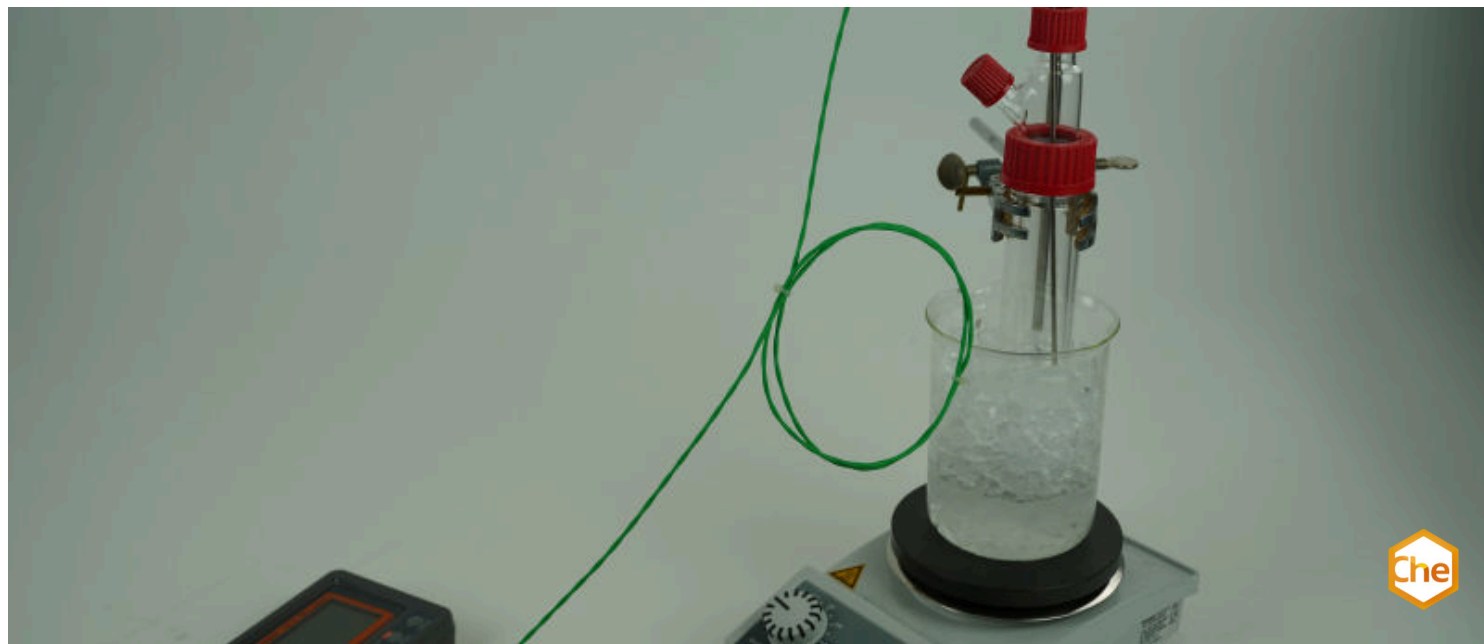


# Понижение точки замерзания



Физика

Термодинамика

Состояния вещества, растворение (кинетическая теория элементарных частиц)

Химия

Общая химия

Смеси и разделение вещества

Химия

Общая химия

Состояния вещества, растворение (кинетическая теория элементарных частиц)

Химия

Физическая химия

Фазовое равновесие



Уровень сложности

средний



Кол-во учеников

2



Время подготовки

10 Минут



Время выполнения

10 Минут

This content can also be found online at:

<http://localhost:1337/c/5f7333402e0f190003cd43df>

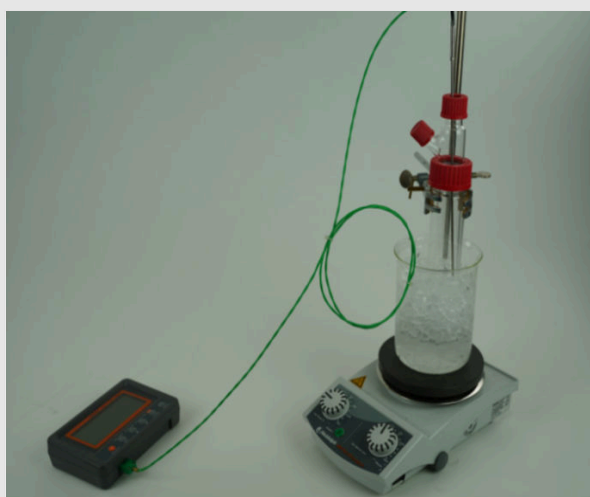
PHYWE

## Общая информация



## Описание

PHYWE



Экспериментальная установка

Раствор вещества замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Степень понижения точки замерзания прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества.

Молекулярная масса веществ может быть определена с понижением температуры замерзания (а также с увеличением точки кипения). Для этого сначала определяется температура замерзания чистого растворителя, а после добавления точно взвешенных количеств вещества исследуется температура замерзания раствора.

## Дополнительная информация (1/2)

PHYWE

### предварительные знания



### Научный принцип



- Давление пара жидкого вещества снижается при охлаждении жидкости. В точке замерзания давления пара жидкой и твердой фаз одинаковы. Однако, поскольку давление пара раствора всегда ниже, чем у чистого растворителя, точка замерзания будет ниже.
- Химический потенциал является мерой изменения свободной энергии Гиббса системы, когда частицы вида  $i$  добавляются или удаляются при постоянном давлении, постоянной температуре и постоянном количестве молей для всех видов, кроме вида  $i$ .
- Температура замерзания раствора ниже, чем у чистого растворителя. Понижение точки замерзания можно определить экспериментально с помощью соответствующего прибора (криоскопия). Если известны криоскопические константы растворителя, можно определить молекулярную массу растворенного в нем вещества.

## Дополнительная информация (2/2)

PHYWE

### Цель обучения



### Задачи



- Определение криоскопической константы растворителя
- Смешивание растворителя с солями приводит к понижению температуры замерзания
- Определение молярной массы по понижению температуры замерзания
- Определите размер понижения температуры замерзания после растворения сильного электролита (NaCl) в воде. Сравнивая экспериментальное значение с теоретическим значением, предсказанным для этой концентрации, определите количество ионов, на которые диссоциирует электролит.
- Определите молярную массу неэлектролита (гидрохинона) по значению понижения точки замерзания.

## Инструкции по технике безопасности

PHYWE



- Надевайте защитные перчатки, защитную одежду, защитные очки!
- Для этого эксперимента применяются общие инструкции по безопасному проведению экспериментов при преподавании естественных наук.
- Правила работы с опасными веществами приведены в соответствующих паспортах безопасности

## Теория (1/4)

PHYWE



Только чистый растворитель кристаллизуется или испаряет. Химический потенциал  $\mu_A^l$  вещества  $A$  в смешанной фазе при высокой концентрации равен

$$\mu_A^l = \mu_A^{0l} + RT \cdot \ln x_A$$

Химический потенциал чистой твердой фазы в равновесии с жидкой фазой соответствует химическому стандартному потенциалу  $A$ . Химический потенциал чистых веществ идентичен молярной свободной энтальпии  $GF$ . В дополнении к уравнению Гиббса-Гельмгольца и дифференцированию получается следующее:

$$\frac{H_A^{0S} - H_A^{0l}}{RT^2} = \frac{\Delta_F H}{RT^2} = \frac{d \ln x_A}{dT}$$

## Теория (2/4)

PHYWE

Энтальпию плавления  $\Delta_F H$  можно считать постоянной при небольших изменениях температуры. Интегрирование между предельными значениями для чистого растворителя ( $x_A = 1, T = T_0$ ) и для раствора ( $x_A, T$ ) приводит к следующему выражению:

$$\Delta_F T = \frac{RT_0^2}{\Delta_F H} \cdot x_B$$

. В разбавленных растворах количество вещества может быть выражено как хорошее приближение с помощью отношений  $(m_B M_A / m_A M_B)$ , где  $M_A, M_B$  и  $m_A, m_B$  - молярные массы и взвешенные массы растворителя  $A$  и растворенного вещества  $B$  соответственно. Константа  $K_c$  известна как молярное понижение точки замерзания или криоскопическая постоянная:

$$\Delta_F T = \frac{RT_0^2}{\Delta_F H} \cdot \frac{m_B M_A}{m_A M_B} = \frac{RT_0^2 M_A}{\Delta_F H} \cdot \frac{m_B}{m_A M_B} = K_c \cdot m$$

## Теория (3/4)

PHYWE



При определении молярной массы растворенного вещества необходимо учитывать тот факт, что количество свободных молей  $n_B$  соответствует количеству свободно движущихся частиц.

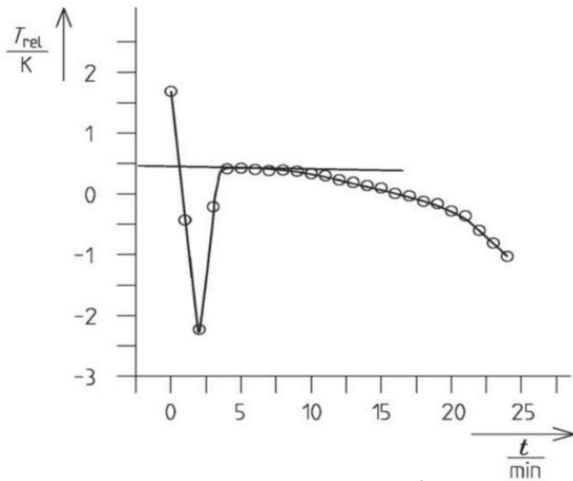
Если, однако,  $n_B$  молей диссоциирует на  $z$  более мелкие частицы в растворе, то количество реально существующих молей будет другим. Следовательно, при определенных условиях определение молярных масс с помощью эбуллиоскопии может дать только кажущуюся молярную массу  $M_S$ , которую затем необходимо преобразовать с помощью

$$M_S = \frac{M_B}{(1 + (z - 1)\alpha)}$$

где  $\alpha$  - степень диссоциации.

## Теория (4/4)

PHYWE



Кривая охлаждения смеси вода/поваренная соль (NaCl)

При более высоких концентрациях необходимо также учитывать взаимодействия между существующими ионами. Осмотический коэффициент  $f_0$  используется для описания этого взаимодействия. Он имеет значение от 0 до 1 для реальных растворов и значение 1 для идеальных растворов

$$n = n_B(1 + (zf_0 - 1)\alpha)$$

Эффективное количество вещества в растворе отличается от используемого значения на величину, равную коэффициенту Вант-Гоффа  $i = (1 + (zf_0 - 1)\alpha)$ . Из этого следует, что экспериментально определенная точка температуры замерзания больше теоретической величины, рассчитанной на основе взвешенных сумм с коэффициентом  $i$ .

## Оборудование

Позиция	Материал	Пункт No.	Количество
1	Магнитная мешалка MR Hei-Standard, с нагревателем , 20 литров, 230 В	35751-93	1
2	Магнитная мешалка, цилиндрическая, 30 мм	46299-02	1
3	Штативный стержень, нерж. ст., l=500 мм, резьба M10.	02022-20	1
4	Прямоугольный зажим	37697-00	2
5	Универсальный зажим	37715-01	2
6	Аппарат для понижения точки замерзания	36821-00	1
7	Уплотнение для соединительного колпачка, отверстие 12 мм, 10шт., GL25	41243-03	1
8	Прибор для измерения температуры 4-2	13618-00	1
9	Универсальный источник питания, 600 мА 3/4,5/5/6/7,5/9/12 В, вкл. 9 адаптеров	11078-99	1
10	Термопара в оболочке, NiCr-Ni, тип K, -40°C ... +1000°C	13615-06	2
11	Защитный кожух для датчика температуры, l = 250 мм, 2 шт.	11762-05	1
12	Мензурка, низкая, 1000 мл	46057-00	1
13	Мерная пипетка, 50 мл	36581-00	1
14	Шаровая пипетка	36592-00	1
15	Промывалка, пластмасса, 500 мл	33931-00	1
16	Секундомер, цифровой, 24 часа, 1/ 100 с & 1 с	24025-00	1
17	Пресс для таблеток для калориметра	04403-04	1
18	Ступка с пестиком, 70 мл, фарфор	32603-00	2
19	Шпатель, спец. сталь, l=150 мм	33393-00	1
20	Ложка, спец. сталь	33398-00	1
21	Воронка, пластмассовая, d=50 мм, PP	36890-00	1
22	Чашечки для взвешивания, 500 шт.	45019-50	1
23	Пипетки Пастера, l=145 мм, 250 шт.	36590-00	1
24	Резиновые наконечники для пипеток, 10 шт.	39275-03	1
25	Стеклянный стержень, l=300 мм, d=8 мм	40485-06	1
26	Хлорид натрия, 500 г	30155-50	1
27	Гидрохинон, 250 г	30089-25	1
28	Денатурат, 1000 мл	31150-70	1
29	Вода, дистиллирован., 5 л	31246-81	1

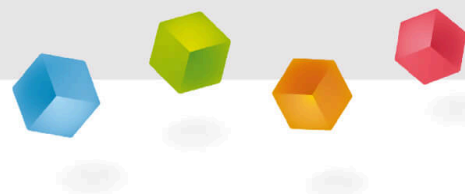
## Дополнительное оборудование

PHYWE

Позиция	Материал	Количество
1	колотый лёд	1

PHYWE

## Подготовка и выполнение работы





## Подготовка (1/3)

PHYWE



Аппарат для понижения температуры  
замерзания

Аппарат для понижения температуры замерзания состоит из двух цилиндрических стеклянных сосудов, расположенных концентрически и соединенных между собой винтовым узлом GL 45. Внешний сосуд напоминает кипящую трубу и действует как оболочка вокруг внутреннего сосуда (морозильного сосуда).

- Наполните внешний сосуд примерно 35-40 мл этанолом (можно использовать и сырой спирт). Эта промежуточная среда обеспечивает равномерную теплопроводность между внутренними и внешними сосудами.
- Внутренний сосуд предназначен для раствора или растворителя, точку замерзания которого необходимо определить.

## Подготовка (2/3)

PHYWE

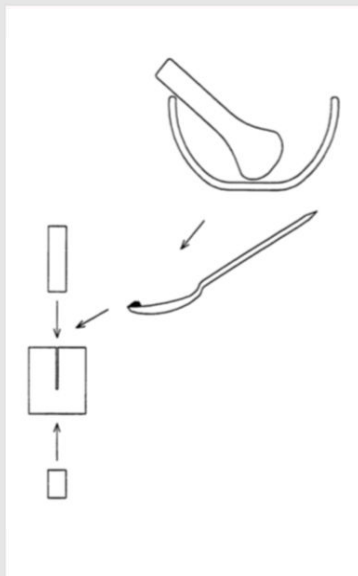
- На верхнем конце внутреннего сосуда имеется навинчивающаяся крышка для термометра или датчика температуры и трубчатая стеклянная втулка с навинчивающейся крышкой (GL 18) для ввода вещества, которое должно растворяться. Нижняя часть внутреннего сосуда плоская, так что небольшая мешалка ( $l = 15 \text{ мм}$ ) может вращаться без помех.
- Взвесьте пять порций каждого вещества (NaCl, гидрохинон), примерно по 600 мг каждая. Рекомендуется сначала измельчить вещества с помощью ступки и пестика.
- Вещества должны быть спрессованы в гранулы, чтобы их можно было поместить во внутренний сосуд без прилипания порошка к стенкам сосуда.



Ступка с пестиком

## Подготовка (3/3)

PHYWE



Используйте пресс для таблеток следующим образом:

- Установите его в вертикальное положение и поместите небольшой стальной стержень в цилиндр, чтобы закрыть нижний конец отверстия.
- Залейте одну порцию вещества в отверстие с помощью воронки.
- Затем вставьте сверху большой стержень и немного сожмите вещество.
- Установите собранный пресс в тиски и надавите на него так, чтобы из вещества образовалась твердая гранула (таблетка).
- Выдавите таблетку из пресса более длинным стержнем. Взвесьте таблетки с точностью до 1 мг.

## Выполнение работы (1/3)

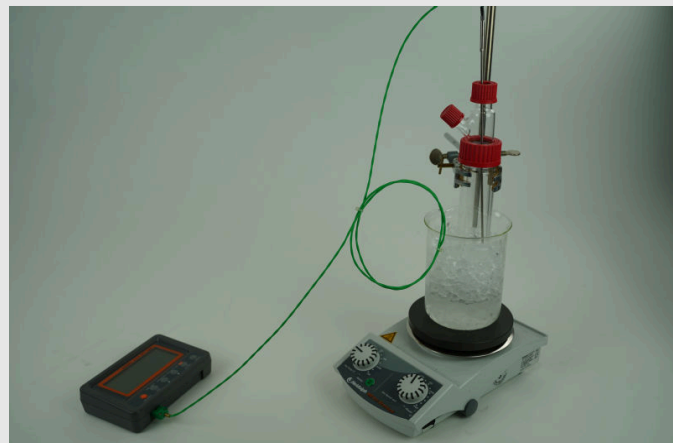
PHYWE

Измерение состоит из двух этапов: Сначала должна быть построена кривая охлаждения чистой воды, а затем кривая охлаждения, полученного при добавлении гранул.

- Перенесите пипеткой 50 мл дистиллированной воды во внутренний сосуд и поместите стержень магнитной мешалки.
- Вставьте защитную гильзу для датчика температуры в резьбовое соединение, используя 12-миллиметровую прокладку вместо оригинальной. Капните несколько капель спирта на защитный кожух для улучшения теплопередачи.
- Вставьте датчик температуры и подключите его к цифровому измерителю температуры. Когда аппарат будет полностью собран, закрепите его к штативному стержню и установите как можно ниже в лабораторном стакане емкостью 1000 мл.
- Установите магнитную мешалку на среднюю скорость перемешивания.

## Выполнение работы (2/3)

- Наполните мензурку смесью льда и соли и погрузите второй датчик температуры.
- Отрегулируйте температуру смеси примерно до  $-10^{\circ}\text{C}$ , добавив воды.
- Начните регистрировать температуру раствора во внутреннем сосуде каждую минуту.



Экспериментальная установка

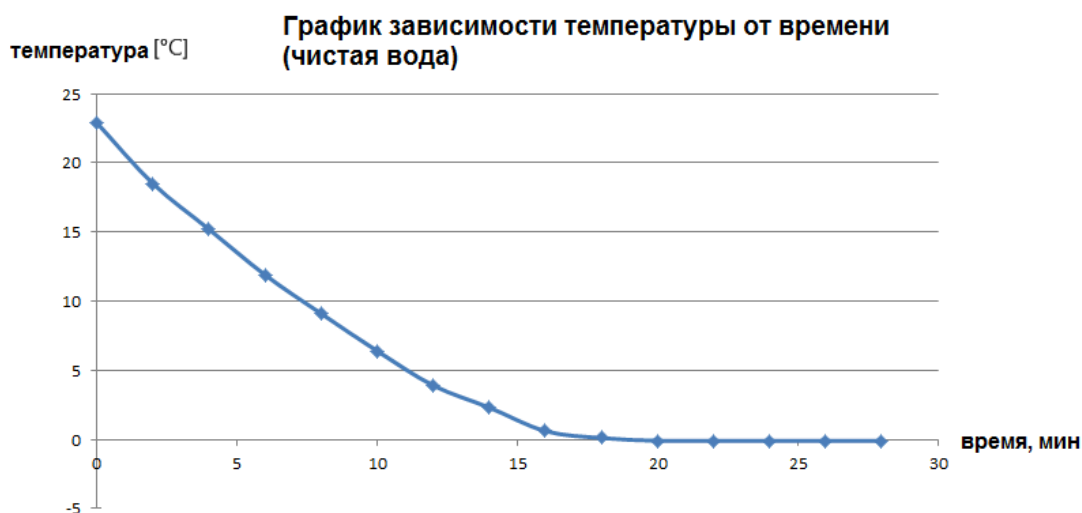
## Выполнение работы (3/3)

- В начальной фазе развивается метастабильное состояние, которое характеризуется минимумом температуры. Как только начинается кристаллизация, температура снова начинает повышаться, пока не достигнет максимального уровня (точки замерзания). С этой критической точки можно наблюдать кривую охлаждения.
- После записи кривой охлаждения для 50 мл чистой воды выньте устройство из смеси и подождите, пока вода во внутреннем сосуде полностью не станет жидкой (этот процесс можно ускорить, нагревая руками).
- Затем введите во внутренний сосуд гранулу исследуемого вещества и дайте ему полностью раствориться.
- Опустите аппарат снова в замораживающую смесь и начните новое измерение (с той же начальной температуры, что и раньше). Полученный график позволяет определить точку замерзания смеси. Тщательно очищайте и сушите внутренний сосуд перед каждым следующим измерением.

## Оценка (1/7) - Охлаждение чистой воды

PHYWE

Диаграмма температуры от времени - охлаждение чистой воды



## Оценка (2/7)

PHYWE

## Криоскопическая константа воды

$$k_c = \frac{(R \cdot T^2 \cdot M)}{\Delta H \cdot 1000}$$

- $R = 8.3144621 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}$  = универсальная газовая постоянная
- $T$  = температура точки замерзания
- $M = 18,015 \text{ г/моль}$ , молярная масса воды
- $\Delta H$  = энтальпия замерзания

Результат:  $k_c = 1.859 \text{ (К} \cdot \text{кг) / моль}$ ,

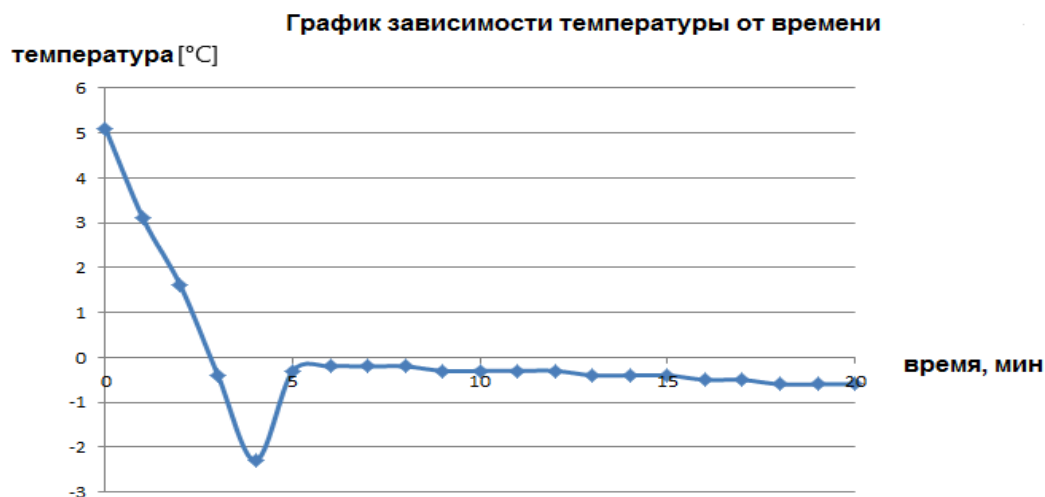
табличное значение:  $k_c = 1.853 \text{ (К} \cdot \text{кг) / моль}$ .



## Оценка (3/7) - Охлаждение смеси (соль/вода)

PHYWE

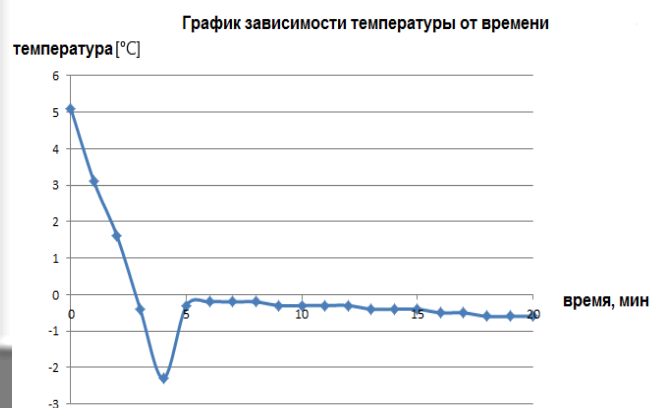
Диаграмма температуры от времени - охлаждение смеси (соль/вода)



## Оценка (4/7) - Охлаждение смеси (соль/вода)

PHYWE

- Определите размер понижения температуры замерзания после растворения NaCl в воде. Сравнивая экспериментальное значение с теоретическим, предсказанным для этой концентрации, определите количество ионов, на которые диссоциирует электролит.
- Определите молярную массу неэлектролита (мочевины) по значению понижения точки замерзания.
- Результат:** молярная масса NaCl равна 29,7 г/моль, табличное значение - 58,443 г/моль. Для результатов  $\alpha = 1$  и  $f_0 = 1$  коэффициент диссоциации  $\alpha$  равен 1 : 2.



Кривая охлаждения смеси вода/ NaCl

## Оценка (5/7)

PHYWE



## Молярная масса смеси

$$M = \frac{(m_s \cdot K)}{\Delta T \cdot m_l}$$

- $m_s$  = масса растворённой соли
- $m_l$  = масса растворителя
- $K$  = криоскопическая постоянная =  $1.853 \cdot (K \cdot \text{кг}) / \text{моль}$
- $\Delta T$  = понижение точки замерзания

## Результат:

$$M = 62.9 \text{ г/моль, (табличн : } 60.1 \text{ г/моль)}$$

## Оценка (6/7)

PHYWE

## Заполните пробелы в тексте

Когда раствор затвердевает, кристаллизуется только  , так что растворенное вещество  в жидкой фазе, а концентрация постоянно .

Это является причиной устойчивого  точки затвердевания раствора. Желаемая точка замерзания исходного раствора является  в начале процесса затвердевания.  температур между максимумами двух кривых затвердевания чистого растворителя и раствора указывает на уменьшение температуры замерзания  $\Delta T$  раствора по сравнению с чистой водой.

☒ Проверить

## Оценка (7/7)

PHYWE

## Принцип криоскопии

Криоскопия исследует  поведение чистого растворителя по сравнению с охлаждающим поведением раствора. Определяется  точки замерзания. Температура замерзания раствора  температуры замерзания чистого растворителя. Таким образом, можно определить молекулярную массу растворенного вещества. Температура замерзания чистой воды равна . Чем больше добавляется соли, тем ниже температура замерзания смеси. Вот почему соленая вода замерзает при температуре ниже .

понижение

0°C

ниже

охлаждающее

- 2°C

☒ Проверить

Слайд

Оценка / Всего

Слайд 24: Застывание

0/7

Слайд 25: Криоскопия

0/5

Общий балл

 0/12 Показать решения Вспомнить