

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.

### ПРАВИЛА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ, СОСТАВЛЕНИЯ ТАБЛИЦ И ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ

Перед тем как **РЕШАТЬ ЗАДАЧУ**, необходимо внимательно изучить соответствующий теоретический раздел дисциплины «Физическая химия», выделив необходимые для решения задачи законы и уравнения.

Далее нужно вникнуть в условие задачи, обратив особое внимание на постоянные параметры (давление, объем и т.д.). После этого составляется схема решения задачи, для чего нужно написать основную формулу, из которой можно найти требуемые в задаче параметры, а затем выяснить, каких величин недостает для использования этой формулы, и наметить путь их определения.

При подстановке каких-либо величин в формулы или уравнения проверьте соответствие их размерностей единой системе (системе СИ).

При необходимости расчета большого количества экспериментальных точек по единой формуле нужно для каждой точки приводить расчет, подставив данные в соответствующую формулу, а затем привести результат с обязательным указанием размерности.

При составлении **ТАБЛИЦЫ** в каждом столбце обязательно указывают наименование измеряемой величины и единицу ее измерения. Если в таблицу нужно занести величину вида  $x = a \times 10^n$ , то в строчках ограничиваются лишь проставлением значащей цифры  $a$ , а вверху столбца записывают обозначение  $x \times 10^{-n}$ , меняя знак у показателя степени на обратный. Например, если коэффициент  $c$  уравнения  $C_{op} = f(T)$  для брома равен 126000 Дж/(моль×К) (прил. 1), то в строчку в столбце записывают число 1,26, а вверху столбца  $c \times 10^{-5}$ . Таким же образом поступают и при обозначении подобных величин на осях координат графиков.

При исследовании какой-либо зависимости (например, давления насыщенного пара от температуры, электропроводности раствора от концентрации т. п.) результаты удобно выражать в виде графиков в прямоугольной системе координат. При этом если изучаемая величина будет функцией нескольких переменных, опыты проводят при сохранении постоянства всех переменных, кроме одного. На оси абсцисс графика откладывают значение варьируемого параметра, а на оси ординат – функции. Сначала по значениям координат наносят точки, затем через них или около них проводят кривую с помощью лекала, изогнутой линейки или от руки.

При **ПОСТРОЕНИИ КРИВЫХ** или прямых следует придерживаться следующих правил:

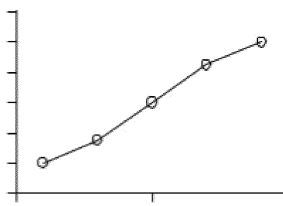
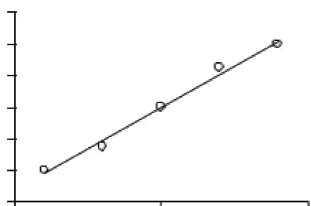
1. Кривая или прямая должна проводиться как можно ближе ко всем точкам.

2. Все точки являются равноценными (если одна, две точки из большого количества точек резко отклоняются от получаемой зависимости, то они отбрасываются и не участвуют в расчетах).

Например, при построении графика зависимости коэффициента преломления от состава нельзя привязываться к точкам, соответствующим коэффициентам преломления чистых веществ, считая их наиболее достоверными.

3. Кривая или прямая должна проводиться так, чтобы сумма отклонений экспериментальных точек с обеих сторон прямой примерно была одинаковой.

4. Кривая должна быть плавной, а прямая должна быть непрерывной; резкие изменения хода кривой (изломы и площадки могут быть только при наличии фазовых переходов) (рис. 1).



При построении графиков необходимо учитывать точность экспериментальных и расчетных данных.

Это достигается рациональным выбором масштаба, размеров графика и способов нанесения на него числовых значений исследуемых величин. Числовое значение функции, отвечающее данному значению аргумента, часто обозначают на графике кружком. Диаметр этого кружка должен соответствовать значению систематической погрешности функции.

Если на графике имеются несколько кривых, их точки должны обозначаться разными символами.

Принятые в науке обозначения экспериментальных точек

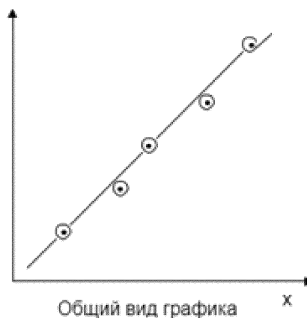
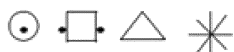


График строят на миллиметровой бумаге. Необходимо более полно использовать площади графика. В связи с этим точка пересечения оси абсцисс и оси ординат может иметь любые

координаты (не обязательно  $x = 0, y = 0$ ). Масштабы по осям могут быть различными, но

при их выборе надо стремиться к тому, чтобы площадь рисунка по форме не слишком сильно отличалась от квадрата. В то же время для облегчения отсчетов необходимо, чтобы 1 см на бумаге соответствовал значащим цифрам числа, откладываемого на осях: 1, 2 или 5. Само же число может быть сколь угодно большим или малым, например, 1 см может соответствовать  $5 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  и т. д.

С помощью графика можно найти значения функции и аргумента, которые непосредственно опытом не определялись. Для этого достаточно любую точку на кривой спроектировать на оси координат. Если значение аргумента находится внутри изученного интервала, то операцию нахождения функции при данном промежуточном значении аргумента называют *графической интерполяцией*. Если же значение аргумента находится за пределами изученного интервала, определение функции проводят путем продолжения кривой за пределы интервала. Такая операция называется *графической экстраполяцией*. При выполнении графической экстраполяции предполагают, что как внутри исследованного интервала значений аргумента, так и за его пределами наблюдается одна и та же функциональная зависимость.

Типичная погрешность в построении графиков – нанесение экспериментальных значений величин на оси координат. Это затрудняет проведение интерполяции и экстраполяции. Для быстрого и точного выполнения указанных операций необходимо на оси координат нанести равномерные шкалы с ценой деления, соответствующей округленному значению чисел с учетом изложенных выше правил выбора масштабов. Рекомендации, связанные с построением графиков и выбором масштабов, иллюстрирует рис. 2

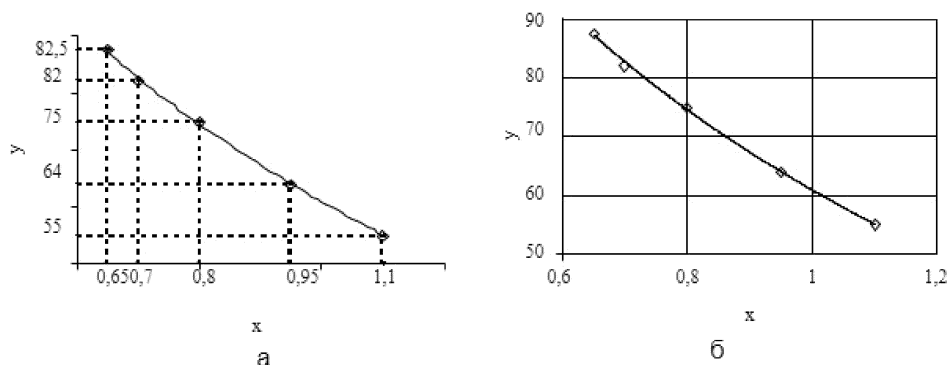


Рис. 2. Построение графиков: а – неправильно; б – правильно

### РАСЧЕТЫ, ПРОВОДИМЫЕ С ПОМОЩЬЮ ГРАФИКОВ

При математической обработке экспериментальных данных в физической химии широко используются графические методы расчетов. С их помощью можно решать

разнообразные задачи. Важное место среди них занимает проверка применимости уравнений и вычисление констант, входящих в эти уравнения. Наиболее распространенный способ решения этой задачи состоит в преобразовании уравнения к линейному виду с последующей проверкой соблюдения линейной зависимости. Например, для слабого электролита, диссоциирующего в растворе по схеме



связь между опытными значениями эквивалентной электропроводности  $\lambda$  и концентрации раствора  $C$  выражается следующим уравнением:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{C_0 (\lambda^2 / \lambda_\infty^2)}{1 - \lambda / \lambda_\infty} = \frac{C_0 \lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} \quad (1)$$

где  $K_d$  – константа диссоциации и  $\lambda_\infty$  – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении,  $K_d$  и  $\lambda_\infty$  – величины постоянные.

Умножая обе части уравнения на  $\lambda_\infty^2$  и разделив единицу на правую и левую части уравнения, получим

$$1/\lambda = 1/\lambda_\infty + C_0 \lambda / K_d \lambda_\infty^2 . \quad (2)$$

Полученное выражение является уравнением прямой

$$y = a + b \times x . \quad (3)$$

Очевидно, что зависимость должна иметь вид прямой с угловым коэффициентом, равным  $1/K_d \lambda_\infty^2$  и отрезком, отсекаемым по оси ординат, равным  $1/\lambda_\infty$ .

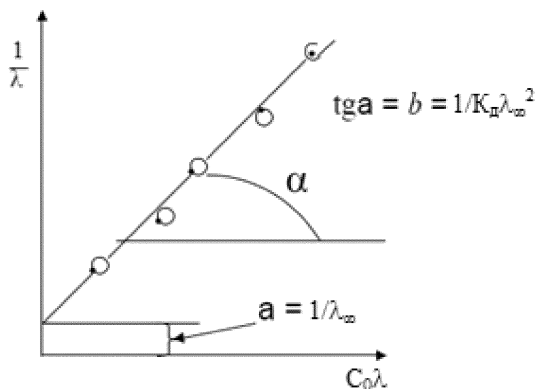


Рис. 3. График функции  $1/\lambda - C_0 \lambda$

Если точки, нанесенные на график в координатах  $1/\lambda - C_0 \lambda$  будут располагаться вблизи прямой линии, то можно сделать заключение, что уравнение оправдывается и изучаемый электролит диссоциирует по вышеприведенной схеме. Постоянные уравнения  $\lambda_\infty$  и  $K_d$  легко вычислить, определив отрезок, отсекаемый по оси ординат, равным

$1/\lambda_\infty$ , и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс - угловой коэффициент, равный  $1/K_d \lambda_\infty^2$ .

Многие физико-химические закономерности выражаются экспоненциальной зависимостью

$$u = A \times \exp(-B/u) \quad (4)$$

которая приводится к линейному виду путем логарифмирования

$$\lg u = \lg A - B \times (1/2,303v) \text{ или } \ln u = \ln A - B \times (1/v) \quad (5)$$

Получаем уравнение прямой линии, если примем, что  $y = \lg u$ ,  $x = 1/v$ . Следовательно, если построить график в координатах  $\lg u - 1/v$ , то отрезок, отсекаемый на оси ординат даст величину  $\lg A$ , а тангенс угла наклона прямой с положительным направлением оси абсцисс выразится величиной  $-B/2,303$ .

Следует отметить, что определение константа  $a$  уравнения (3) непосредственно из графика возможно лишь в том случае, когда начало координат расположено в точках  $x = 0$  и  $y = 0$ . Во всех остальных случаях определение постоянной  $a$  осуществляется следующим образом. На отрезке прямой, описываемой уравнением (3), выбирают две точки  $(x_1, y_1)$  и  $(x_2, y_2)$ , расположенные как можно дальше друг от друга, и для них решают систему уравнений

$$y_1 = a + b \times x_1, \quad y_2 = a + b \times x_2,$$

откуда

$$b = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1); \quad a = (y_1 \times x_2 - y_2 \times x_1)/(x_2 - x_1) \quad (6)$$

Проводя преобразование к линейному виду, следует иметь в виду, что оно уместно лишь в том случае, когда уравнение содержит не более двух констант. В общем случае константы уравнений могут быть найдены аналитическими методами. Например, подставим в выражение сначала экспериментальные значения  $l_1, c_1$ , затем  $l_2, c_2$ . Получим систему из двух уравнений, решив которую, вычислим постоянные  $K_d$  и  $l_\infty$ . Если формула содержит три константы, составляют и решают систему из трех уравнений, взяв три пары значений функции и аргумента, и т. д.

## **Определение структурной формулы вещества рефрактометрическим методом**

Для экспериментального исследования строения молекулы помимо химических методов используют физические, при проведении которых не теряется химическая индивидуальность *вещества*. К *физическим инструментальным методам* относят эмиссионную спектроскопию, рентгенографию, электронографию, нейтронографию, магнитную спектроскопию (электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР)), мольную рефракцию, парахор и магнитную восприимчивость. Последние три экспериментально более простых метода основаны на установлении физических свойств – характеристик вещества, обладающих *аддитивностью*, т.е. подчиняющихся правилу сложения.

*Рефрактометрия* – это метод исследования, основанный на определении рефракции веществ. Распространению рефрактометрии в качестве одного из важнейших физических методов анализа способствовало исключительно ценное совмещение высокой точности – до 0,01 % от измеряемой величины, технической простоты и доступности.

С 1880-х гг. начали анализировать растворы глицерина, сахарозы с помощью рефрактометров. Рефрактометрические методы заняли видное место не только в практике исследовательских лабораторий, но и в производственных лабораториях химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической и пищевой промышленности, а также в клинических и санитарно-химических лабораториях.

*Показатель преломления* при данной температуре и длине волны является важной константой, характеризующей химическое соединение. Огромное число данных по показателям преломления органических жидкостей и неорганических кристаллов позволяет широко использовать рефрактометрию для установления идентичности исследуемых веществ с ранее описанными, а также для оценки степени их чистоты. Наряду с температурами плавления и кипения, показатель преломления принадлежит к числу свойств, определение которых обязательно для характеристики жидких веществ. Измерение показателя преломления позволяет установить концентрацию двухкомпонентных растворов по эмпирическим расчетным формулам.

Если неполярный диэлектрик поместить в постоянное электрическое поле напряженностью  $E$ , то его молекулы поляризуются (смещаются электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов), приобретая дипольный момент  $\mu_\alpha$ . Величина  $\mu_\alpha$  будет пропорциональна напряженности действующего на молекулы внутри диэлектрика поля  $E_i$ :

$$\mu_\alpha = \alpha \cdot E_i \quad (1)$$

Напряженность внутреннего поля зависит  $E_i$  от внешнего поля  $E$ , диэлектрической постоянной  $\epsilon$  и структуры диэлектрика. Коэффициент пропорциональности  $\alpha$ , характеризующий деформируемость молекулы под действием электрического поля, называют *поляризуемостью*. Поляризуемость  $\alpha$  представляет собой среднюю суммарную величину, включающую *электронную поляризацию* (смещение электронов относительно ядер атомов) и *атомную поляризацию* (смещение ядер атомов относительно друг друга).

Изменение плотности вещества всегда сопровождается изменением его показателя преломления. Обычно при увеличении плотности вещества увеличивается и его показатель преломления. Теоретические исследования и опытные данные связи между плотностью вещества и его показателем преломления приводят к прямо

пропорциональной зависимости некоторой функции показателя преломления  $f(n)$  от плотности  $d$ :

$$f(n) = rd. \quad (2)$$

Постоянный коэффициент  $r$ , характерный для данного вещества и не зависящий от внешних условий (температуры, давления, агрегатного состояния), называется *удельной рефракцией*.

Смещение электронов, содержащихся в 1 моля вещества, под действием электромагнитного поля, называется *молекулярной (или молярной) рефракцией*. Молярная рефракция представляет собой электронную поляризацию  $P_{эл}$ , и рассчитывается по уравнению Г.А. Лорентц-Л. Лоренца (1880 г.):

$$P_{эл} = R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}, \quad (3)$$

где  $R_M$  – молекулярная рефракция, см<sup>3</sup>/моль,

$n$  – показатель преломления вещества,

$M$  – молекулярная масса вещества, г/моль,

$\rho$  – плотность вещества, г/см<sup>3</sup>.

Величина  $R$  обладает аддитивным свойством и не зависит ни от агрегатного состояния вещества, ни от температуры.

$$R_M = \sum_i m_i R_{i,ат} + \sum_i n_i R_{i,ц} + \sum_i l_i R_{i,св} \quad (4)$$

где  $R_{i,ат}$ ,  $R_{i,ц}$ ,  $R_{i,св}$  – рефракция атомная, циклов и кратных связей;

$m_i$ ,  $n_i$ ,  $l_i$  – число атомов, циклов и кратных связей.

По молярной рефракции можно *установить структуру молекулы*, путем подбора такой структурной формулы, для которой вычисленная молярная рефракция по уравнению (4) равна экспериментально полученному значению  $R_M$ .

*Удельная рефракция*  $r$  – это смещение электронов, содержащихся в 1 г вещества, под действием электромагнитного поля. Удельная рефракция не зависит (изменяется очень незначительно) от температуры, давления и агрегатного состояния вещества.

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

Удельная рефракция смесей представляет собой среднее арифметическое из удельных рефракций, составляющих смесь компонентов. Удельной рефракцией пользуются при определении структурно-группового углеводородного состава масел. Сравнение удельных рефракций углеводородов различных рядов показало, что для нафтеновых углеводородов она меньше, чем для парафиновых углеводородов (рис. 1).

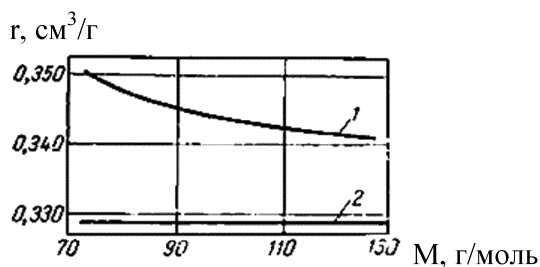


Рис. 1. Зависимость удельной рефракции углеводородов от молекулярной массы:

1 – парафиновые; 2 - нафтеновые

Самой высокой удельной рефракцией обладают ароматические углеводороды.

Умножая удельную рефракцию на молекулярный вес, получают молярную (молекулярную) рефракцию:

$$R_m = r \cdot M \quad (6)$$

Необходимо отметить, что небольшие расхождения между экспериментальными и вычисленными значениями R далеко не всегда свидетельствуют о наличии примесей ввиду приближенного характера аддитивности молекулярной рефракции.

*Цель работы:* установить строение молекул исследуемого органического вещества рефрактометрическим методом.

*Учебные задачи:*

- 1) определить плотность раствора пикнометрическим методом;
- 2) измерить показатель преломления рефрактометром;
- 3) рассчитать молярную рефракцию раствора.

*Приборы и реактивы:* рефрактометр РПЛ-3, аналитические весы, капельные пипетки – 2 шт., пикнометр на 5 см<sup>3</sup>, фильтровальная бумага, термометр, спирт, дистиллированная вода, исследуемое вещество в бюксе.

### **Порядок выполнения работы**

1. Промытый хромовой смесью, высушенный и закрытый пробкой пикнометр взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Заполнить пикнометр дистиллированной водой до метки, вытереть досуха наружную поверхность и взвесить (не менее трех раз).

2. Вылить воду из пикнометра, высушить его и заполнить исследуемым веществом точно до метки (по нижнему краю мениска), закрыть пробкой, вытереть снаружи фильтровальной бумагой и взвесить (не менее трех раз).

3. Записать значение температуры воды, которой заполнен пикнометр, и найти величину плотности воды при этой температуре, пользуясь табл. 1.

Плотность дистиллированной воды при различных температурах

t, °C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	t, °C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	t, °C	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
10	0,9997	17	0,9988	24	0,9973
11	0,9996	18	0,9986	25	0,9971
12	0,9995	19	0,9984	26	0,9968
13	0,9994	20	0,9982	27	0,9965
14	0,9993	21	0,9980	28	0,9963
15	0,9991	22	0,9978	29	0,9960
16	0,9990	23	0,9976	30	0,9957

4. Рефрактометр настроить по дистиллированной воде. Для этого поместить каплю воды между призмами, осветить блок белым светом и произвести отсчет.

5. Измерить температуру окружающей среды и определить показатель преломления воды при данной температуре по таблице 2. Выявить систематическую погрешность прибора, и в результаты последующих измерений *вводить соответствующую поправку*.

Таблица 2

Показатели преломления дистиллированной воды при различных температурах для желтой линии натрия  $\lambda = 589,3$  нм

t, °C	$n_D^t$	t, °C	$n_D^t$	t, °C	$n_D^t$
16	1,33331	21	1,33290	26	1,33240
17	1,33324	22	1,33280	27	1,33229
18	1,33316	23	1,33271	28	1,33217
19	1,33307	24	1,33261	29	1,33206
20	1,33299	25	1,33250	30	1,33194

6. Определить величину показателя преломления  $n$  исследуемой жидкости. Отсчет показателя преломления брать с точностью до 3 единиц в четвертом знаке после запятой. Необходимо сделать три измерения, после чего рассчитать среднее арифметическое. Разница значения показателя преломления при отсчетах одного и того же раствора не должна превышать 0,0003 ( $\Delta n = 0,0003$ ).

7. Вычислить плотность исследуемого вещества по формуле 5 трижды и рассчитать среднее арифметическое с точностью до четвертого знака после запятой:

$$\rho_{н.в.} = \frac{m_{н.в.} - m_0}{m_{H_2O} - m_0} \cdot \rho_{H_2O}, \quad (7)$$

где  $m_{н.в.}$  – масса пикнометра с исследуемым веществом, г;

$m_0$  – масса пустого пикнометра, г;

$m_{H_2O}$  – масса пикнометра с водой, г;

$\rho_{H_2O}$  – плотность воды при температуре опыта, г/см<sup>3</sup>.

8. Зная эмпирическую формулу вещества, вычислить его молекулярную массу и найти молекулярную рефракцию  $R_{M(\text{эксп})}$ . Результаты измерений и вычислений занести в таблицу 3.

Таблица 3

**Данные для определения молекулярной рефракции вещества**

№ п/п	$m_0$ , г	$m_{H_2O}$ , г	$m_{\text{и.в.}}$ , г	$\rho_{\text{и.в.}}$ , г/см <sup>3</sup>	$n_{\text{и.в.}}$	$M$ , г/моль	$R_M$ , см <sup>3</sup> /моль
1							
2							
3							
Среднее арифметическое							

9. Исходя из известной эмпирической формулы исследуемого вещества, составить его предполагаемые структурные формулы. Рассчитать для каждой из них  $R_{M(\text{теор})}$  по правилу аддитивности, пользуясь табл. 4.

Таблица 4

**Молекулярные рефракции некоторых атомов и связей**

Атомы или связи	$R_M$ , см <sup>3</sup> /моль		
H	1,100	Cl	5,967
C	2,418	Br	8,865
O гидроксильный	1,525	I	13,900
O эфирный	1,643	=	1,733
O карбонильный	2,211	≡	2,398

10. Сравнить значения молекулярных рефракций  $R_{M(\text{эксп})}$  и  $R_{M(\text{теор})}$ . Сделать вывод о структурной формуле исследуемого вещества.

*Контрольные вопросы*

1. Что называется поляризацией? Укажите ее виды.
2. Что такое рефракция?
3. Какая рефракция называется удельной, как ее рассчитывают?
4. Как экспериментально определяют плотность жидких веществ?
5. В чем заключается свойство аддитивности удельной рефракции? Для чего его используют?
6. Что называется молекулярной рефракцией? Как ее определяют?
7. В чем состоит аддитивность молекулярной рефракции? Для решения каких задач используют аддитивность молекулярной рефракции?

8. В каких единицах измеряется удельная и молекулярная рефракции?
9. С помощью какого прибора находят показатель преломления, и по какому веществу его настраивают?
10. Какие виды поляризации испытывают полярные молекулы, помещенные в электрическое поле, и зависят ли они от температуры и агрегатного состояния вещества?

#### Задачи

1. Установить возможное строение вещества, имеющего эмпирическую формулу  $C_4H_{10}O$ , если найдено:  $n=1,3528$ ;  $\rho = 0,7135 \text{ г/см}^3$ ;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Вычислить удельную рефракцию смеси, состоящей из 30 % бензола и 70 % нитробензола, если  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\rho_{C_6H_6} = 0,8790 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{C_6H_5NO_2} = 1,2033 \text{ г/см}^3$ ;  $n_{C_6H_6} = 1,5011$ ;  $n_{C_6H_5NO_2} = 1,5524$ . *Ответ:*  $r = 0,287 \text{ см}^3/\text{г}$ .
3. Плотность вещества, имеющего общую формулу  $C_4H_8O_2$ , при 298 К  $900,5 \text{ кг/м}^3$ , а его показатель преломления – 1,3726. Идентифицировать указанное вещество.

#### ЗАДАНИЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ

1. Внимательно прочитать теоретическую часть и ход выполнения лабораторной работы.
2. Письменно ответить на десять контрольных вопросов.
3. Решить задачи.
4. Оформить рукописный отчет по лабораторной работе в ученической тетради. Данные для отчета будут отправлены старосте группы в день, когда по расписанию должно быть проведено занятие. **В конце работы написать вывод:** *«Исследовано вещество .... Определено, что плотность жидкого вещества, определенная пикнометрическим методом, составляет ... г/см<sup>3</sup>. Методом рефрактометрии найдено, что показатель преломления исследуемого вещества равен ... Экспериментально установлено, что его молекулярная рефракция равна ... см<sup>3</sup>/моль, а рассчитанное значение - ... см<sup>3</sup>/моль. Следовательно, вещество ... относится к классу... (спиртов или эфиров)».*