

Министерство образования и науки Российской Федерации
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Методические указания к лабораторной работе
по дисциплине «Физическая химия»

Составитель О. А. Кузнециков

Волгоград
ВолгГАСУ
2016



© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный
архитектурно-строительный университет», 2016

УДК 544.35(076.5)
ББК 24.56я73
И889

Исследование температуры кипения разбавленных растворов
И889 [Электронный ресурс] : методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Физическая химия» / М-во образования и науки Рос. Федерации, Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т; сост. О. А. Кузнечиков. — Электронные текстовые и графические данные (0,3 Мбайт). — Волгоград : ВолгГАСУ, 2016. — Учебное электронное издание сетевого распространения. — Систем. требования: РС 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0. — Официальный сайт Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Режим доступа: <http://www.vgasu.ru/publishing/on-line/> — Загл. с титул. экрана.

Описана природа явлений понижения и повышения температур фазовых переходов растворов, даны теоретические основы методов эбуллиоскопии и криоскопии. Дано описание лабораторной работы по определению молярной массы растворенного вещества эбуллиоскопическим методом.

Для студентов направления 08.03.01 «Строительство» по профилю подготовки «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» очной формы обучения.

УДК 544.35(076.5)
ББК 24.56я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ	3
1.1. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРОВ	3
1.2. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД РАСТВОРАМИ. ПЕРВЫЙ ЗАКОН РАУЛЯ.....	5
1.3. ВТОРОЙ ЗАКОН РАУЛЯ. КРИОСКОПИЧЕСКАЯ И ЭБУЛЛИОСКОПИЧЕСКАЯ КОНСТАНТЫ	8
1.4. ЗАКОНЫ РАУЛЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	11
1.5. КРИОСКОПИЧЕСКИЙ И ЭБУЛЛИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	12
1.6. ЭБУЛЛИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ.....	14
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	15
2.1 ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ	15
2.2 ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ.....	15
2.3 ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ	15
2.4 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	16
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	18
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	19

1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Температуры кипения и замерзания растворов

Из повседневного опыта известно, что водные растворы различных веществ замерзают при температуре более низкой, чем температура замерзания чистой воды.

В ряде случаев представляется, (и как далее будет показано — ошибочно), что это явление можно объяснить добавлением к растворителю вещества с более низкой температурой кристаллизации как это имеет место, например, для водных растворов спирта или антифризов — водных растворов этилен-, пропиленгликоля, метилового спирта и глицерина (табл.1). Однако, добавление к воде глицерина, температура плавления которого выше, чем у воды, также вызывает аналогичный эффект понижения температуры замерзания раствора.

Таблица 1

Температура замерзания водных растворов некоторых жидкостей

Растворенное вещество	Массовая доля, %	Температура замерзания раствора, °С	Температура замерзания растворенного вещества, °С
Метиловый спирт	55	– 40,3	–97
Этиловый спирт	32	– 22	–115
Этиленгликоль	50	– 35,8	–13
Пропиленгликоль	59	– 49,4	–60
Глицерин	70	– 38,9	+17

К тому же, понижение температуры замерзания всегда наблюдается и для растворов тех веществ, которые являются твердыми при обычных и даже очень высоких температурах: солей, щелочей, водорастворимых органических веществ, например, сахара. На этом явлении основано, в частности, действие антигололедных реагентов. Основным составным компонентом любого такого реагента является хлорид кальция CaCl_2 , смесь которого с водой в правильно подобранном соотношении может не замерзать вплоть до температуры минус 51°C . На низкой температуре замерзания основано также использование водных растворов хлоридов натрия и кальция в качестве хладагентов при отрицательных температурах (соответственно до минус 21 и до минус 51°C).

Таблица 2

Температура замерзания водных растворов некоторых солей

Соль	Массовая доля, %	Температура замерзания раствора, $^\circ\text{C}$
NaCl	23	-21
MgCl_2	21	-33,5
KCl	20	-11
CaCl_2	30	-51

Менее наглядно, но также хорошо известно явление, когда температура кипения раствора оказывается выше, чем температура кипения исходного растворителя, причем такое повешение наблюдается в случае добавления к воде твердых веществ (соли, щелочи, тот же сахар) или высококипящих жидкостей (например, серная кислота). Поэтому *рассолы*, т.е. достаточно концентрированные растворы солей, могут использоваться в качестве теплоносителей (преимущественно в лабораторной в технике), когда надо нагреть содержимое в обогреваемой емкости до температуры более высокой, чем $97-98^\circ\text{C}$ (табл. 3), которые можно обеспечить подачей кипящей воды, а обогрев паром (например, водяной пар давления 6 атм имеет температуру около 160°C) невозможен.

Таблица 3

Солевые ванны, используемые в лабораторной практике

Соль	Масса соли на 100 г воды, в г	Температура кипения раствора, $^\circ\text{C}$
NaCl	40,7	108-109
NH_4Cl	87,1	114,8-115
K_2CO_3	202,5	133,5
CaCl_2	305	178

Как для замерзания, так и для кипения понижение температуры $\Delta T_{\text{зам}}$ и $\Delta T_{\text{кип}}$ тем больше, чем больше содержание растворенного вещества.

Таким образом, изменение температур фазовых переходов следует объяснять не тем, что в растворе сочетаются вещества с более высокими или низкими температурами кипения или плавления, а энергетическими изменения-

ми при образовании растворов. Между молекулами растворителя и растворенного вещества возникают дополнительные ван-дер-ваальсовы силы. Добавление, например, соли в воду приводит к образованию новых, дополнительных связей между молекулами воды и ионами натрия и хлора.

Однако при количественной оценке изменения температур фазовых переходов исходят не из энергетических параметров, а используют то обстоятельство, что это явление тесно связано с изменением давления насыщенного пара растворителя. Оказывается, что имеет место понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором p_A по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем p_A^0 . Именно величина $\Delta p = p_A^0 - p_A$ лежит в основе количественного описания закономерностей изменения температур фазовых переходов растворов.

1.2. Давление насыщенного пара над растворами. Первый закон Рауля

Давление насыщенного пара жидкости является её важнейшей характеристикой. Эта величина зависит от природы жидкости и температуры и не зависит от объема пара и количества жидкости. С повышением температуры жидкости кинетическая энергия ее молекул возрастает. При этом часть молекул, преодолевая силы взаимодействия с соседними молекулами, переходит в парообразную фазу. Это возможно, если кинетическая энергия молекулы больше энергии межмолекулярного притяжения в жидкости. Наряду с процессом испарения происходит и обратный процесс конденсации. При равенстве скоростей этих процессов в системе возникает динамическое равновесие. Пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью, из которой он образовался, называется *насыщенным паром*, а давление, которое оказывает пар, находящийся в равновесии с жидкостью, на поверхность жидкости и стенки сосуда называется *давлением насыщенного пара*. Когда давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению, жидкость закипает.

Можно дать определение, что *температура кипения* – это температура перехода вещества из жидкого состояния в парообразное, при которой давление насыщенного пара жидкости равняется внешнему давлению.

Испарение является эндотермическим процессом, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры сдвигает равновесие в сторону дальнейшего парообразования, т.е. с увеличением температуры давление насыщенного пара также увеличивается. В курсах физики и общей химии рассматривается диаграмма состояния воды (рис. 1). Три кривые разбивают диаграмму на три поля, каждое из которых отвечает

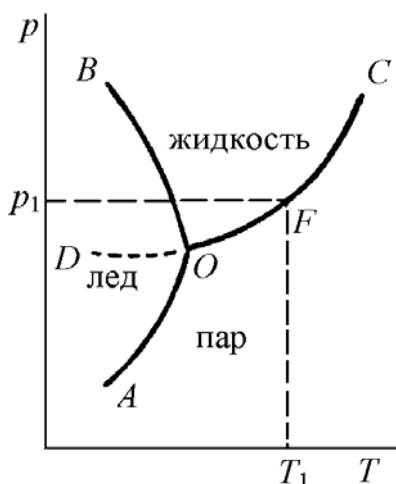


Рис. 1. Диаграмма состояния воды

одному из агрегатных состояний воды. В частности, кривая *OC* характеризует давление насыщенного пара жидкой воды от температуры и называется кривой испарения. Она соответствует равновесию жидкость — пар и подчиняется экспоненциальной зависимости, так как значения давления и температуры связаны уравнением Клапейрона – Клаузиуса

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}.$$

Давление насыщенного пара жидкости при данной температуре является постоянной величиной (точка *F* на рис. 1). Для воды давление насыщенного пара при 293 К (20 °С) воды равно всего лишь 2,3 кПа, но уже при 50 °С пары воды могут создать давление 12,3 кПа, а при температуре кипения давление насыщенного пара достигает атмосферного — 101,3 кПа.

Первый закон Рауля. В 80-х годах XIX века французский химик и физик Франсуа Мари Рауль (1830 — 1901), исследуя свойства разбавленных растворов нелетучих жидкостей и твердых веществ-неэлектролитов, установил, что для раствора вещества В в растворителе А наблюдается понижение давления пара растворителя над раствором (так называемая *депрессия давления*) Δp , которое пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\Delta p = p_A^0 - p_A \sim N_B,$$

где p_A^0 и p_A — давление пара растворителя, соответственно, над чистым растворителем и над раствором. Молярная доля компонента для бинарной (т.е. состоящей из двух компонентов) системы, содержащей n_A моль вещества А и n_B моль вещества В, рассчитывается по формуле:

$$N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Тогда

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{\Delta p}{p_A^0} = N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Выявленную зависимость, которая сейчас называется первым законом Рауля, сам Рауль сформулировал следующим образом: *относительное понижение давления пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего неэлектролита равно молярной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного ве-*

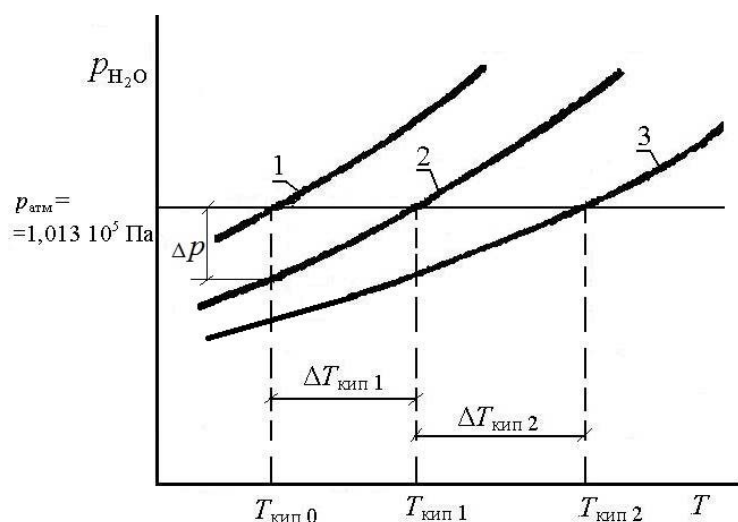


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара от температуры: 1 — над чистым растворителем; 2 — над раствором малолетучего неэлектролита с концентрацией C_1 ; 3 — над раствором с концентрацией C_2 ($C_2 > C_1$)

щества, а зависит только от природы растворителя. Этой формулировке соответствует формула:

$$\frac{\Delta p}{p_A^0} = N_B. \quad (1)$$

Наличие депрессии давления можно объяснить таким образом, что при растворении какого-либо вещества в растворителе концентрация растворителя понижается и, следовательно, уменьшается число молекул растворителя, покидающих поверхность раствора в единицу времени. Можно сказать, что растворенное вещество занимает часть поверхности раствора и препятствует переходу молекул жидкости в парообразную фазу. В результате давление пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. При этом понижение давления пара Δp тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества в растворе (рис.2).

Идеальные растворы. Следует отметить, что закон Рауля применим только к идеальным растворам. Идеальным называют раствор, в котором силы межмолекулярного взаимодействия отдельных компонентов одинаковы и между компонентами нет химического взаимодействия. Например, в рассмотренном бинарном растворе взаимодействие между молекулами А и А, В и В, А и В должно быть одинаково. Образование растворов из таких компонентов не сопровождается ни тепловым эффектом, ни изменением объема. Теплоты испарения компонентов из раствора остаются такими же, какими они были для чистых веществ. Каждый компонент ведет себя в идеальном растворе независимо от другого компонента, и свойства раствора при данных условиях определяются только концентрацией растворенного вещества. Поэтому для идеальных растворов существует прямая зависимость между давлением паров компонента раствора (как растворителя, так и растворенного вещества) и его концентрацией: чем больше концентрация компонента в растворе, тем больше давление его паров над раствором. Например, давление насыщенного пара p_i некоторого i -ого компонента над раствором пропорционально относительному содержанию его молекул в растворе, т.е. его молярной доле:

$$p_i = p_i^0 N_i. *$$

Из реальных растворов лишь разбавленные растворы неэлектролитов могут по своим свойствам приближаться к идеальным. Закон Рауля соблюдается тем точнее, чем более разбавлен раствор. По мере повышения концентрации в большинстве растворов возникает отклонение от идеального состояния. Близкими к идеальным растворам в широком диапазоне концентраций являются системы: бензол — толуол, гексан — пентан, метиловый спирт — этиловый спирт, хлорбензол — бромбензол.

* при рассмотрении зависимости давления насыщенного пара над растворами летучих веществ, именно такую запись считают математическим выражением первого закона Рауля: *давление насыщенного пара растворителя над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя в растворе*

На практике чаще встречаются растворы, образованные из компонентов, не обладающих сходными свойствами. В этом случае компоненты в растворе обладают иными свойствами, чем в чистом состоянии. При образовании таких растворов может наблюдаться химическое взаимодействие между компонентами, распад ассоциированных молекул, содержащихся в чистых компонентах, диссоциация молекул компонентов на ионы. Образование таких растворов сопровождается выделением или поглощением теплоты и изменением объема. Такие растворы не подчиняются закону Рауля и называются реальными.

1.3. Второй закон Рауля. Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы

Следствием снижения давления пара растворителя над раствором является повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{кип}}$ по сравнению с чистым растворителем и понижение температуры его замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$. Известно, что любая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает внешнего, т.е. атмосферного давления. Так, вода при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па кипит при 100°C потому, что при этой температуре $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Поскольку для раствора при заданной температуре $p_{\text{H}_2\text{O}}$ всегда меньше $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$, чем, давление насыщенного водяного пара над раствором при 100°C не достигает внешнего давления (кривая 2 на рис. 2) и раствор при этой температуре не закипает. Чтобы $p_{\text{H}_2\text{O}}$ стало равным $1,013 \cdot 10^5$ Па, требуется еще некоторое повышение температуры $\Delta T_{\text{кип}}$, величина которого зависит от концентрации раствора, поэтому температура кипения водного раствора выше 100°C . Очевидно, что $\Delta T_{\text{кип}}$ тем больше, чем выше концентрация раствора и чем более сдвинута вправо кривая зависимости $p_{\text{H}_2\text{O}} = f(c)$ (кривые 2 и 3 на рис. 2). Температуры, при которых изобара, равная атмосферному давлению ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па), пересечет кривые 2 и 3, будут температурами кипения растворов соответствующих концентраций при этом давлении.

Температура замерзания растворов также отличается от температуры замерзания чистых растворителей. Известно, что жидкость замерзает при той температуре, при которой давление пара вещества в твердом состоянии становится равным давлению пара этого же вещества в жидком состоянии. Например, при 0°C давление паров над поверхностью льда ($613,3$ Па) равно давлению паров воды. На рис. 1 это точка пересечения кривых OA и OC . Лед и вода могут одновременно сосуществовать друг с другом при температуре, которую мы обозначим $T_{\text{зам } 0}$.

Рассмотрим это пересечение кривых подробнее на рис. 3. Давление насыщенного пара над жидкой фазой может изменяться в зависимости от концентрации раствора, что отражает взаимное расположение кривых 1—3, постепенно сдвигающихся влево, т.е. в сторону меньших давлений. Однако кривая 4, изображающая равновесие между твердой и газообразной фазами, всегда

остаётся на месте, так как состав твёрдых кристаллов растворителя, например, льда, всегда постоянный. В случае чистого растворителя пересечение кривых 1 и 4 происходит при $T_{\text{зам } 0}$, которая для воды равна 0°C . Но поскольку давление пара растворителя над раствором меньше, чем давление над жидким растворителем при той же температуре, пересечение кривых 4 и 2 произойдет при более низкой температуре $T_{\text{зам } 1}$, а кривых 4 и 3 — при ещё более низкой $T_{\text{зам } 2}$.

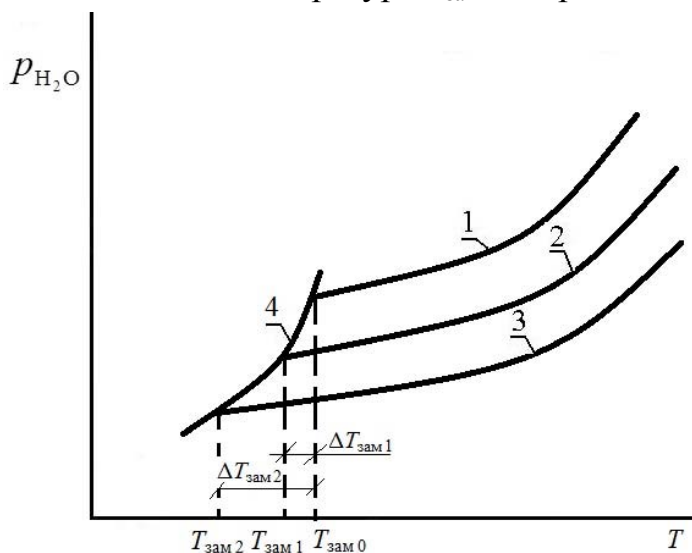


Рис. 3. Давление насыщенного пара от температуры над чистым жидким растворителем (1), растворами малолетучего неэлектролита с концентрациями C_1 (2) и C_2 (3), ($C_2 > C_1$) и чистым твёрдым растворителем (4)

Таким образом, если взять какой-то водный раствор, то, вследствие понижения давления насыщенного пара, при 0°C он будет обладать меньшим, чем $613,3$ Па, давлением пара. По этой причине лёд, опущенный в такой раствор, будет быстро таять. Лишь при некоторой температуре, лежащей ниже 0°C , давление пара над раствором уменьшится настолько, что станет равным давлению пара над льдом при той же температуре. Таким образом, раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель, и тем

более низкой, чем выше концентрация раствора.

Количественно зависимость температуры кипения (и кристаллизации) раствора от концентрации растворенного вещества описывается вторым законом Рауля: *понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленных идеальных растворов пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:*

$$\Delta T_{\text{зам}} = K c_m; \quad (2)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E c_m; \quad (3)$$

где c_m — моляльная концентрация растворенного вещества, моль на 1 кг растворителя (или, что то же самое, моль/1000 г растворителя); K и E — соответственно, криоскопическая (от греч. *kryos* — холод) и эбуллиоскопическая (от лат. *ebulio* — вскипать) константы, $\text{K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

Величины K и E зависят только от природы растворителя (табл. 4) и не зависят от природы растворенного вещества и его концентрации. Таким образом, K и E являются постоянными для данного растворителя. По физическому смыслу эбуллиоскопическая и криоскопическая константы — это повышение (безразлично, выражено оно как Δt через градусы Цельсия или ΔT через градусы Кельвина) температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора, моляльная концентрация которого равна единице.

Например, водный раствор любого неэлектролита, для которого $c_m = 1$ моль на 1 кг H_2O , закипает при температуре $100,52\text{ }^\circ\text{C}$, а кристаллизуется при температуре минус $1,86\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 4

Криоскопические и эбуллиоскопические константы некоторых растворителей

Соль	Криоскопическая константа K , $\text{K}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{кг}$	Эбуллиоскопическая константа E , $\text{K}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{кг}$
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,12	2,57
Нитробензол	6,90	
Четыреххлористый углерод		5,02
Ацетон		1,78
Анилин	5,87	3,69
Хлороформ		3,82
Уксусная кислота	3,90	3,14
Этиловый спирт	1,16	1,20
Этиловый эфир		2,10

Поскольку криоскопическая и эбуллиоскопическая константы зависят только от природы растворителя, они могут быть вычислены теоретически по физико-химическим константам этого растворителя. Так, эбуллиоскопическая постоянная рассчитывается по уравнению:

$$E = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{1000\Delta H_{\text{исп}}}$$

где R — молярная газовая постоянная (ранее употребляемое название — универсальная газовая постоянная), $8,314\text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$; $T_{\text{кип}}$ — абсолютная температура кипения растворителя, K ; $\Delta H_{\text{исп}}$ — удельная теплота испарения при температуре кипения жидкости, кДж/кг растворителя; 1000 — коэффициент перехода от кДж к Дж .

Аналогично, криоскопическая константа рассчитывается по формуле:

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

где $T_{\text{пл}}$ — абсолютная температура плавления (кристаллизации) растворителя, K ; $\Delta H_{\text{пл}}$ — удельная теплота кристаллизации, кДж/кг растворителя. Следует обратить внимание, что хотя теплоты плавления и испарения в термодинамических зависимостях практически всегда относят к одному молю вещества, в вышеприведенных формулах использовано отнесение ΔH фазового перехода к единице массы. Столь необычная для термодинамики размерность используется, чтобы получить константы в размерности *Кельвин·моль⁻¹·кг растворителя*, потому что в формулах (2, 3) производится умножение констант на величину моляльной концентрации, размерность которой *моль/кг растворителя*.

1.4. Законы Рауля для электролитов

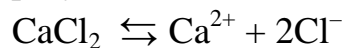
Законы Рауля не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток — растворов электролитов. При исследованиях депрессия давления Δp и, соответственно, величины $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$ неизменно превышали теоретические значения, вычисленные по формулам (1, 2, 3). Для учёта этих отклонений Вант-Гофф* внёс в указанные уравнения поправку, названную изотоническим коэффициентом i . Таким образом, законы Рауля для электролитов выражаются уравнениями:

$$\frac{\Delta p}{P_A^0} = iN_B. \quad (4)$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = iKc_m; \quad (5)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEc_m, \quad (6)$$

При этом физический смысл изотонического коэффициента оставался неясным до тех пор, пока не была создана теория электролитической диссоциации. В процессе диссоциации, т.е. частичного или полного распада растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем:



происходит увеличение общего числа частиц в растворе по сравнению с числом частиц в растворе неэлектролита той же молярной или моляльной концентрации. Таким образом, изотонический коэффициент равен увеличению числа частиц в растворе в результате электролитической диссоциации.

Если бы электролиты полностью диссоциировали на ионы, то величины Δp , $\Delta T_{\text{кип}}$ и $\Delta T_{\text{зам}}$ для растворов электролитов всегда были бы в целое число раз больше значений, наблюдаемых в растворах неэлектролитов той же молярной или моляльной концентрации. Например, при диссоциации хлорида кальция число образующихся ионов равно 3, и можно было бы ожидать, что значение изотонического коэффициента также составит 3. Но в реальности коэффициент i выражается дробными числами, которые с разбавлением раствора возрастают, лишь приближаясь к целым числам. Это объясняется тем, что только часть молекул электролита диссоциирует в растворе на ионы, и доля, которую эта часть составляет, характеризуется *степенью диссоциации* α . Это отношение числа молекул электролита, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу его молекул в растворе. Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации уравнением:

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

где v — число ионов образующихся при диссоциации молекулы электролита. Из уравнения видно, что в предельном случае, когда $\alpha = 1$, то и изотонический коэффициент достигает значения v .

* Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852 — 1911) — голландский химик, первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 год)

При вычислении степени диссоциации она может быть выражена:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}. \quad (7)$$

Следует обратить внимание, что использование формулы (4) вместо формулы (1) имеет определенное ограничение. Действительно, теперь, когда мы знаем, что причина отклонений — в увеличении числа частиц растворенного компонента, то новое значение молярной доли растворенного компонента корректно будет выразить:

$$N_B^* = \frac{in_B}{n_A + in_B}.$$

Поскольку речь идет о разбавленных растворах, то $n_A \gg n_B$, поэтому можно считать знаменатель $n_A + in_B \approx n_A$ или заменить $n_A + in_B \approx n_A + n_B$:

$$N_B^* = \frac{in_B}{n_A + in_B} = \frac{in_B}{n_A + n_B} = iN.$$

В итоге убеждаемся, что

$$\frac{\Delta p}{p_A^0} = i \frac{n_B}{n_A + n_B} = iN_B,$$

но только для разбавленных растворов. При повышении концентрации зависимость перестает быть линейной. Такое же ограничение действует для формул (5 и 6).

1.5. Криоскопический и эбуллиоскопический методы исследования

Второй закон Рауля даёт возможность экспериментально определять молекулярные массы соединений, неспособных к диссоциации в данном растворителе; его можно использовать также для определения степени диссоциации электролитов.

Определение молярной массы. Хотя задачей исследования является определение молекулярной массы соединения, в ходе эксперимента, строго говоря, определяют молярную массу растворённого вещества M , (г/моль). Вспомним, что молярная концентрация выражается формулой:

$$c_m = \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M}.$$

где M — молярная масса растворенного вещества, г/моль; $m_{\text{р-ля}}$ — масса растворителя, использованного при приготовлении раствора, г; m — масса растворенного вещества, г, 1000 — коэффициент перехода от размерности 1 кг растворителя к размерности 1000 г растворителя. С учетом этого перепишем формулу (3) в виде:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M}, \quad (8)$$

откуда легко выражается значение молярной массы растворённого вещества:

$$M = E \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{кип}}}. \quad (9)$$

Очевидно, что аналогичный вывод из формулы (2) приводит к уравнениям для вычисления молярной массы по понижению температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot M}, \quad (10)$$

$$M = K \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{зам}}}. \quad (11)$$

Криоскопическое или эбуллиоскопическое определение тем точнее, чем больше изменение температуры фазового перехода. Из формул (8) и (10) видно, что для повышения ΔT следует использовать растворитель с как можно большей величиной K или E (табл. 4), поэтому при исследованиях органических веществ в методе криоскопии часто используют бензол, а в эбуллиоскопических исследованиях применяют четыреххлористый углерод. Соответствующие константы для воды невелики ($K = 1,86$, $E = 0,52$), поэтому для исследования веществ-электролитов требуется специальный термометр, позволяющий измерять температуру растворов до сотых долей градуса.

Также из формул (8) и (10) следует, что для растворов равных моляльных концентраций величина ΔT , а значит и точность измерения, тем выше, чем меньше молярная масса растворенного вещества.

Определение степени диссоциации электролитов возможно при исследовании раствора с известной концентрацией. Измеряют ΔT фазового перехода и находят его отношение к величине, теоретически вычисленной по формуле (2) или (3) для раствора неэлектролита той же концентрации, полагая, что для раствора электролита действуют зависимости (5) и (6), из которых для метода криоскопии:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K \cdot c_m},$$

и для метода эбуллиоскопии:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{E \cdot c_m}.$$

Степень диссоциации затем вычисляют по формуле (7).

1.6. Эбуллиоскопический метод определения молекулярной массы

Простейший эбуллиоскоп состоит (рис.4) из ёмкости с теплоносителем 1, измерительного сосуда 2, пробки 3, устройства для конденсации и возврата паров 4 (это может быть обратный холодильник или, если установка небольшая, пароконденсационная трубка) и двух термометров 5 и 6. В измерительный сосуд

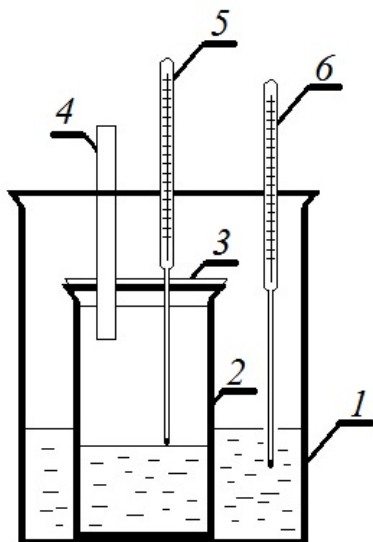


Рис. 4. Схема установки для эбуллиоскопических исследований

заливают исследуемую жидкость, нагревают её до кипения и измеряют температуру кипения по показаниям термометра 5. Этот термометр, находящийся в измерительном сосуде, устанавливают таким образом, чтобы он едва касался жидкости и чтобы при кипении шарик термометра обрызгивался каплями жидкости. Термометр 6 служит для контроля температуры нагрева теплоносителя.

В качестве теплоносителя используют достаточно высококипящие жидкости: воду (до 98 °С), глицерин (до 180 °С), силиконовое масло (до 280 °С). Использование водяной или масляной бани необходимо для постепенного и равномерного прогрева исследуемой жидкости, поскольку при нагревании над поверхностью электроплитки или пламенем газовой горелки неизбежны местные перегревы и слишком бурное кипение жидкости.

В процессе нагревания теплоносителя показания термометра 6, погруженного в водяную или масляную баню, будут постепенно увеличиваться, а показания термометра 5 в измерительном сосуде практически не будут изменяться до начала закипания исследуемой жидкости. Поскольку термометр едва касается поверхности жидкости, нагрев его шарика происходит почти полностью за счет паров жидкости, а их интенсивное образование происходит только при достижении температуры кипения. В этот момент показания термометра 5 резко начинают расти, затем подъем замедляется и, наконец, прекращается. Температура становится постоянной и соответствует температуре кипения исследуемой жидкости.

При измерениях сначала измеряют температуру кипения чистого растворителя $t_{\text{кип } 0}$ (естественно, что все используемые термометры проградуированы по шкале Цельсия), затем температуру кипения раствора (или серии растворов) известной концентрации $t_{\text{кип } 1}$. Вычисляют разность:

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип } 0} - \Delta t_{\text{кип } 1}, \quad (12)$$

и пользуясь тем, что численно

$$\Delta T_{\text{кип}} = \Delta t_{\text{кип}},$$

вычисляют по формуле (9) молярную массу растворенного вещества.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Цель и содержание работы

Цель работы: измерение температур кипения растворителя и раствора вещества-неэлектролита; определение молярной массы растворенного вещества по величине повышения температуры кипения.

Содержание работы:

1. Измерить температуры кипения чистого растворителя и приготовленного раствора вещества-неэлектролита известной концентрации.
2. По формуле второго закона Рауля по величине повышения температуры кипения рассчитать молярную массу растворенного вещества.

2.2 Правила по технике безопасности

1. Перед выполнением лабораторной работы изучите методику ее проведения, получите инструктаж по технике безопасности с последующей росписью в журнале и разрешение преподавателя на выполнение работы.

2. Ознакомьтесь с расположением выключателей вентиляции, электрооборудования и общего рубильника, отключающего электроснабжение лаборатории.

3. Выполнение работы разрешается только на специально оборудованном рабочем месте. Хожение по лаборатории, не связанное с проведением эксперимента, запрещено.

4. При выполнении работы соблюдайте осторожность при работе с оборудованием, изготовленным из стекла: стаканами и термометрами. При небрежном обращении они могут быть разбиты. Помните, что невнимательность и небрежность могут привести к несчастным случаям.

5. Соблюдайте правила при пользовании газовой горелкой.

6. По окончании работы доложите преподавателю о полученных результатах, рабочее место приведите в порядок и сдайте дежурному или лаборанту.

2.3 Оборудование и реактивы

1. Штатив.
2. Стакан химический вместимостью 300 см³.
3. Дистиллированная вода.
4. Стакан химический вместимостью 100 см³.
5. Мерный цилиндр 50 см³.
6. Углерод четыреххлористый (тетрахлорметан), х.ч, ч., ч.д.а.
7. Термометр спиртовой 0...100 °С.
8. Термометр ртутный 0...100 °С с ценой деления не более 1°С.
9. Нафталин, х.ч, ч., ч.д.а.
10. Весы лабораторные 2 или 3-го класса точности.
11. Часовое стекло (или стакан) для взвешивания, шпатель.

2.4 Методика выполнения работы

Измерение температур кипения растворителя и раствора.

В качестве растворителя используется четыреххлористый углерод (ЧХУ) CCl_4 , в качестве растворенного вещества используется нафталин: — органическое вещество в виде мелких белых кристаллов с характерным резким запахом. Нафталин относится к ряду двуядерных ароматических углеводородов, его химическая формула C_{10}H_8 .

Устройство эбуллиометра представлено на рис. 4. Для выполнения измерений выполнить следующие действия:

1. Измерить массу пустого измерительного сосуда (стакан вместимостью 100 см^3), используя весы. Измерительный сосуд должен быть сухим и чистым. Записать показания по форме табл. 5.

Таблица 5

Результаты измерений и расчетов при приготовлении раствора

ВЗВЕШИВАЕМЫЙ ОБЪЕКТ	Масса, г
Измерительный сосуд	
Измерительный сосуд с растворителем	
Растворитель	$m_{\text{р-ля}} =$
Чистое часовое стекло	
Часовое стекло с нафталином (расчет)	
Часовое стекло с нафталином (фактич.)	
Часовое стекло после пересыпания нафталина	
Нафталин, загруженный в измерительный сосуд	$m =$

2. Используя мерный цилиндр, налить в измерительный сосуд 40 см^3 четыреххлористого углерода и снова взвесить измерительный сосуд. Записать показания. По разности двух взвешиваний рассчитать и записать взятую массу четыреххлористого углерода.

3. Закрыть измерительный сосуд корковой пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлены пароконденсационная трубка 4 и ртутный термометр 5. При необходимости передвинуть термометр в отверстие так, чтобы шарик термометра едва касался жидкости.

4. Измерительный сосуд поместить в емкость с теплоносителем 1, в качестве которой используется стакан вместимостью 300 см^3 , в стакан залить дистиллированную воду таким образом, чтобы уровень воды был не более чем на 2-4 мм выше уровня четыреххлористого углерода в измерительном сосуде.

5. На среднем огне горелки нагреть воду до температуры $81 \dots 82 \text{ }^\circ\text{C}$ (т.е. на $4\text{-}5 \text{ }^\circ\text{C}$ выше температуры исследуемой жидкости), наблюдая за началом кипения четыреххлористого углерода. При достижении температуры кипения исследуемой жидкости показания термометра 5 начнут резко возрастать, при этом нагрев следует сделать минимальным. Поскольку о достижении необходимой температуры водяной бани можно судить по показаниям термометра 5, термометр 6 можно не устанавливать.

6. Зафиксировав прекращение роста температуры по шкале термометра 5, прекратить нагрев и записать измеренную температуру кипения растворителя $t_{\text{кип } 0}$ в табл. 6.

Таблица 6

Результаты измерений и вычислений при эбуллиоскопических исследованиях

Температура кипения, °С			Повышение температуры кипения раствора $\Delta t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Молярная масса нафталина, г/моль		Ошибка определения молярной массы нафталина	
Измерение	растворителя $t_{\text{кип } 0}$	раствора $t_{\text{кип } 1}$		Экспериментально определенная $M_{\text{эксп}}$	Вычисленная по формуле M	Абсолютная D , г/моль	Относительная $D_{\text{отн}}, \%$
1							
2							
Среднее							

7. В течение 3-5 минут дать установке остыть, затем извлечь измерительный сосуд из водяной бани и охладить его до температуры 35-45 °С под струёй воды из водопроводного крана.

8. Повторить (по указанию преподавателя) нагрев установки до закипания четыреххлористого углерода, измерение температуры кипения исследуемой жидкости и охлаждение измерительного сосуда в соответствии с пп. 5–7. Повторно измеренную температуру кипения четыреххлористого углерода записать в табл. 6. Вычислить $t_{\text{кип } 0}$ как среднее значение двух измерений. Результат вычисления записать в табл. 6.

9. Произвести взвешивание 5 г нафталина для последующего растворения в четыреххлористом углероде. Сухое и чистое часовое стекло или стакан для взвешивания взвесить на весах. Результат записать в табл. 5. Рассчитать массу стекла вместе с требуемым количеством нафталина, прибавив к массе часового стекла (стакана) 5 граммов. Оставляя стекло на чашке весов, постепенно досыпать на него кристаллический нафталин до тех пор, пока показания весов не достигнут рассчитанного значения.

10. Высыпать взвешенный нафталин в измерительный сосуд, в котором содержится налитый ранее растворитель. Снова взвесить часовое стекло. Вычислить точную массу внесённого в растворитель нафталина как разность:

$$m = m_{\text{стекло+вещество}} - m_{\text{стекло}}$$

11. Произвести нагрев установки до закипания раствора, измерение температуры кипения раствора и затем охлаждение измерительного сосуда в соответствии с пп. 5–7. Записать измеренную температуру кипения раствора $t_{\text{кип } 1}$ в табл. 6.

12. Повторить (по указанию преподавателя) нагрев установки, измерение температуры кипения раствора и охлаждение измерительного сосуда.

В табл. 6 записать повторно измеренную температуру кипения и результат вычисления $t_{\text{кип } 1}$ как среднего значения двух измерений.

Обработка результатов измерений.

1. Рассчитать повышение температуры кипения раствора $\Delta t_{\text{кип}}$ по формуле (12).
2. Вычислить по формуле (9) экспериментально определенную молярную массу растворенного вещества $M_{\text{эксп}}$.
3. Вычислить по химической формуле нафталина его молярную массу M .
4. Рассчитать абсолютную D и относительную $D_{\text{отн}}$ ошибки определения молярной массы растворенного вещества по формулам:

$$D = M_{\text{эксп}} - M; \quad D_{\text{отн}} = \left| \frac{M_{\text{эксп}} - M}{M} \right| \times 100\% .$$

5. Рассчитанные величины занести в таблицу по форме табл. 6.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы причины отличий растворов от индивидуальных жидкостей по температурам кипения и замерзания.
2. Давление насыщенного пара жидкости. Температура кипения.
3. Молярная доля растворенного вещества, моляльность раствора;
4. Первый закон Рауля: математическая и словесная формулировки.
5. Применимость закона Рауля.
6. Идеальные растворы.
7. Изменение температуры кипения раствора в соответствии с диаграммой зависимости давления насыщенного пара.
8. Изменение температуры замерзания раствора в соответствии с диаграммой зависимости давления насыщенного пара.
9. Второй закон Рауля: математическая и словесная формулировки.
10. Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы: физический смысл, теоретический расчет, вычисление по экспериментальным данным.
11. Первый и второй законы Рауля для электролитов.
12. Изотонический коэффициент: физический смысл, теоретический расчет и вычисление по экспериментальным данным.
13. Вычисление молярной массы вещества по результатам криоскопического и эбуллиоскопического исследований. Условия, способствующие точности измерений.
14. Вычисление степени диссоциации растворенного вещества-электролита по результатам криоскопического и эбуллиоскопического исследований.
15. Устройство простейшего эбуллиоскопа. Необходимость использования теплоносителя.
16. Изменение показаний термометров в процессе нагревания эбуллиоскопической установки.
17. Расчет ошибок определения молярной массы.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стромберг А. Г.* Физическая химия. : учеб. для вузов пособие. — М. : Высш. школа, 2006. — 526 с.
2. Физическая химия : курс лекций по разд. "Термодинамика" и "Фазовые равновесия" / В. Т. Фомичев, О. А. Кузнечиков — Волгоград : ВолгГАСУ, 2013. — 101 с.

План учеб.-метод. документ. 2016 г., поз. 23

Публикуется в авторской редакции

Подписано в свет 29.08.2016.

Гарнитура Таймс. Уч.-изд. л. 1,0. Объем данных 0,3 Мбайт

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет»
400074, Волгоград, ул. Академическая, 1
<http://www.vgasu.ru>, info@vgasu.ru