкой и оболочкой, то нет и теплообмена. Но даже и в этом случае абсолютной адиабатичности быть не может, хотя бы, потому, что существует какое-то конечное (ненулевое) время, которое необходимо, чтобы оболочка среагировала на изменение температуры в ячейке. В связи с этим значительный интерес представляет еще один тип калориметра: «полуадиабатический» калориметр (его иногда также называют адиабатический калориметр с утечкой теплоты). Такой калориметр представляет собой калориметрическую ячейку, помещенную в оболочку со строго постоянной температурой. Теплообмен между ячейкой и оболочкой максимально затруднен (например, используется сосуд Дьюара). В основном расчет выделяющейся теплоты делается так же, как и в адиабатическом калориметре, а ненулевой теплообмен ячейки с окружающей средой (оболочной) учитывается с помощью поправки, поскольку он зависит не от изучаемого процесса, а только от разности температур ячейки и оболочки и коэффициента теплопередачи между ними. Полуадиабатические калориметры весьма широко распространены, у разных их моделей отличаются только чувствительность и точность. Если учебный калориметр из УЛК «Химия» имеет чувствительность порядка 10^{-3} градуса, то профессиональный калориметр ТАМ III – порядка 10^{-6} градуса.

Примечание: в калориметрии важна не абсолютная, а относительная температура, т.е. ее изменение от какого-то начального значения, абсолютная же погрешность определения температуры в обычных условиях вряд ли может быть меньше, чем 10^{-2} градуса, но для калориметрии это не существенно.

Для того, чтобы учесть поправку на теплообмен в полуадиабатическом калориметре записывают ход температуры не только во время проведения эксперимента (например, растворения) но также и некоторое время до эксперимента, и некоторое время после. В калориметрии время активной фазы (собственно растворение) называется ***главным периодом***. Время до и после эксперимента – соответственно, ***начальным и конечным периодами***. Исходя из начального и конечного периодов, рассчитывается поправка на теплообмен в главном периоде.

На рисунке ниже изображен график, называемый ***калориметрической кривой*** (зависимость температуры в калориметрической ячейке от времени). ***Начальный период*** – это время от точки A до точки B; ***конечный период*** – от точки D до точки C и ***главный период*** – от точки B до точки C.

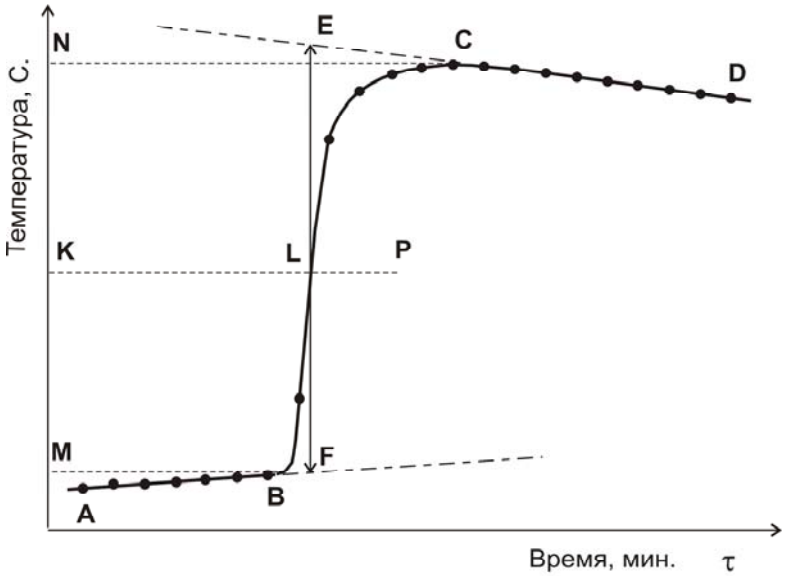
Если бы калориметр был полностью адиабатичен (в этом случае обе линии AB и CD были бы параллельны оси X), то изменение температуры (ΔT), вызванное изучаемым процессом, было бы равно отрезку MN. В реальном калориметре величина MN является следствием двух факторов: изучаемого процесса и теплообмена. Т.е., MN = $\Delta T + \Delta T_{corr}$. Последнее слагаемое – это изменение температуры в результате теплообмена, или поправка на теплообмен. Измерив MN и рассчитав ΔT_{corr} можно определить истинное изменение температуры (ΔT) за счет изучаемого процесса.

В калориметрической практике широко используются два способа расчета поправки на теплообмен:

1. **Метод Реньо-Пфаундлера**. В предположении, что калориметр соответствует так называемой двухтельной модели, из уравнений теплообмена Ньютона можно совершенно строго получить уравнение для расчета поправки на теплообмен:

$\Delta T_{corr} = \int_{\tau_B}^{\tau_C} K \cdot (T_\infty - T) d\tau$, где $K = \frac{g_B - g_C}{T_C - T_B}$; $T_\infty = T_B + \frac{g_B}{K}$; g_B и g_C – производные температуры по времени в точках B и C соответственно. Метод Реньо-Пфаундлера обычно применяется в прецизионной калориметрии при компьютерной обработке эксперимента.

2. **Метод Дикинсона**. Это графический метод, проиллюстрированный на рисунке:



Определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта

Состоит метод в том, что истинное изменение температуры FE измеряется между продолжениями линий AB и CD. При этом линия FE проводится так, чтобы при пересечении калориметрической кривой отношение отрезков MK к MN было равно 0.63 (1–1/e). Методы Реньо-

Пфаундлера и Дикинсона в общем случае могут давать различающиеся результаты. Это зависит от формы кривой в главном периоде (т.е. от скорости и равномерности тепловыделения). Можно показать математически, что метод Дикинсона должен давать те же самые результаты, когда интенсивность тепловыделения меняется по экспоненциальному закону. Для хорошо растворимых веществ калориметрические кривые обычно соответствуют именно этому случаю. В нашем практикуме применяется упрощенный метод Дикинсона, когда отношение MK к MN берется не 0.63, а 0.5.

В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд Дьюара или тонкостенный металлический стакан, наполненный жидкостью (обычно водой) и снабженный мешалкой и термометром. Другие детали калориметра определяются особенностями процесса, для изучения которого он предназначен. Проводя в таком калориметре процесс, тепловой эффект которого надлежит измерить, наблюдают вызванное им изменение температуры калориметра.

В калориметрических записях принято величине Q приписывать знак «+» в тех случаях, когда температура калориметра увеличивается. Это наблюдается тогда, когда в калориметре проводят какой-либо процесс, связанный с уменьшением внутренней энергии или энтальпии участвующих в нем тел (остывание нагретого тела, экзотермическая реакция и т.п.).

В противоположных случаях (уменьшение температуры калориметра) величине Q приписывают знак «–». Таким образом, когда результаты калориметрических измерений хотят выразить как изменение внутренней энергии (ΔU) или энтальпии (ΔH) процесса, проведенного в калориметре, величину Q (тепло, полученное калориметром в исследуемом процессе) следует брать с обратным знаком.

1.3 ПОСТОЯННАЯ КАЛОРИМЕТРА

Все части калориметра, между которыми происходит распределение выделяющегося или поглощаемого тепла (калориметрический сосуд, жидкость, другие части калориметра), объединяют названием «калориметрическая система».

Тепловым значением калориметрической системы (W) называется количество теплоты, необходимое для нагревания всех частей калориметра на 1°С. Если измерение температуры производится в градусах Международной температурной шкалы, то понятие «***тепловое значение***» и «теплоемкость» калориметра совпадают. Однако сохранение термина «***тепловое значение***»

является целесообразным потому, что измерение температуры в калориметре часто происходит в так называемых «условных градусах».

Тепловое значение калориметра нужно для того, чтобы из величины скачка температуры (ΔT), определенного по калориметрической кривой, рассчитать величину теплового эффекта:

$$Q = \Delta T \cdot W \qquad (3)$$

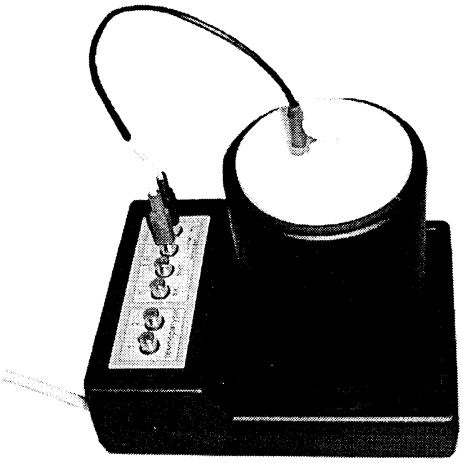
Поскольку теплоемкость системы является аддитивной величиной, теоретически ***тепловое значение*** калориметра можно рассчитать, исходя из значений теплоемкости отдельных составляющих калориметрической системы. В эксперименте по определению теплот растворения обычно самый большой вклад вносит теплоемкость растворителя. Однако, вклады в теплоемкость от отдельных конструктивных элементов калориметра определить довольно трудно, вследствие чего величина W в калориметрическом эксперименте всегда определяется экспериментально. Для этого в калориметрическую ячейку вводят известное количество теплоты Q_W. Из получаемой калориметрической кривой определяют истинной скачок температуры ΔT_W и рассчитывают тепловое ***значение калориметра***:

$$W = \frac{Q_W}{\Delta T_W} \qquad (4)$$

Для этого часто используется какая-либо хорошо изученная реакция или процесс, тепловой эффект которого точно известен. В нашем практикуме для этого используется растворение хлористого калия в воде. Неудобство этого метода состоит в том, что присутствие в растворе хлористого калия может мешать определению теплот растворения других солей. Поэтому для растворения исследуемой соли растворитель приходится заменить. При этом очень важно взять точно такое же количество растворителя, кроме того, в этом случае фактически приходится пренебрегать различиями в теплоемкостях растворов различных солей. В прецизионной калориметрии для определения величины W проводится электрическая калибровка калориметра: через резистор, помещенный в калориметрическую ячейку, в течение некоторого времени пропускается электрический ток, а величина Q_W определяется по закону Джоуля-Ленца.

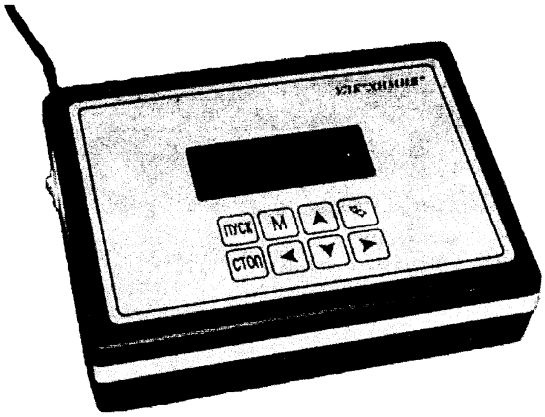
1.4 ОПИСАНИЕ КАЛОРИМЕТРА «УЛК ХИМИЯ»

Калориметрические измерения в учебно-лабораторном комплексе «Химия» выполняются с помощью модуля «Термостат»:



Модуль «Термостат» УЛК «Химия».

При этом режим термостатирования не включается и эксперимент проводится при комнатной температуре. В качестве калориметрической ячейки используется стеклянный химический стакан объемом 100 мл. Стакан вставляется в теплоизолирующий пенополистироловый вкладыш и вместе с ним помещается в термостат. В стакан наливается 80 мл растворителя и помещается магнитная мешалка. В крышку термостата вставляется термодатчик и «устройство выгрузки соли или раствора» (шприц с вкладышем) с навеской растворяемого вещества.



Модуль «Универсальный контроллер» УЛК «Химия»

Управление основными функциями (включение/выключение термостата, мешалки; измерение температуры через определенные интервалы времени и

сохранение полученных данных в памяти) осуществляется посредством модуля «Универсальный контроллер». Последний, в свою очередь, может быть соединен с персональным компьютером (ПК) по интерфейсу RS-232 (COM-порт). Калориметрический эксперимент (получение калориметрической кривой) может быть проведен либо только с модулем «Универсальный контроллер» (без ПК), либо с ПК.

1.5 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ

Чувствительность описанного калориметра относительно невелика и для того, чтобы получить удовлетворительную воспроизводимость измерений необходимо брать довольно большие навески соли (до нескольких грамм). Поэтому эксперимент может быть произведен только с солями, относительно хорошо растворимыми в воде. Кроме того, растворение соли в калориметре должно происходить достаточно быстро (не более одной минуты). Для снижения времени растворения можно образец соли предварительно растереть в ступке для уменьшения размера кристаллов. Скорость перемешивания должна быть установлена максимальной, но так, чтобы вращение магнитной мешалки было равномерным и не «срывалось», а также, чтобы в калориметрической ячейке не образовывалась воронка.

Перед проведением эксперимента визуально убедитесь, что оба модуля УЛК соединены друг с другом, а (если предполагается использование ПК) «универсальный контроллер» соединен с ПК.

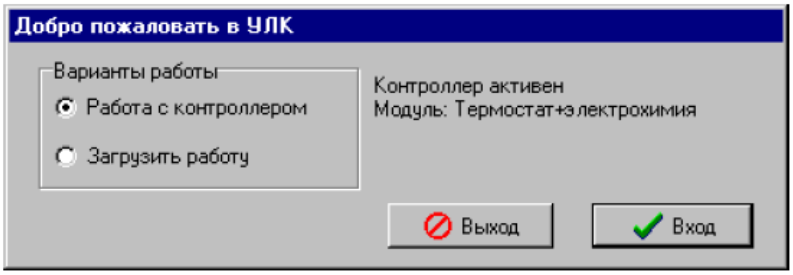
Внимание! Соединение (или разъединение) модулей УЛК друг с другом или с ПК допустимо <u>только при выключенных сетевых тумблерах</u> всех этих устройств. Для надежности рекомендуется извлечь все три сетевых кабеля из розеток. При невыполнении этих требований любой из трех блоков может выйти из строя.

1. Налить в калориметрическую ячейку (химический стаканчик объемом 100 мл) 80 мл дистиллированной воды.
2. Ячейку вставить в теплоизолирующий пенополистироловый вкладыш и вместе с ним поместить в модуль «Термостат».
3. В ячейку поместить перемешивающий элемент магнитной мешалки.
4. Термостат закрыть специальной крышкой.
5. В отверстия крышки вставить шприц с навеской растворяемой соли и датчик температуры, подключенный к разъему «1» на верхней панели модуля «Термостат».
6. Все остальные отверстия в крышке закрыть специальными заглушками.

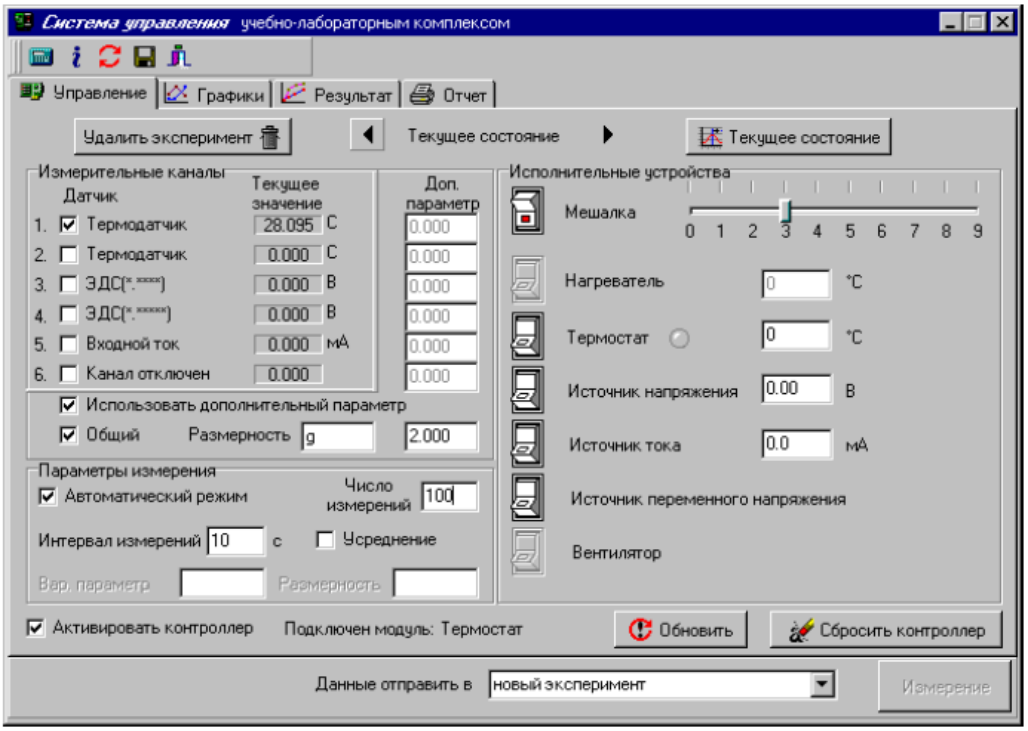
7. Включить перемешивание (смотри следующий раздел) и оставить прибор для термостатирования на 10 – 15 минут. После этого не рекомендуется делать с прибором каких-либо манипуляций кроме ввода в растворитель навески в надлежащий момент. Если по каким-то причинам потребуется включить или выключить мешалку, извлечь или поправить шприц (устройство выгрузки соли), то операции нужно повторить, начиная с термостатирования.

1.6 ПОЛУЧЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ КРИВОЙ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРА

1. Включить контроллер и компьютер (компьютер, контроллер и модуль «Термостат» должны быть соединены друг с другом должным образом еще до включения любого из этих устройств). Запустить программу управления УЛК «Химия» – elsms2.exe. В появившимся окне выбрать пункт «Работа с контроллером»:

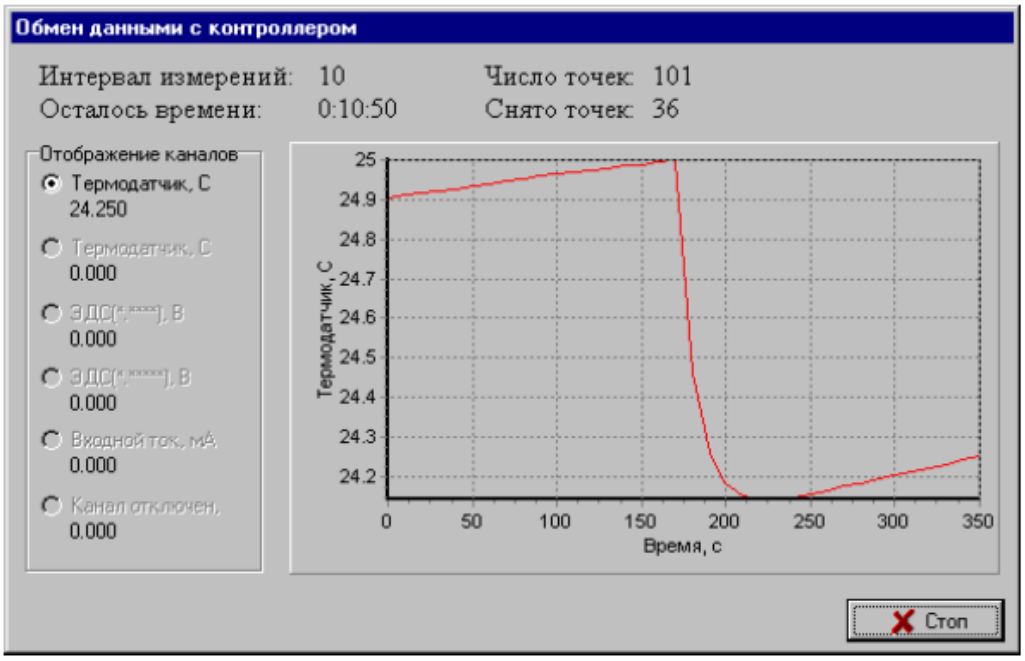


2. После нажатия клавиши «Вход» появится окно управления контроллером:



Тип модуля распознается программой автоматически. В группе «Измерительные каналы» установить термодатчик (1-й канал) и активировать контроллер.

3. В группе «Исполнительные устройства» установить скорость перемешивания (рекомендуемое значение –3) и включить перемешивание.
4. Оставить прибор для термостатирования на 10 – 15 минут.
5. В группе «Параметры измерения» включить «Автоматический режим», установить «Число измерений» = 100 (это максимально возможное значение). Установить «Интервал измерений» = 20, учитывая, что этот параметр вместе с предыдущим определяют максимально возможную длительность эксперимента. Отмеченные поля «Использовать дополнительный параметр», «Общий», а также значения «Размерность» и само значение параметра, показанное на вышеприведенном рисунке, означают, что навеска растворяемого вещества составляет 2 грамма.
6. По окончании термостатирования и ввода параметров включить измерение, нажав кнопку «Измерение». При этом появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером».



Кнопкой «Стоп» в этом окне можно завершить эксперимент, не дожидаясь накопления 100 точек, если по виду графика будет сделан вывод о том, что ***конечный период*** может быть завершен.

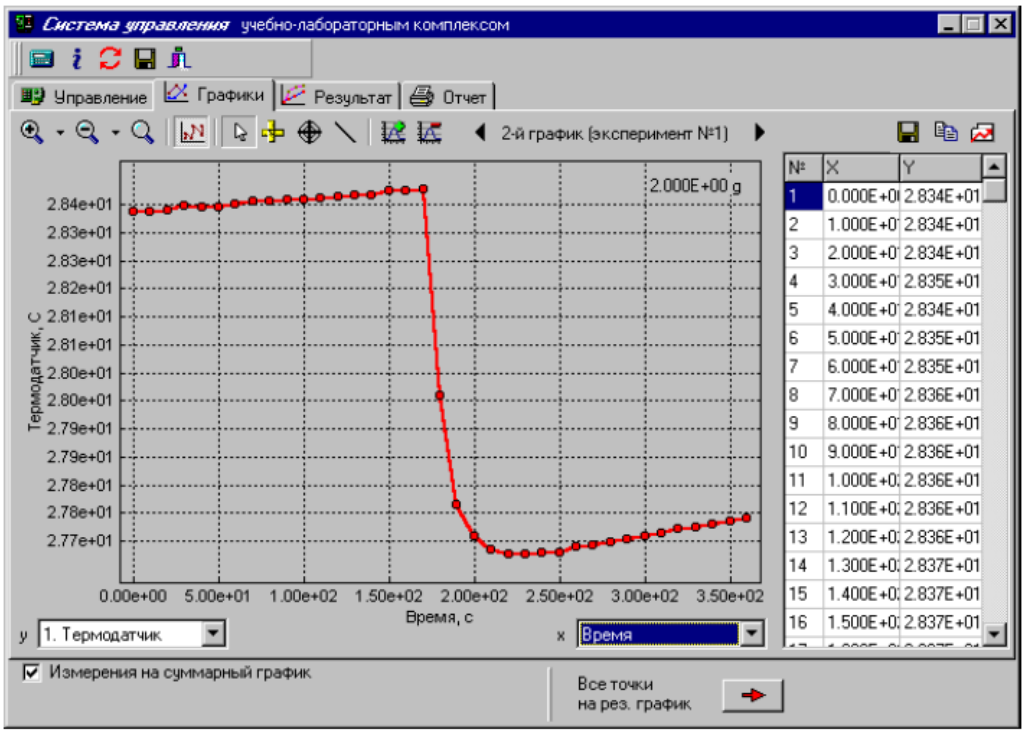
7. После запуска измерений следует накапливать данные (значения температуры через заданные интервалы времени) для ***начального периода***. Рекомендуемое время – 5 минут.
8. Затем с помощью устройства выгрузки внести растворяемое соединение (например, хлористый калий) в растворитель (например, воду). То есть

нажать на шток шприца, вставленного в крышку калориметрической ячейки. После того, как контейнер с растворяемым веществом попадет в растворитель желательно шток шприца вернуть в то же положение, что и до ввода вещества. Это нужно для того, чтобы условия теплообмена в калориметрической ячейке и ее ***тепловое значение*** изменились в наименьшей степени по сравнению с ***начальным периодом***. Момент ввода вещества в растворитель представляет собой конец ***начального периода*** и начало ***главного периода***. Точный момент окончания **главного периода** может быть определен только после окончания эксперимента по виду калориметрической кривой (после окончания ***главного периода*** зависимость температуры от времени приобретает приблизительно линейный характер, так же, как и в ***начальном периоде***). Для хорошо растворимых солей для записи ***главного периода*** обычно бывает достаточно 5–10 минут. Еще пять минут нужно продолжить записывать данные для ***конечного периода***. Таким образом, после ввода растворяемого вещества в растворитель следует продолжать сбор данных 10 – 15 мин.

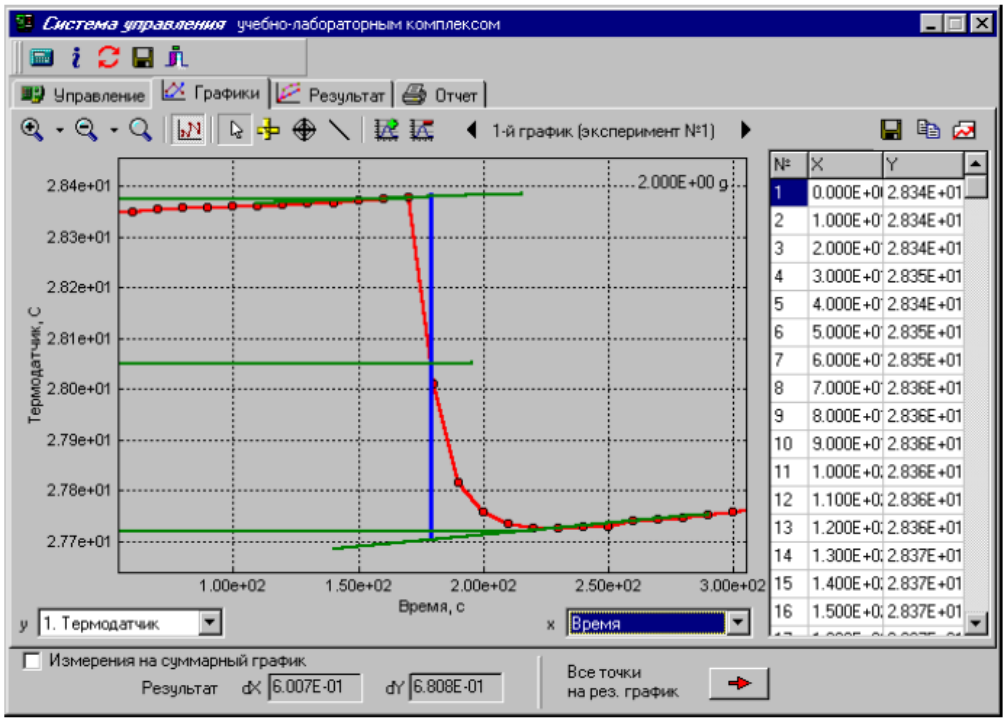
9. Опыт заканчивается нажатием клавиши «Стоп». При этом экспериментальные данные автоматически запоминаются, и установка переходит в режим управления. Для проведения следующих измерений необходимо нажать кнопку «Текущее состояние» и выполнить действия для другого эксперимента согласно пп. 2–9.

1.7 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРА

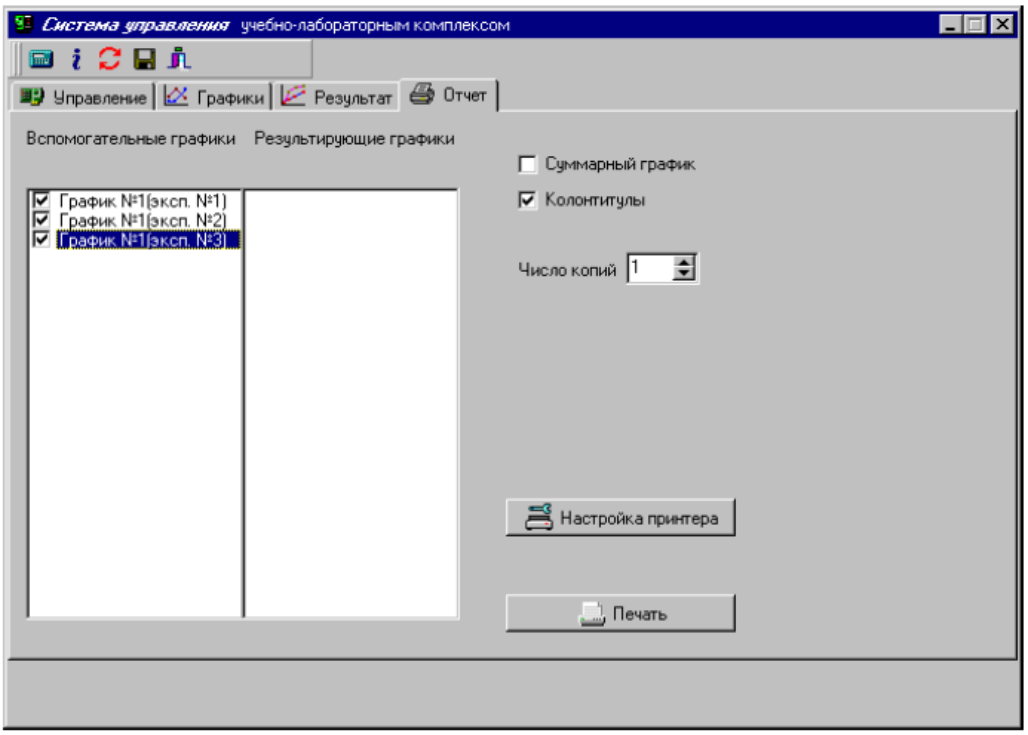
1. После проведения всех экспериментов выберите в окне программы «elsms2.exe» вкладку «Графики». Добавление графика осуществляется нажатием кнопки . После этого в специально появившемся окне выбираются данные для координаты «X» («Время»), «Y» («1 Термодатчик») и номер эксперимента. После этого в окне программы появится выбранная калориметрическая кривая:



2. Необходимые для определения ΔT линии проводятся следующим образом. Нажать кнопку «прямая линия» ( ), подвести курсор к соответствующей точке графика и нажать один раз на левую кнопку мыши. Повторное нажатие левой кнопки мыши фиксирует прямую линию на графике. Для измерения ΔT убрать «галочку» в поле «Измерения на суммарный график», затем провести вертикальную линию до пересечения с полученными линиями. Для этого нажать кнопку «линейка» ( ), установить курсор на одной из линий и провести вертикальную линию. В секторе «Результат» «dY» появится значение ΔT .



3. Полученные графики могут быть распечатаны на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемые для печати графики.



1.8 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КАЛОРИМЕТРИИ

В этом разделе в дополнение к предыдущему приведены некоторые сведения для проведения двух работ: «Определение теплоты нейтрализации» и «Определение теплоты гидратации сульфата меди». Однако при проведении каждой из этих работ предварительно следует определить ***тепловое значение калориметра***. Для этого нужно провести в калориметре процесс, теплота которого хорошо известна, и экспериментально измерив ΔT рассчитать W. В качестве такого процесса мы примем растворение хлорида калия в воде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЗНАЧЕНИЯ КАЛОРИМЕТРА (РАСТВОРЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ В ВОДЕ)

1. Взвесить на технических весах приблизительно 2 г хлорида калия. Тщательно растереть его в фарфоровой ступке. Взвесить пустое устройство для выгрузки с точностью не хуже чем 0,01 г. Поместить растертый хлорид калия в устройство для выгрузки, герметично закрыть его и повторно взвесить. Разность весов заполненного и пустого устройства для выгрузки представляет собой навеску хлорида калия m.
   Замечание: Конструкция данного учебного калориметра не позволяет получать точность лучше, чем 1%. Поэтому нет смысла взвешивать

навеску растворяемого вещества, например, с точностью до четвертого десятичного знака, что позволяют обычные аналитические весы. По этой же причине можно не учитывать различия в теплоемкостях чистой воды и раствора хлорида калия или же растворов других изучаемых солей (эти различия не превышают 1%). Именно поэтому тепловое значение калориметра, полученное для хлорида калия допустимо применять и для других растворов. Необходимо только помнить, что при замене воды в калориметрической ячейке ее количество не должно различаться в разных экспериментах более чем на 1%. То есть, наливая воды 80 мл, необходимо быть уверенным, что погрешность измерения этого объема не должна превышать 0,8 мл. Аналогичным образом во всех последующих расчетах необходимо обеспечить, чтобы погрешность, возникающая из-за округлений, также не превышала 1%.

2. Произвести растворение хлористого калия и получить скачок температуры ΔT.
3. Тепловое значение калориметра (W) определить по формуле: $W = \frac{Q}{\Delta T}$, где Q – количество теплоты, поглотившееся (эндотермический процесс) при растворении хлорида калия. Последняя величина может быть рассчитана, как произведение удельной теплоты растворения $\overline{Q}$ хлорида калия (справочная величина), выраженной в Дж/моль на число молей N растворенного хлорида калия: $Q = \overline{Q} \cdot N$. Число молей хлорида калия определяется из массы навески в граммах и молярной массы хлорида калия (M = 74,5 г/моль): $N = \frac{m}{M}$. Удельная теплота растворения $\overline{Q}$ хлорида калия зависит от температуры и для данной концентрации может быть взята из следующей таблицы:

Мольная удельная теплота растворения KCl в воде

Температура, ºС	$\overline{Q}$, Дж/моль
15	–18342
20	–17921
25	–17640
30	–17078

При оформлении работы наряду со значением постоянной калориметра [Дж/градус] следует обязательно привести график калориметрической кривой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

1. Определить тепловое значение калориметра (W).
2. В мерный цилиндр налить 0,65 мл 5М раствора NaOH. Добавить в цилиндр дистиллированную воду до общего объема 80 мл. Этот раствор поместить в калориметрическую ячейку.
3. В устройство для выгрузки поместить 0,65 мл 5М раствора HCl. Устройство выгрузки аккуратно закрыть герметичной пробкой и поместить в крышку калориметрической ячейки.
4. Провести калориметрический эксперимент и определить скачок температуры ΔT в результате реакции нейтрализации. Рассчитать количество теплоты по формуле $Q = \Delta T \cdot W$. Определить удельную теплоту нейтрализации: $\overline{Q} = Q/N$, где N – число молей HCl.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ СУЛЬФАТА МЕДИ

1. Определить тепловое значение калориметра (W).
2. Провести растворение (2 г соли в 80 мл дистиллированной воды) кристаллогидрата – медного купороса. Рассчитать удельную (мольную) теплоту его растворения $\overline{Q}_{р(КГ)}$.
3. Провести растворение (2 г соли в 80 мл дистиллированной воды) безводной соли – сульфата меди. Рассчитать удельную (мольную) теплоту его растворения $\overline{Q}_{р(БВ)}$.
4. В соответствии с законом Гесса теплота гидратации безводного сульфата меди (с образованием пятиводного гидрата – медного купороса) $\overline{Q}_{Г}$, может быть рассчитано по формуле:
   $\overline{Q}_{Г} = \overline{Q}_{р(БВ)} - \overline{Q}_{р(КГ)}$
   (обратите внимание, что эта формула справедлива только для мольных удельных величин)

Примечание: При оформлении работы обязательно должны быть приведены калориметрические кривые с указанием на графике, к какому процессу относится эта кривая.

2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: понятие о равновесии, правило фаз Гиббса, использование его для анализа диаграмм фазовых равновесий. Понятия: фаза, компонент, число степеней свободы. Диаграмма состояния «температура–состав», построение ее по кривым охлаждения «температура–время». Различные типы диаграмм состояния. Термический анализ. Термопары.

2.1 ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

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

Экспериментальные данные используются для построения фазовой диаграммы системы в координатах «состав – температура». Работа может быть выполнена с использованием специального модуля «Термический анализ» УЛК «Химия».

В модуле «Термический анализ» есть три группы гнезд для размещения ампул. Первая группа, предназначенная для нагревания ампул, имеет четыре гнезда (два из которых, *5* и *6*, имеют термодатчики для фиксирования температуры в ходе нагревания) и снабжена нагревательным элементом. Вторая группа (расположенная посередине) имеет семь гнезд и предназначена для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте. Третья группа – измерительный блок – имеет четыре гнезда (*1, 2, 3, 4*), предназначенных для охлаждения предварительно нагретых ампул с фиксированием температуры в каждой ампуле в ходе охлаждения. Этот блок снабжен вентилятором для обдува ампул воздухом.

2.2 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛЕГКОПЛАВКИХ СИСТЕМ

В работе методом термического анализа определяется температура кристаллизации при различных составах двухкомпонентной системы «нафталин – дифениламин». Используемые в работе вещества образуют

гомогенные расплавы и нерастворимы друг в друге в твердокристаллическом состоянии.

Цель работы: экспериментально изучить зависимость температуры от времени при охлаждении расплавов известного состава, определить температуры фазовых переходов и построить фазовую диаграмму двух компонентной системы «нафталин–дифениламин».

Задачи:

1. Построить кривые охлаждения смесей дифениламина и нафталина различных составов;
2. Провести анализ кривых охлаждения и определить температуры фазовых переходов для различных смесей;
3. По полученным данным построить фазовую диаграмму системы дифениламин–нафталин;
4. Провести полный анализ диаграммы: определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме, определить тип равновесия между тремя фазами.

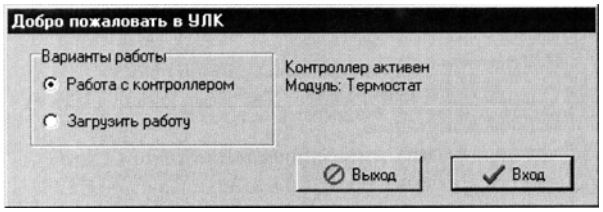
Оборудование:

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер; модуль «Термический анализ» в комплекте с герметичными капсулами, которые содержат смеси нафталина и дифениламин различных составов (от 10 до 90 %) и ампулы с чистым нафталином и дифениламином.

Порядок выполнения работы

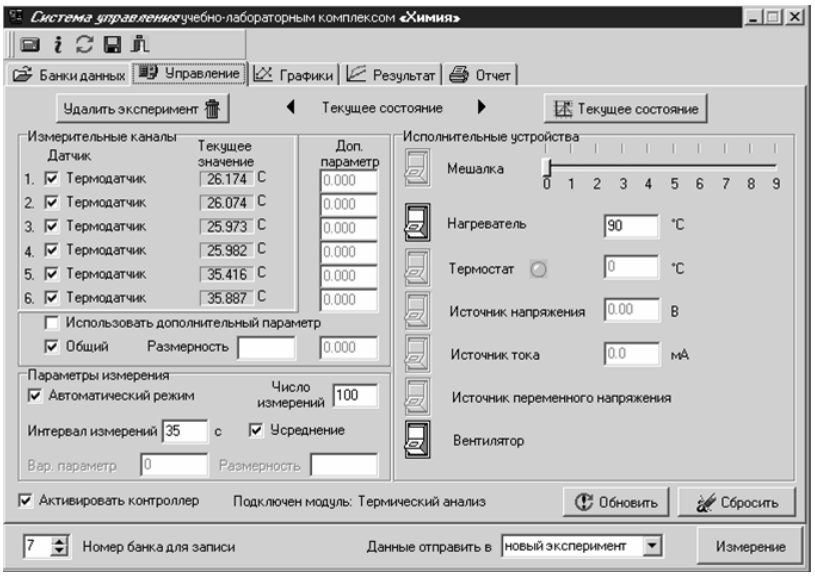
Включить контроллер, компьютер и запустить программу управления УЛК «Химия» – elsms2.exe.

В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» необходимо выбрать вариант *«Работа с контроллером»* и нажать кнопку *«Вход»*.



Для установления соответствия между измерительными каналами и датчиками в окне «*Система управления УЛК*» в разделе «*Управление*»

необходимо включить используемые в работе термодатчики (в данном случае все шесть).



В ходе проведения работы кривые охлаждения одновременно строятся для нескольких ампул, поэтому для каждой ампулы указывается ее состав. Для этого нужно убрать галочку в поле *«Общий»* и установить пункт *«Использовать дополнительный параметр»*. Размерность указать в поле *«Размерность»*. Затем необходимо в соответствующих полях *«Дополнительный параметр»* для каждого канала ввести процентную концентрацию дифениламина в ампуле.

Состав смеси в ампулах

№ смеси	Дифениламин, % масс.	Нафталин, % масс.
0	0	100
1	10	90
2	20	80
3	30	70
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	70	30
8	80	20
9	90	10
10	100	0

Далее необходимо установить следующие *«Параметры измерения»*: число измерений – 100, интервал измерений – 35 секунд, включить автоматический режим и усреднение.

Ампулы, выбранные для текущего эксперимента, необходимо разместить в нагревательном блоке. Ампулы с высоким содержанием нафталина (*№0* и *1*) требуют большего времени нагрева и их следует установить в ячейки нагревателя, имеющие термодатчики.

Установка температуры нагревателя и его включение, а также включение вентилятора модуля производится в группе элементов *«Исполнительные устройства»*. Ампулы *№ 0,1,2* требуют нагрева 110 ^{0}С, *№ 3,4,5* – 100 ^{0}С, остальные – до 90 ^{0}С. Контролировать температуру в ампулах можно, следя за показаниями термодатчиков на *5* и *6* измерительных каналах.

Когда температура в ампулах достигнет заданной величины, необходимо их переместить в измерительный блок для проведения охлаждения. Затем изменить температуру нагревателя, включить вентилятор и нажать кнопку *«Измерение»*. Пока идут измерения нужно поместить в нагревательный блок следующую порцию ампул.

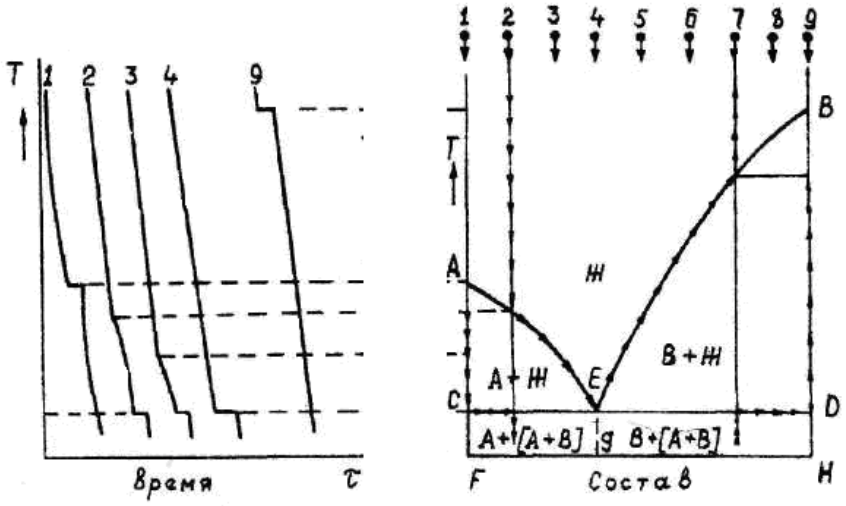
Появится окно *«Обмен данными с контроллером»,* в котором будет отображаться кривая изменения измеряемого параметра. Для выбора нужной зависимости необходимо выбрать соответствующий канал.

Измерения проводят до температуры 25–26 ^{0}С и заканчивают путем нажатия кнопки *«Стоп»*. После этого экспериментальные данные передаются в программу.

Чтобы сохранить данные нужно перейти в окно *«Результат»* и нажать на значок «*Добавить график».* В специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах. Необходимо выбрать для оси *X* «*Время*», а для оси *Y* – «*1 Термодатчик*» и нажать кнопку *«Принять»*. Далее нажать на значок «Дискета», который расположен в правой части окна над таблицей с экспериментальными данными, и сохранить в соответствующую папку. Тоже повторить для *2, 3* и *4 Термодатчиков*.

Далее следует все повторить для оставшихся ампул. Для этого необходимо перейти в окно *«Управление»* и нажать кнопку *«Текущее состояние»*.

Отчёт должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, порядок выполнения работы, таблицы с экспериментальными данными, кривые охлаждения для систем определённого состава и фазовую диаграмму, построенную по экспериментальным данным для всех систем, с указанием фазового состояния, отвечающего полям на диаграмме.



а б

Пример построения фазовой диаграммы:
а – Кривые охлаждения для смесей различного состава;
б – Диаграмма плавкости бинарной системы.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ, ПЛАВЯЩИХСЯ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Измерение температуры осуществляется с помощью термопары. Возникающую ЭДС можно измерить потенциометром ЭПП-09.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовить смеси KNO_3 и $NaNO_3$ в пропорциях, указанных в таблице:

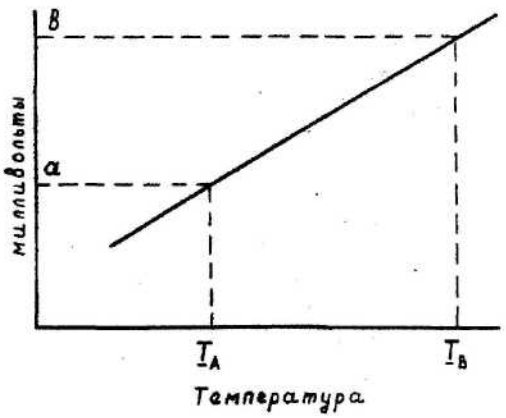
№ смеси	KNO_3 навеска, г	$NaNO_3$ навеска, г
1	10	–
2	8	2
3	6	4
4	5	5
5	4	6
6	2	8
7	–	10

2. Исследуемые смеси тщательно перемешать в ступке и насыпать в пробирки, пронумеровать в соответствии с порядковым номером смеси в таблице.

3. Содержимое каждой пробирки расплавить на газовой горелке и в расплав поместить термопару таким образом, чтобы спай не касался дна и стенок пробирки. Убрать газовую горелку и поместить пробирку в нагретый

массивный металлический блок для равномерного охлаждения. Затем включить диаграммную ленту и записать кривую охлаждения до затвердевания расплава. После этого содержимое пробирки вновь расплавить, вынуть термопару из расплава и тщательно очистить от кристаллов соли, чтобы предыдущий расплав не загрязнял последующий.

4. По «площадкам» на кривых охлаждения чистых веществ определяют показания потенциометра при их кристаллизации, а по справочнику – истинные температуры плавления их. На основании полученных данных строят калибровочную кривую температура – деление диаграммной ленты самописца.



Калибровочная кривая термопары

5. После этого на кривых охлаждения отметить точки, отвечающие кристаллизации сплава. Это будут горизонтальные или слегка наклонные площадки для процессов кристаллизации чистых веществ или эвтектики и перегибы на кривой при кристаллизации других смесей.

6. По полученным данным построить диаграмму состояния системы. По оси абсцисс откладывают состав сплавов, по оси ординат – температуру начала кристаллизации сплава.

7. Пользуясь полученной диаграммой состояния системы, определить состав контрольной смеси.

2.3 ПЕРЕГОНКА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: неограниченно смешивающиеся жидкости, идеальные растворы, закон Рауля, 1-й и 2-й законы Коновалова. Способы выражения состава растворов. Устройство рефрактометров и методика определения показателя преломления.

Жидкости, которые смешиваются между собой в любых соотношениях, называются *неограниченно смешивающимися*. Смеси таких жидкостей встречаются в технологических процессах перегонки, ректификации, в которых эти смеси подвергаются разделению.

В зависимости от температуры и состава, неограниченно смешивающихся жидкостей могут образовываться системы, содержащие разное число фаз различной природы. Для описания их возможных состояний используют диаграммы состояния.

Диаграммами состояния называют графическое изображение областей стабильности различных фаз системы. Каждая точка на диаграмме соответствует какому-либо состоянию системы с определенным составом и температурой. Точку на диаграмме называют фигуративной точкой.

Диаграмма кипения – частный случай диаграммы состояния. Диаграмма кипения содержит две кривые – линию жидкости и линию пара, построенные при постоянном давлении. Нижняя линия (линия жидкости) показывает зависимость температуры начала кипения жидкой смеси от её состава. Верхняя линия (линия пара) показывает зависимость температуры начала конденсации насыщенного пара от его состава.

Рассмотрим диаграмму кипения на примере смеси бензол – толуол (см. рисунок) По оси абсцисс отложен состав системы, выраженный в массовых процентах бензола (w). Массовый процент толуола равен ($100\text{-}w$). Общая масса системы считается заданной и постоянной, поэтому при увеличении доли бензола доля толуола уменьшается.

По оси ординат отложена температура. Температура кипения чистого толуола обозначена на диаграмме, как t_t. Температура кипения чистого бензола обозначена $t_Б$.

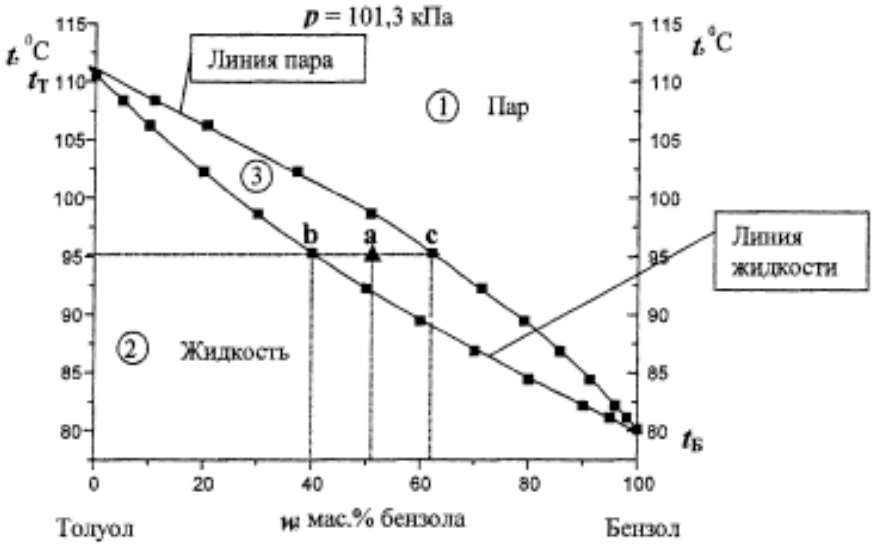


Диаграмма кипения смеси бензола и толуола

Линии жидкости и пара делят диаграмму на три поля:

Поле (1) – область пара. В этой области существует только одна фаза – насыщенный пар. В каждой точке этой области плотность системы и другие физические характеристики одинаковы, поэтому эта область называется гомогенной.

Поле (2) – область жидкости. В этой области существует только одна фаза, но эта фаза – жидкость. Область жидкости – гомогенная.

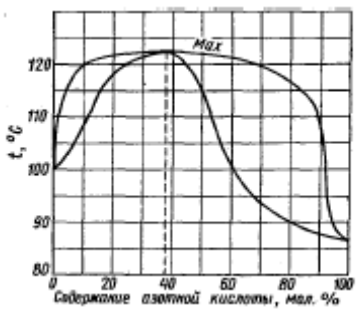
Поле (3) – область сосуществования кипящей жидкой смеси и равновесного с ней пара. Здесь сосуществуют две фазы. Это гетерогенная область.

Перегонка занимает наиболее важное место среди многочисленных методов очистки и выделения органических веществ. Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно тогда, когда образующийся при перегонке пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью. Д.П. Коновалов установил законы, характеризующие соотношения между составами равновесных жидкостей и пара. Согласно *первому закону Коновалова,* повышение относительного содержания данного компонента в жидкой фазе вызывает увеличение относительного содержания его в парах. При этом в двухкомпонентной системе пар (по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью) относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

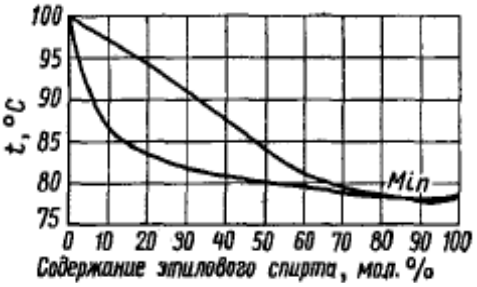
Для определения составов жидкости и находящегося с ней в равновесии пара, надо провести ноду. Нода – это отрезок изотермы **bc** в двухфазной области диаграммы. Пересечение ноды с линией жидкости (точка b) определяет состав жидкой фазы: 40 масс.% бензола и 60 масс.% толуола.

Персечение ноды с линией пара (точка с) определяет состав паровой фазы: 62 масс.% бензола и 38 масс.% толуола. Как видно, при кипении в двух фазной области пар обогащается (по сравнению с жидкостью) легкокипящим компонентом.

Некоторые жидкости, взятые в определенных соотношениях, образуют смеси, при перегонке которых состав пара не отличается от состава жидкости. Согласно *второму закону Коновалова*, точки максимума и минимума на кривой зависимости температуры кипения от состава как раз и соответствуют таким растворам. В качестве примера на рисунке а) приведена соответствующая диаграмма состояния для смеси с максимумом температуры кипения (азотная кислота – вода), а на рисунке б) — для смеси с минимумом температуры кипения (этиловый спирт – вода). *Растворы, неразделимые с помощью перегонки, называются азеотропными, или нераздельнокипящими*, так как они перегоняются без изменения состава и температуры кипения.



а

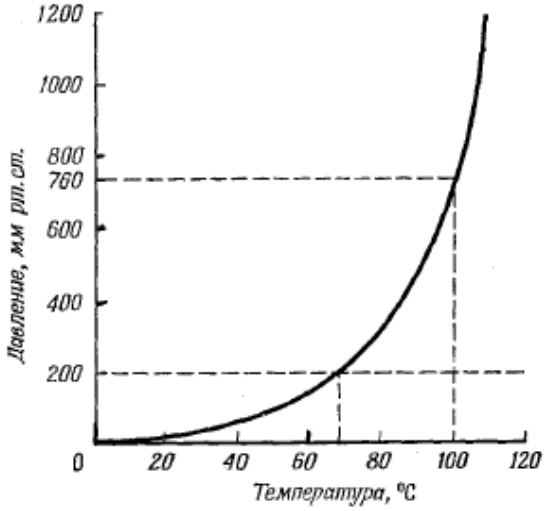


б

Диаграммы состояния для смеси: а – азотная кислота – вода, б – этиловый спирт – вода

Перегонка (дистилляция) представляет собой процесс, при котором перегоняемую жидкость нагреванием переводят в парообразное состояние; образовавшийся пар конденсируется в холодильнике, и чистый дистиллят поступает далее в приемник.

Над всеми жидкостями в результате их испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, и, следовательно, определенное давление пара. Величина этого давления зависит от природы жидкости и температуры. С повышением температуры давление пара над жидкостью сильно возрастает. Это можно показать на примере воды. Температуру, при которой давление пара становится равным внешнему давлению, называют *температурой кипения*.



Зависимость давления водяного пара от температуры

Диаграммы кипения реальных смесей можно построить только по экспериментальным данным. Однако для идеальной системы, компоненты которой при смешивании всегда дают идеальные растворы, диаграмму кипения легко рассчитать теоретически. Для этого используют законы Рауля и Дальтона, связывающим парциальное давление (т.е. давление, обусловленное парами данного компонента) с мольной долей компонента в жидкой и паровой фазах.

Согласно закону Рауля, парциальное давление P_i компонента в насыщенном паре над раствором равно произведению давления P_i^* насыщенного пара этого вещества в чистом виде при той же температуре, умноженному на его мольную долю в растворе x_i:

$$P_i = P_i^* \cdot x_i \qquad (5)$$

Согласно закону Дальтона, парциальное давление P_i компонента паровой фазы равно произведению общего давления пара $P_{общ}$ на мольную долю y_i этого компонента в паровой фазе:

$$P_i = P_{общ} \cdot y_i, \qquad (6)$$

Исходя из этих уравнений, можно получить уравнения, связывающие общее давление пара ($P_{общ}$) для бинарной смеси с мольными долями компонентов (обозначим их А и В) в паровой и жидкой фазе:

$$P_{общ} = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_A^*(1 - x_B) + P_B^* x_B;$$

$$y_B = \frac{P_B^* x_B}{P_{общ}}; \qquad (7)$$

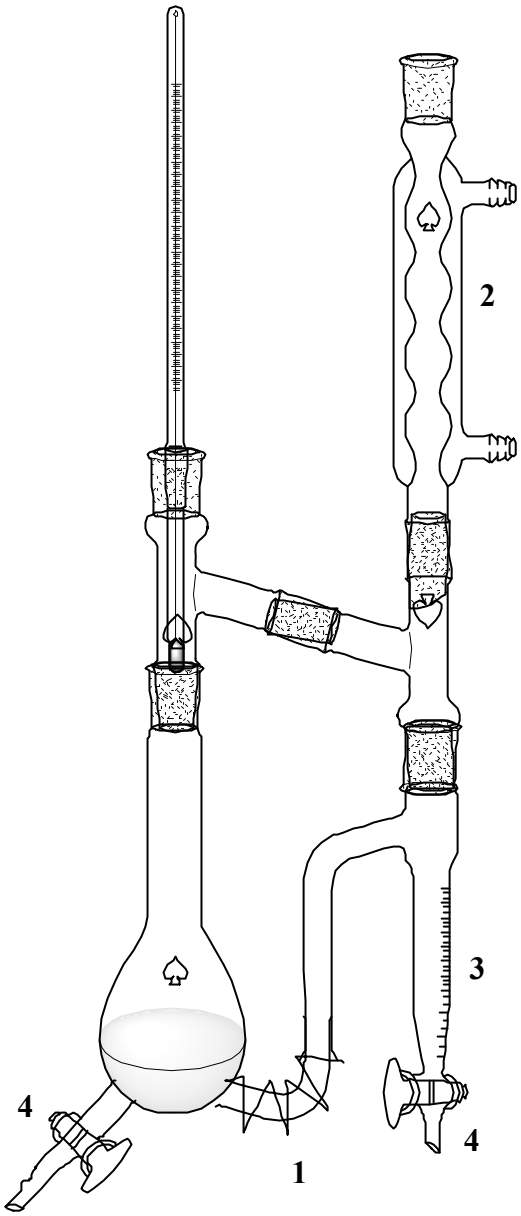
$$x_B = \frac{P_{общ} - P_A^*}{P_B^* - P_A^*}. \qquad (8)$$

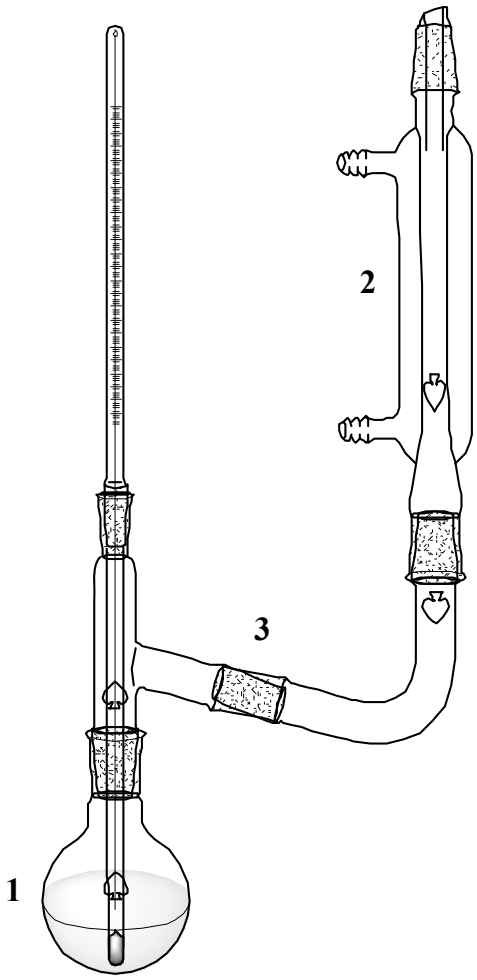
Для построения нижней линии диаграммы кипения достаточно рассчитать для различных температур значения x_B по уравнению (8), зная зависимости давлений насыщенных паров компонентов от температуры. Затем для каждого значения x_B на нижней линии при соответствующей температуре по уравнению (7) находят величину y_B.

2.4 ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР

Данные о равновесиях между жидкостью и паром являются основой для проектирования промышленных процессов ректификации и дистилляции. Типичная фазовая диаграмма такого равновесия для бинарной смеси представляет собой график зависимости состава равновесных жидкой и паровой фазы от температуры при атмосферном давлении.

Для построения таких диаграмм используются приборы различной конструкции. Точные результаты можно получить, использую прибор, принципиальная схема которого приведена на рисунке справа. В нем достигается непрерывная циркуляция паров жидкости во всем пространстве прибора. Жидкость обогревается электрическим нагревателем **1**, а паровая фаза охлаждается в холодильнике **2** и капает в сборник **3**. После достижения равновесия пробы жидкой и паровой фазы отбираются путем открытия кранов **4**, не разбирая весь прибор.





В более примитивном приборе жидкость доводится до кипения в сосуде **1**, снабженном холодильником (рисунок слева). Холодильник **2** может вращаться на шлифе **3** таким образом, что в верхнем положении он служит обратным холодильником, а при повороте вниз – используется для отбора дистиллята. Состав жидкой смеси отличается от состава равновесного с ней пара, если смесь не является азеотропной. Поэтому после образования даже небольшого количества пара состав жидкости изменяется. Применение обратного холодильника и отбор лишь небольшого количества дистиллята позволяют избежать значительного изменения состава жидкости по сравнению с первоначальным.

Проводя нагревание жидких смесей различного состава, можно построить диаграммы в координатах температура кипения – состав жидкой фазы и температура кипения – состав паровой фазы.

2.5 ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА ПО ПЕРЕГОНКЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В заранее приготовленные сухие колбы емкостью 20 мл с притертыми пробками наливают смесь 2 жидкостей в определенных соотношениях (по указанию преподавателя). Далее с помощью рефрактометра измеряют показатели преломления чистых жидкостей и приготовленных смесей и по полученным данным строят график зависимости показателя преломления от состава смеси. Состав смеси выражают в мольных долях.

Укрепив при помощи лапки на штативе прибор, наливают в него исследуемую жидкость. Во избежание перегрева жидкости и для достижения равномерности кипения в сосуд помещают мелкие кусочки фарфоровых трубок или стеклянные капилляры. Затем в горлышко сосуда вставляют пробку с термометром. К прибору присоединяют холодильник и начинают нагревать.

Холодильник сначала присоединяется как обратный. Термометр опускают так, чтобы его шарик был погружен в жидкость. После того, как показания термометра перестанут заметно изменяться, холодильник поворачивают вокруг шлифа и в заранее приготовленный сосуд с притертой

пробкой отбирают несколько капель конденсата. Во избежание изменения состава пробы сосуд рекомендуется поместить в тающий лед или холодную воду (ни в коем случае не держать в руках).

Затем холодильник вновь ставят в верхнее положение и продолжают кипятить 2–3 минуты, при этом температура не должна отличаться от температуры до взятия пробы более, чем на 1°С. Если температура кипения после отбора пробы изменится, следует учесть это при построении диаграммы, т.е. использовать среднее значение температуры кипения данного состава пробы. После этого нагревание прекращают, прибор снимают с лапки и содержимое выливают в сосуд для органических остатков.

Такой же опыт проводят с остальными смесями и чистыми компонентами (в последнем случае термометр рекомендуется помещать в паровую фазу). Перед каждым опытом кусочки фарфора заменяют новыми, а сосуд и холодильник ополаскивают исследуемым раствором.

Содержимое компонентов в отобранных пробах, т.е. состав пара над кипящей жидкостью для всех приготовленных смесей, определяют, используя показатель преломления n конденсата и график зависимости показателя преломления жидкости от состава.

Все измерения показателя преломления проводят по возможности быстро, причем перед каждым измерением необходимо тщательно удалить при помощи фильтровальной бумаги предыдущую пробу. Температура, при которой измеряются показатели преломления смесей и конденсатов, должна быть одинаковой.

1. Экспериментальные данные заносят в таблицу и на одном графике строят диаграммы в координатах состав жидкой фазы (мольная доля легкокипящего компонента x_1, ось абсцисс) – температура кипения (ось ординат) и состав паровой фазы – температура кипения.

n (жидкая фаза)	n (конденсат паровой фазы)	x_1 (жидкая фаза)	x_1 (паровая фаза)	Температура кипения

2. Постройте также диаграмму в координатах состав жидкой фазы – состав паровой фазы. На этом же графике покажите, какой была бы диаграмма, если бы смесь жидкостей вела себя как идеальная.

3. С помощью компьютера постройте фазовую диаграмму, если бы смесь жидкостей вела себя как идеальная. Используйте уравнение Антуана $\lg P = A - B/(T+C)$ для описания зависимости давления пара чистых веществ P в бар от абсолютной температуры T. Параметры уравнения Антуана A, B, C для различных веществ можно взять из справочных таблиц.

Основные физико-химические параметры чистых жидкостей, рекомендуемых для использования в работе

Жидкость	Формула	*M*, г/моль	Плотность, г/см^3	$t_{кип}$, ^{0}C (при p = 1 атм)	n_D^{20}
Ацетон	C_3H_6O	58,08	1,483	56,24	1,3560
Бензол	C_6H_6	78,11	0,790	80,10	1,4978
Хлороформ	$CHCl_3$	119,38	0,879	61,15	1,4455
Толуол	C_7H_8	92,14	0,867	110,6	1,4969
Тетрахлорметан	CCl_4	153,82	1,587	76,72	1,4601

Параметры уравнения Антуана

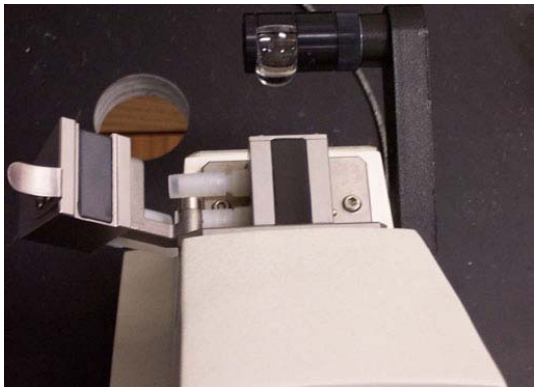
Жидкость	*A*	*B*	*C*
Ацетон	4,42448	1312,253	–32,445
Бензол	4,72583	1660,652	–1,461
Хлороформ	4,56992	1486,455	–8,612
Толуол	4,07827	1343,943	–53,773
Тетрахлорметан	4,02291	1221,781	–45,739

Инструкция по измерению показателя преломления

Для выполнения работы используется цифровой рефрактометр «Abbe Way-2S».

Цифровой рефрактометр «Abbe Way-2S»

Необходимо включить рефрактометр, нажав на кнопку Power, дать прибору прогреться 5 минут, затем открыть верхнюю крышку призмы, осторожно, чтобы не оцарапать, протереть фильтровальной бумагой поверхности верхней и нижней призм. Протирать призмы необходимо перед каждым новым нанесением на них жидкости и по окончании работы.



Призмы рефрактометра

Для определения показателя преломления пипеткой нанести 1–3 капли вещества до покрытия всей поверхности призмы и плотно закрыть крышку. Глядя в окуляр и вращая кольцо установки, добиться появления границы светотени в поле окуляра. Вращая кольцо ручной коррекции дисперсии в пазу под окуляром, добиться, чтобы эта граница стала чёткой. Кольцом установки совместить границу светотени с перекрестьем нитей окуляра.

Нажать на кнопку «Read». На дисплей будет выведено значение показателя преломления. Повторить измерение для каждой исследуемой жидкости по 2-4 раза.

Для калибровки прибора используется показатель преломления чистой воды, который при 20°С составляет 1,3330.

2.6 КРИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Ознакомиться со следующими теоретическими вопросами: основы термодинамической теории растворов. Закон Рауля. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора (диаграммы *P–T* для растворов различной концентрации). Криоскопическая и эбулиоскопическая константы. Криоскопический и эбулиоскопический методы измерения молярной массы растворенного вещества. Изотонический коэффициент.

Количественная связь между понижением температуры замерзания раствора и его концентрацией лежит в основе некоторых методов исследования растворов, в частности, определения молярной массы растворенного вещества в предельно разбавленном растворе или активности растворителя и растворенного вещества в более концентрированных растворах. Метод, в основу которого положено определение температуры замерзания растворов, называется криоскопией.

Молярная масса растворенного вещества (M), не диссоциирующего в растворе на ионы (неэлектролита), связана с понижением температуры замерзания ($\Delta T_{зам}$) растворителя уравнением:

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot \Delta T_{зам}}, \qquad (9)$$

где m_1 – масса растворенного вещества в граммах; m_2 – масса растворителя в граммах; K – криоскопическая константа растворителя (мольное понижение температуры замерзания).

В растворах электролитов общее число частиц увеличивается вследствие диссоциации растворенного вещества на ионы. Поэтому понижение температуры замерзания для электролитов больше, чем для растворов неэлектролитов той же молярности. В этом случае зависимость между понижением температуры замерзания раствора ($\Delta T_{зам}$) и моляльной концентрацией растворенного вещества (n) выражается уравнением:

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot n = i \cdot K \cdot \frac{m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot M}, \qquad (10)$$

где i – так называемый изотонический коэффициент.

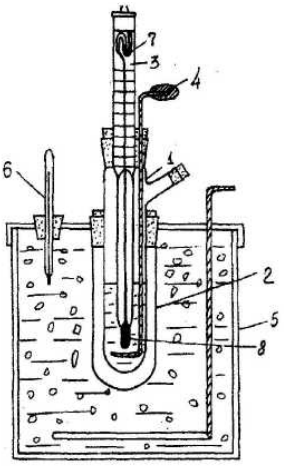
Для электролитов:

$$i = 1 + (\nu - 1) \cdot \alpha, \qquad (11)$$

где α – степень диссоциации; ν – число ионов, которые образуются при электролитической диссоциации одной молекулы растворенного вещества.

Описание прибора для криоскопических определений

Для криоскопических определений применяют прибор, схема которого изображена на рисунке. Основной частью прибора является стеклянная широкогорлая пробирка (1) для растворителя. Пробирка закрывается корковой пробкой, в которую вставлен термометр Бекмана (3) так, чтобы стенки его не касались стенки пробирки. В другое отверстие вставляется мешалка (4). При помощи резиновой прокладки пробирка с веществом помещается в воздушную стеклянную пробирку (2) (необходимую для равномерного охлаждения раствора), которая погружается в толстостенный стакан (5), наполненный охладительной смесью (лед + соль). Внутри толстостенного стакана установлены мешалка (4) и термометр (6).



Метастатический термометр Бекмана

При криоскопических исследованиях измерение температуры замерзания следует производить с возможно большей точностью, так как обычно понижения температуры незначительны. Поэтому пользуются метастатическим термометром Бекмана, позволяющим наблюдать изменения температуры до 0,002°С. Наличие запасного резервуара (7) позволяет менять количество ртути в основном, нижнем резервуаре (8) и благодаря этому значительно расширить диапазон измеряемых температур.

Установка термометра. Термометр устанавливается по температуре замерзания растворителя, которая является самой высокой температурой измерения. В силу этого термометр предварительно "настраивают" по температуре замерзания растворителя, регулируя количество ртути таким образом, чтобы при этой температуре ртутный столбик находился в верхней части шкалы (между 3 и 5 делениями). Для этого в отдельном стакане готовят смесь воды со льдом (если работают с водными растворами) или охлажденную до 5–5,5°С воду (при работе с растворами бензола) и

погружают в этот стакан термометр Бекмана и обычный термометр, с ценой деления 0,1°С. Через несколько минут наблюдают положение мениска ртутного столбика в термометре Бекмана. Если при температуре замерзания растворителя мениск ртути остановился ниже третьего деления шкалы, то ртуть добавляют, переливая ее из верхнего резервуара.

Для этого вынимают термометр из стакана и подогревают нижний резервуар термометра рукой до тех пор, пока ртуть в виде маленькой капли не выступит в верхней части запасного резервуара. Затем переворачивают термометр, при этом ртуть в верхнем запасном резервуаре соединяется с выступающей из капилляра каплей. После этого возвращают осторожно термометр в прежнее положение и погружают в стакан с водой, имеющий температуру на 1,5 – 2°С выше температуры замерзания растворителя. При этом необходимо следить, чтобы ртуть в верхней части резервуара не оторвалась от ртутного столбика шкалы. Через несколько минут вынимают термометр и энергичным, но аккуратным встряхиванием удаляют излишек ртути, который переходит в верхний, запасной резервуар. Затем термометр погружают в жидкость, температура которой равна температуре замерзания чистого растворителя, и проверяют правильность установки.

После установки термометр протирают фильтровальной бумагой и используют в дальнейшей работе. Обращаться с установленным термометром следует исключительно осторожно, его нельзя переворачивать, встряхивать, класть на стол, браться руками за нижний резервуар и т.п. с тем, чтобы избежать отрыва капли ртути, выступающей в верхней части запасного резервуара.

2.7 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КРИОСКОПИИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТА

В стакане готовят охладительную смесь из толченого льда, или снега с солью при измерениях в водных растворах, или из снега и воды, если в качестве растворителя используется бензол. Температура охладительной смеси контролируется обычным термометром и должна быть на 8 – 10°С ниже температуры замерзания растворителя, но не больше, так как в противном случае получается излишне быстрое охлаждение исследуемого раствора, что приводит к неправильному определению $T_{зам}$. Охладительная смесь в стакане должна быть в таком количестве, чтобы уровень жидкости в пробирке после сборки прибора был ниже уровня охладительной смеси. Это необходимо для равномерного охлаждения пробирки.

В пробирку с помощью пипетки вносят 50 мл растворителя (бензол и другие ядовитые жидкости набираются в пипетку грушей), вставляют мешалку и термометр Бекмана, опускают ее в широкую пробирку и ставят в стакан, наполненный охладительной смесью.

Жидкость в пробирке все время перемешивают, наблюдая за ртутным столбиком. Ртуть в капилляре обычно опускается ниже температуры замерзания вследствие переохлаждения, а затем, с началом кристаллизации растворителя, поднимается вверх и держится на одном уровне (остается постоянной) в результате выделения скрытой теплоты кристаллизации. Наивысшая достигнутая температура, остающаяся некоторое время постоянной, и есть истинная температура замерзания, при которой жидкая и твердая фазы находятся в равновесии. Не следует сильно переохлаждать жидкость (для чистого растворителя допустимо на 0,5 – 1,0°С), так как это приводит к выделению большого количества кристаллов и дает ошибки в определениях.

В том случае, если температура понизилась более, чем на 1 – 1,5°С ниже температуры замерзания растворителя, необходимо ввести в растворитель кристаллик чистого растворителя.

Для этого небольшую пробирку с чистым растворителем помещают в охладительную смесь, а получив кристаллик растворителя, переносят его при помощи стеклянной палочки в пробирку. Затем начинают энергичное перемешивание, отмечают максимальную температуру, достигнутую после переохлаждения.

Определив температуру замерзания чистого растворителя $T_{зам}$, повторяют измерения до тех пор, пока полученные отсчеты не будут совпадать с точностью 0,002 – 0,003°С. Средний результат 4 – 5 измерений и будет температурой замерзания. При повторных измерениях, вынув из прибора пробирку с термометром Бекмана, расплавляют образовавшиеся кристаллы погружением в стакан с водой, температура которой на 3 – 4° выше комнатной, после чего снова повторяют определение $T_{зам}$. Ни в коем случае не следует вынимать термометр Бекмана из пробирки до расплавления твердой фазы, так как в противном случае из-за примерзания нижнего шарика термометра к стенке пробирки термометр может быть поврежден.

После определения температуры замерзания чистого растворителя приступают к определению температуры замерзания раствора. На аналитических весах взвешивают бюкс с исследуемым веществом с точностью до 0,0001 г, а затем отсыпают часть вещества в пробирку и снова взвешивают. Количество введенного вещества определяют по разности бюкса

до и после высыпания вещества в пробирку. Навеска вещества берется не более 0,2 – 0,3 г.

После введения анализируемого вещества необходимо проверить отсутствие кристалликов вещества на стенках пробирки или термометра. Затем приступают к измерению температуры замерзания раствора $T_{зам}$. Как и в случае замерзания растворителя, температуру замерзания раствора определяют по максимальному поднятию уровня ртути после переохлаждения. Температуру кристаллизации раствора определяют 3 – 4 раза и из полученных данных рассчитывают среднюю температуру кристаллизации раствора, а также разность средних температур кристаллизации растворителя и раствора.

Температуру замерзания определяют для нескольких концентраций раствора, начиная с наименьшей и вводя каждый раз новую порцию вещества. Понижение температуры замерзания для раствора наибольшей концентрации не должно превышать 0,7 – 1,0°С.

Полученные данные подставляют в формулу (9) и вычисляют значение кажущейся молярной массы. Затем строят график “кажущаяся молярная масса – концентрация” и, экстраполируя его на нуль концентрации, находят значение истинной молярной массы. Результаты измерений и расчетов записываются в таблицу.

№ опыта	$T_{зам}$	$\Delta T_{зам}$	$M_{каж}$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА В РАСТВОРЕ

Определение понижения температуры замерзания проводят так же, как и для неэлектролита. Затем рассчитывают степень электрической диссоциации по формулам (10) и (11). Рассчитанные данные сравниваются с литературными.

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ.

Константой равновесия химической реакции называется отношение термодинамических активностей продуктов и исходных веществ в степенях стехиометрических коэффициентов. Например, для реакции xX + yY = pP + qQ константа равновесия равна:

$$K = \frac{a_P^p a_Q^q}{a_X^x a_Y^y}. \qquad (12)$$

Для процессов, протекающих в газовой фазе при низких давлениях или в разбавленных растворах, активности можно считать пропорциональными концентрациям или парциальным давлениям веществ, а за стандартное состояние принимается концентрация 1 М или давление 1 бар. Тогда константа равновесия численно равна:

$$K = \frac{[P]^p[Q]^q}{[X]^x[Y]^y} \text{ (для растворов и газов) либо } K = \frac{p_P^p p_Q^q}{p_X^x p_Y^y} \text{ (для газов).} \quad (13)$$

При этом константа равновесия – всегда безразмерная величина, однако ее величина изменится, если за стандартное состояние вместо 1 бар принять, например, 1 мм.рт.ст. Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса процесса соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \qquad (14)$$

Поскольку величина энергии Гиббса зависит от температуры, константа равновесия тоже зависит от температуры, причем выполняется соотношение:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (15)$$

Из этого выражения следует хорошо известный принцип, гласящий, что при повышении температуры равновесие экзотермических процессов смещается влево.

Если известна константа равновесия, то можно рассчитать, какими будут равновесные концентрации всех веществ в смеси при заданных начальных концентрациях реагентов. Их величины необходимо знать для проектирования установок для проведения промышленных химических процессов, многие из которых осуществляются в условиях равновесия (например, хорошо известный вам синтез аммиака или метанола).

С помощью констант равновесия можно охарактеризовать не только химические реакции, но и такие процессы, как, например, испарение (в этом случае константа равновесия численно равна давлению насыщенного пара вещества) или межфазное распределение (константа равновесия равна отношению концентраций веществ в двух фазах). Еще одним важнейшим

физико-химическим процессом, который характеризуют с помощью констант равновесия, является диссоциация растворенных веществ в воде и других ионизирующих растворителях, в частности, диссоциация кислот и оснований. Для характеристики силы кислот используют величину константы диссоциации K_a или ее отрицательный логарифм $\mathrm{p}K_a = -\lg K_a$.

3.1 ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ИНДИКАТОРА

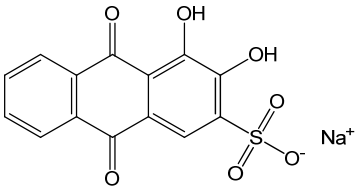
Кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или основания, у которых отличается окраска протонированной и непротонированной форм. В их растворах устанавливается равновесие:

$$\mathrm{HIn} \rightleftarrows \mathrm{H}^+ + \mathrm{In}^-$$

Константа этого равновесия, или константа кислотности индикатора $K_a = \dfrac{[\mathrm{H}^+][\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]}$. Изменение окраски происходит при значениях pH раствора около $\mathrm{p}K_a$ индикатора. При кислотно-основном титровании обычно выбирают индикатор так, чтобы значение $\mathrm{p}K_a$ попадало в скачок титрования, поэтому может создаться впечатление, что переход цвета происходит в одной точке, при определенном значении pH, хотя это не так. При $\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_a+1$ около 9% молекул индикатора находится в форме In^-, а при $\mathrm{pH}=\mathrm{p}K_a-1$ около 9% молекул индикатора находится в форме HIn. Между этими значениями pH, в диапазоне шириной примерно 2 единицы обычно можно наблюдать невооруженным глазом постепенный переход окраски индикатора. Для точного же определения величины K_a необходимо использовать инструментальные методы, например, спектрофотометрию.

Основные принципы спектрофотометрии, устройство и методика работы со спектрофотометром ПЭ-5400ВИ приведены в приложении. Настоящую работу можно выполнять и на других моделях спектрофотометров, в том числе в режиме записи УФ-спектра с компьютера.

В качестве изучаемого индикатора можно взять ализариновый красный С:



Этот краситель меняет свой цвет в водном растворе как при подкислении (с розового на желтый), так и при подщелачивании (на фиолетовый).

Приготовление растворов, необходимых для эксперимента.

Приготовьте раствор твердого индикатора в воде с концентрацией около 1 г/л, 0,2 М растворы NaOH или KOH и сильной кислоты (HCl или H_2SO_4). Универсальный буферный раствор готовится из уксусной, фосфорной и борной кислот так, чтобы в конечном растворе молярная концентрация каждой из них была одинаковой (0,05 М). К этой смеси до нужного значения pH добавляется 0,2 М раствор гидроксида натрия или калия.

1. Погрузите электрод pH-метра в универсальный буферный раствор с pH около 7, к которому добавлено небольшое количество раствора индикатора. Приливая к этой смеси по каплям разбавленный раствор сильной кислоты (например, HCl), определите диапазон значений pH, в котором происходит изменение окраски раствора. (В этом диапазоне при дальнейшем добавлении раствора кислоты происходит видимое изменение цвета раствора, его ширина должна быть около 2 единиц pH). Запишите верхнюю и нижнюю границы этого диапазона pH_1 и pH_2. Если вы прилили слишком много кислоты и не смогли определить значения pH_1 и pH_2, добавляйте к этому раствору разбавленный раствор щелочи, обратный переход окраски будет наблюдаться в том же диапазоне pH.

2. Добавляя к универсальному буферному раствору по каплям разбавленный раствор щелочи (например, NaOH) или сильной кислоты (например, HCl), приготовьте раствор со значением $pH > pH_1 + 2$. Также приготовьте раствор с $pH < pH_2 - 2$. Обозначим эти растворы как раствор 1 и раствор 2. (Часть любого из этих растворов можно использовать в качестве раствора сравнения для установки нуля спектрофотометра).

Точно отмерьте 10 мл раствора 1 и добавьте с помощью дозатора 1 мл раствора индикатора, а затем перемешайте. Поместите эту смесь в измерительную кювету и измерьте величину оптической плотности раствора при различных значениях длин волн от 400 до 750 нм через каждые 50 нм. Повторите то же самое с раствором 2. На основании полученных данных, выберите рабочую длину волны λ.

3. Приготовьте три раствора с pH между pH_1 и pH_2. Значения pH этих растворов должны делить этот диапазон на примерно равные части, т.е. быть близки к $\frac{3pH_1+pH_2}{4}, \frac{pH_1+pH_2}{2}, \frac{pH_1+3pH_2}{4}$. Для каждого из растворов повторите следующий эксперимент. Точно отмерьте 10 объемных частей (например, 20 мл) раствора и добавьте с помощью дозатора 1 объемную часть (например, 2 мл) раствора индикатора, а затем перемешайте. (Объем выбирается таким, чтобы раствора было достаточно для измерения pH и спектрофотометрии).

Определите точное значение pH этой смеси с помощью pH-метра. Затем поместите ее в измерительную кювету и измерьте величину оптической плотности при длине волны λ.

4. На основании полученных данных найдите для каждого значения pH отношение концентраций двух форм индикатора и значение константы кислотности K_{1a}. Определите среднее значение pK_{1a} для трех различных pH. Рассчитайте значение стандартной энергии Гиббса диссоциации индикатора.

5. Аналогичным образом определите значение второй константы кислотности ализаринового красного С K_{2a}, соответствующее переходу окраски в щелочной среде.

Вопросы к работе.

1. Какие процессы приводят к изменению окраски ализаринового красного С в кислой и щелочной среде?
2. Как выбрать рабочую длину волны спектрофотометра?
3. Как зависит оптическая плотность раствора от концентраций двух форм индикатора?
4. Как связаны K_a и pK_a?

РАБОТА СО СПЕКТРОФОТОМЕТРОМ ПЭ-5400ВИ

Спектрофотометр – прибор, предназначенный для измерения оптической плотности жидкостей с целью определения концентрации растворенных в них компонентов. Его использование основано на законе Бугера – Ламберта – Бера, согласно которому изменение интенсивности параллельного монохроматического пучка света при его прохождении через раствор поглощающего свет вещества с концентрацией *c* описывается формулой:

$$\lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon l c, \quad (16)$$

где I_0 – сила света до его прохождения через раствор, I – сила света после прохождения через раствор, l – толщина слоя раствора (кюветы), c – молярная концентрация раствора, ε – коэффициент экстинкции – индивидуальная характеристика растворенного вещества, зависящая также от длины волны света. Величина $\lg\frac{I_0}{I}$ также называется оптической плотностью и обозначается символом D или A. Если поглощающих свет растворенных веществ несколько, то оптическая плотность равна сумме вкладов от каждого из них: $D = \sum_i \varepsilon_i l c_i$.

Спектрофотометр ПЭ-5400ВИ состоит из следующих основных частей (см. рисунок):

1. галогенная лампа как источник света;
2. монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
3. кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
4. детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
5. электроника, обеспечивающая проведение измерений и управление работой прибора;
6. цифровой индикатор (дисплей) для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.

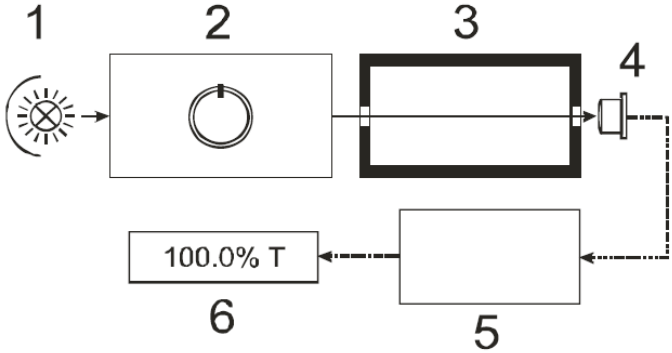


Схема устройства спектрофотометра ПЭ-5400ВИ

Общий вид спектрофотометра представлен на рисунке ниже.

Спектрофотометр ПЭ-5400ВИ. Обозначения: 1 – ручка перемещения кювет; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – панель управления.

Инструкция по работе со спектрофотометром

Убедитесь, что в кюветном отделении на пути светового пучка ничего не установлено, и крышка кюветного отделения закрыта. Включите спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора. Раздастся звуковой сигнал и на дисплее начинает отображаться ход процедуры самодиагностики. Процедура длится около 50

секунд. По ее завершении на дисплее появляется надпись «Прогрев… Пропуск – люб. кнопка» и отображается время, оставшееся до завершения прогрева. Затем спектрофотометр переходит в режим измерения и автоматически выполняет процедуру калибровки нуля. В это время не следует открывать крышку кюветного отделения.

Для установки рабочей длины волны нажмите кнопку ПЕРЕХОД λ. На дисплее отобразится окно ввода нового значения длины волны.

Ввод значения осуществляется изменением значения каждого знакоместа числа, отображаемого в нижней строке дисплея. Изменяемое знакоместо подсвечивается белым маркером. Перемещение маркера производится с помощью кнопок ◄ λ (МЕНЮ) и λ ► (НОЛЬ). Изменение значения выбранного знакоместа производится прокруткой значений кнопками ▲ и ▼.

Для установки введённого значения длины волны нажмите кнопку ВВОД/СТАРТ. После того, как длина волны была изменена, прибор автоматически возвращается в режим измерения. Для отмены изменений и возврата в режим измерения нажмите кнопку ОТМЕНА/СТОП.

После изменения длины волны прибор автоматически выполняет процедуру обнуления, поэтому рекомендуется предварительно поместить в рабочую зону кювету с раствором сравнения и закрыть крышку кюветного отделения. В противном случае далее будет необходимо выполнить обнуление с помощью кнопки НОЛЬ.

Используя кнопку РЕЖИМ, перейдите в измерения оптической плотности А.

В этом режиме на дисплее высвечивается установленное значение длины волны и измеренное значение оптической плотности.

Для измерения оптической плотности раствора в ячейки кюветодержателя установите кювету с исследуемым раствором и кювету с раствором сравнения. Закройте крышку кюветного отделения. Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подведите в рабочую зону кювету с раствором сравнения. При необходимости установите длину волны. Если по каким-либо причинам значение нуля оптической плотности не откалибровано на установленной длине волны, то при закрытой крышке кюветного отделения нажмите кнопку НОЛЬ. На дисплее должно высветиться значение 0,000. Если отображаемое значение отличается от величины 0,000 более чем на 0,001, повторите обнуление.

Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подведите в рабочую зону кювету с исследуемым раствором. Зафиксируйте отображаемое на дисплее значение оптической плотности.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия. В 2 кн. Под ред. Краснова К.С. 3-е изд., испр., 2001, М.: Высшая школа.

2. Еремин В.В., Каргов С.И. и др. Основы физической химии. Ч. I. Теория, 2013, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.

3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов. 7-е издание, стереотипное, 2009, М.: Высшая школа.

4. Гельфман М.И. Практикум по физической химии, 2004, С-Пб: Лань, ISBN 5-8114-0604-5

5. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия: Теория и практика, 1989, М., Химия

6. Silbey R.J., Alberty R.A., Bawendi M.G. Physical Chemistry, 4th ed. 2005, New York: Wiley & Sons.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЭНТАЛЬПИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ 3
1.1. ТЕПЛОТА, ЭНТАЛЬПИЯ, УДЕЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ, ... 3
ПРЕДЕЛЬНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ 3
1.2 ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ПОЛУАДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА 4
1.3 ПОСТОЯННАЯ КАЛОРИМЕТРА 7
1.4 ОПИСАНИЕ КАЛОРИМЕТРА «УЛК ХИМИЯ» 9
1.5 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ 10
1.6 ПОЛУЧЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ КРИВОЙ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРА 11
1.7 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРА 13
1.8 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КАЛОРИМЕТРИИ 15
2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ 18
2.1 ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ 18
2.2 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ 18
2.3 ПЕРЕГОНКА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ 24
2.4 ПРИБОРЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР 28
2.5 ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА ПО ПЕРЕГОНКЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ 29
2.6 КРИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ 33
2.7 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО КРИОСКОПИИ 35
3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ 38
3.1 ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОНСТАНТ КИСЛОТНОСТИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ИНДИКАТОРА 39
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА 44