

## 235. Понижение точки замерзания воды

### Введение

Условием кристаллизации является равенство давления насыщенного пара растворителя над раствором давлению пара над твёрдым растворителем. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, это равенство всегда будет достигаться при температуре более низкой, чем температура замерзания растворителя. Так, океанская вода начинает замерзать при температуре около минус 2 °С. Разность между температурой кристаллизации растворителя  $T_{fr}^{\circ}$  и температурой начала кристаллизации раствора  $T_{fr}$  приводит к понижению температуры кристаллизации. Изменение температуры кристаллизации бесконечно разбавленных растворов не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально моляльной концентрации раствора  $m$ .

$$T_{fr}^{\circ} - T_{fr} = Km \quad (1)$$

Моляльная концентрация — количество растворённого вещества (число молей) в 1000 г растворителя. Измеряется в [моль/кг]. Поскольку по мере кристаллизации растворителя из раствора концентрация последнего возрастает, растворы не имеют определённой температуры замерзания и кристаллизуются в некотором интервале температур. Коэффициент пропорциональности  $K$  в выражении (1) — это криоскопическая постоянная растворителя, имеющая физический смысл понижения температуры кристаллизации раствора с концентрацией 1 моль/кг. Для воды она равна 1.86 К·моль<sup>-1</sup>·кг.

В свойствах смесей есть интересная закономерность: температура плавления смеси нескольких веществ ниже, чем температура плавления каждого из чистых веществ по отдельности. Например, температура плавления чистой воды (в виде льда или снега) 0°С. Если смешать лёд с поваренной солью, то смесь начинает плавиться при более низких минусовых температурах. Температура плавления зависит от соотношения льда и соли, скорости перемешивания и даже степени измельчения льда. Самая низкая температура замерзания данного раствора соли называется *криогидратной* температурой (точкой). Для раствора NaCl криогидратная температура минус 21,2°С при концентрации 23,1%.

Криоскопическим методом можно определить молекулярную массу вещества. Молекулярная масса — масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы, численно равна молярной массе, но, однако, они различаются по размерности.

Для растворов, проводящих электрический ток (электролитов) в отклонение температуры замерзания раствора Вант-Гофф внес поправку, учитывающую диссоциацию молекул растворённого вещества — изотонический коэффициент  $i$ :

$$T_{fr}^{\circ} - T_{fr} = iKm. \quad (2)$$

### Цель работы

Измерить криоскопическую константу воды; молекулярную массу вещества; изотонический коэффициент Вант-Гоффа

### Решаемые задачи

- ✓ измерение температуры с помощью термопары
- ✓ использования прибора для криометрических измерений для измерения температуры замерзания растворов
- ✓ наблюдение фазового перехода первого рода

**Приборы и принадлежности**

- ✓ Мерный цилиндр 100мл
- ✓ Фарфоровая ступка, 113 мм Ш
- ✓ Ванночки для весов
- ✓ Воронка
- ✓ Адаптер, конус резьба
- ✓ Цифровой термометр
- ✓ Шпатель, 150 x 5 мм
- ✓ Шпатель с наконечником в виде ложки, 150 x 22 мм
- ✓ Фарфоровый пестик, длина 100 мм
- ✓ Датчик температуры NTC , длинный
- ✓ Аппарат для определения молярной массы - температура застывания
- ✓ Гидрохинон, 250 г
- ✓ Хлорид натрия, 500г
- ✓ Цифровой секундомер
- ✓ Прецизионные электронные весы TE-153

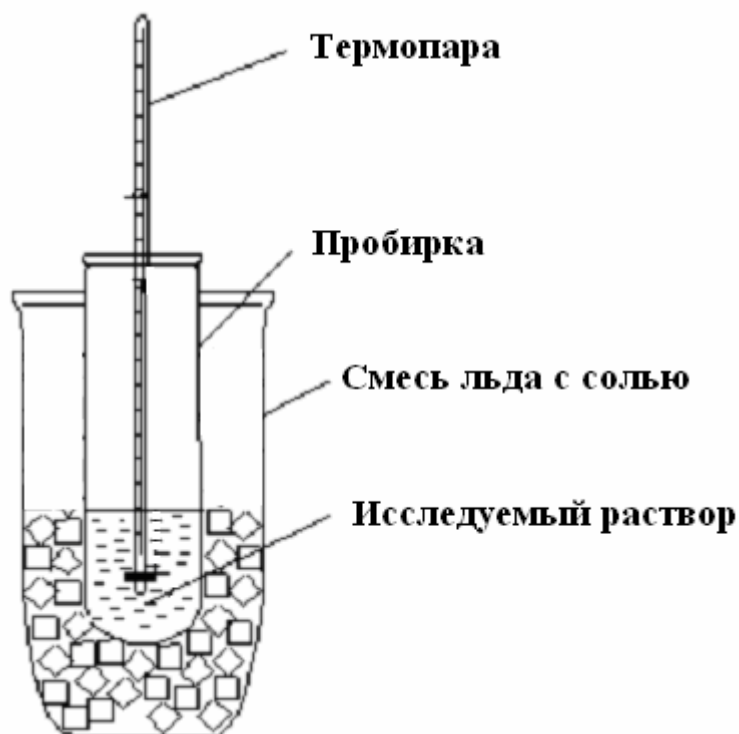


Рис.1. Прибор для криометрических измерений.

### **Требования безопасности при использовании сосуда Дьюара**

Опасность взрыва: прибор для криометрических измерений является тонкостенным, вакуумированным стеклянным сосудом, который может быть разбит в результате механического воздействия.

- ✓ Не ударяйте и не роняйте прибор
- ✓ Не позволяйте каким либо твердым предметам падать на поверхность или во внутрь сосуда
- ✓ Не царапайте стеклянную поверхность острым предметом

### **Подготовка установки к работе**

1. Для того чтобы повысить точность измерений необходимо, чтобы охлаждение исследуемой жидкости происходило как можно медленнее. Для этого служит воздушная прослойка между внешней и внутренней пробирками. При проведении опыта исследуемую жидкость необходимо постоянно перемешивать для её равномерного охлаждения.
2. Лёд перед проведением эксперимента необходимо измельчить, потом поместить в стеклянный сосуд и смешать с солью.

### **Выполнение измерений**

#### **Упражнение 1. Определение криоскопической константы воды.**

1. Положите раздробленный лёд в емкость для криометрических измерений, смешайте лёд с солью KCl.
2. Налейте дистиллированную воду в пробирку так, чтобы уровень жидкости не превышал уровень льда. Осторожно опустите её в прибор и с помощью термопары определите температуру замерзания.
3. Измерьте температуру замерзания заранее приготовленных лаборантом растворов. Для каждого раствора определите температуру замерзания. Для этого налейте раствор в пробирку и определите с помощью термопары температуру замерзания. Пробирку вынимают из льда, осторожно нагревают рукой для расплавления образовавшихся кристаллов льда (при правильном проведении опыта кристаллы должны образовываться в объёме жидкости, а не на стенках пробирки). После того, как все кристаллы расплавились, опыт повторяют. Если разность между первым и вторым полученными значениями  $t_0$  превышает 0.1 С, опыт проводят ещё раз. Проведите измерения для всех готовых растворов.

4. Сосчитайте моляльную концентрацию раствора. Постройте график зависимости измеренной температуры замерзания от моляльной концентрации растворов. По тангенсу угла наклона графика определите криоскопическую константу воды и сравните её с табличным значением.

**Упражнение 2. Определение молекулярной массы растворенного вещества криоскопическим методом.**

5. Приготовьте раствор соли вещества – неэлектролита, молекулярную массу которого надо определить (по указанию преподавателя или лаборанта), предварительно взвесив вещество  $m_1$  и определив объем дистиллированной воды  $V$ . По формуле  $m_2 = \rho \cdot V$ , где  $\rho$  - плотность воды, сосчитайте массу воды.
6. Определите температуру замерзания. Для этого налейте раствор в пробирку и определите с помощью термопары температуру замерзания. Пробирку вынимают из льда и осторожно нагревают рукой для расплавления образовавшихся кристаллов льда (при правильном проведении опыта кристаллы должны образовываться в объеме жидкости, а не на стенках пробирки). После того, как все кристаллы расплавились, опыт повторяют. Если разность между первым и вторым полученными значениями  $t_0$  превышает 0.1 С, опыт проводят ещё раз.
7. Сосчитайте понижение температуры кристаллизации раствора:

$\Delta t_{кр} = t_{кр}(0\%) - t_{кр}$	<b>(3)</b>
--	------------

8. По формуле (4) рассчитайте молекулярную массу растворенного вещества, где  $K$  – криоскопическая константа воды,  $m_1$  – растворенного вещества,  $m_2$  – масса воды:

$M = K \frac{1000 \cdot m_1}{m_2 \cdot \Delta t_{кр}}$	<b>(4)</b>
--	------------

9. Сравните полученное значение с табличным. Вычислите относительную ошибку определения молекулярной массы и предельную погрешность метода.

**Упражнение 3. Определение степени диссоциации электролита криоскопическим методом.**

10. Приготовьте раствор соли вещества – электролита (по указанию преподавателя или лаборанта), предварительно взвесив дистиллированную воду и вещество.
11. Определите температуру замерзания. Для этого налейте раствор в пробирку и определите с помощью термопары температуру

замерзания. Пробирку вынимают из льда и осторожно нагревают рукой для расплавления образовавшихся кристаллов льда (при правильном проведении опыта кристаллы должны образовываться в объёме жидкости, а не на стенках пробирки). После того, как все кристаллы расплавились, опыт повторяют. Если разность между первым и вторым полученными значениями  $t_0$  превышает 0.1 С, опыт проводят ещё раз.

12. По формуле (3) сосчитайте понижение температуры кристаллизации раствора.

13. По формуле (5) рассчитайте изотонический коэффициент Вант-Гоффа, где  $K$  – криоскопическая константа воды,  $m_1$  – масса растворенного вещества,  $m_2$  – масса воды,  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества (табличное значение):

$i = \frac{m_2 \cdot \Delta t_{кр} \cdot M}{1000 \cdot K \cdot m_1}$	(5)
--	-----

14. По формуле (6) рассчитайте степень диссоциации электролита.

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}, \quad (6)$$

где  $\nu$  – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита.

15. Сравните полученное значение с табличным. Вычислите относительную ошибку определения изотонического коэффициента Вант-Гоффа и предельную погрешность метода.

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ**  
*Кафедра общей физики*

**Р.М. Еремина, В.В. Налетов, А.И. Скворцов, И.В. Яцык,  
Д.С. Блохин, К.С. Усачев**

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**  
**ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ**

**Методические указания по выполнению  
лабораторных работ  
общего физического практикума  
по молекулярной физике и термодинамике**

**Казань – 2014**

**УДК 530.10**  
**ББК 22.36**  
**Э 41**

*Принято на заседании кафедры общей физики  
Протокол № 7 от 24 февраля 2014 года*

**Рецензент:**

доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры промышленной электроники КГЭУ В.А. Уланов

**Еремина Р.М., Налетов В.В., Скворцов А.И., Яцык И.В.,  
Блохин Д.С., Усачев К.С.**

**Фазовые переходы. Второе начало термодинамики/**  
сост. Р.М. Ерёмина, В.В. Налетов, А.И. Скворцов и др.-Казань:  
Казан. ун-т, 2014.-57с.

Методическое пособие «Фазовые переходы. Второе начало термодинамики» предназначены для студентов естественно - научных специальностей университетов. Приводятся описания лабораторных работ физического практикума общего курса физики, раздел «Молекулярная физика и термодинамика», по теме «Основания молекулярно-кинетической теории. Законы идеального газа». В каждой работе даны подробные описания установок, ход выполнения работ и список вопросов для самостоятельной подготовки.

© Еремина Р.М. и др, 2014  
© Казанский университет, 2014