

4. Termochemia

Temat: Wyznaczanie molowego ciepła rozpuszczania chlorku amonu i wodorotlenku potasu w wodzie

1. Cel ćwiczenia i wstęp teoretyczny

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowego ciepła rozpuszczania chlorku amonu i wodorotlenku potasu w wodzie destylowanej metodą kalorymetryczną.

1.1. Efektem zajścia reakcji chemicznej jest nie tylko powstanie produktów, lecz również wymiana energii pomiędzy układem a otoczeniem na sposób ciepła. W pracy farmaceuty ma to duże znaczenie praktyczne zarówno na etapie syntezy związków chemicznych jak i wytwarzania gotowych produktów leczniczych. Przykładem może tu być mocznik, dodawany do maści i kremów jako promotor wchłaniania. Mocznik najczęściej wprowadza się do podłoża maściowego w postaci roztworu wodnego. Proces rozpuszczania mocznika w wodzie jest silnie endotermiczny, dlatego podczas wykonywania leków recepturowych mocznik należy rozpuszczać w gorącej wodzie. Natomiast w przypadku reakcji chemicznych, znając ciepło reakcji możemy wpływać na równowagowe stężenia reagentów, gdyż stała równowagi K zależy od temperatury.

1.2. Podstawowe prawa termochemii

Pierwsza zasada termodynamiki. Pierwszą zasadę termodynamiki w układzie zamkniętym możemy sformułować następująco:

$$dU = dQ + dW \quad [1]$$

co oznacza, że energię wewnętrzną (U) układu możemy zmieniać na sposób ciepła (Q) i na sposób pracy (W). Energia wewnętrzna, w przeciwieństwie do

ciepła i pracy, jest funkcją stanu, czyli jej zmiana zależy wyłącznie od parametrów stanu początkowego i końcowego, a nie zależy od drogi przemiany.

Prawo Hessa. Efekt cieplny reakcji chemicznej w stałej objętości lub pod stałym ciśnieniem nie zależy od drogi reakcji, tj. od stanów pośrednich, lecz zależy tylko od rodzaju substratów i produktów reakcji oraz od ich stanu.

W przypadku braku pracy nieobjętościowej, w warunkach izobaryczno-izotermicznych ciepło reakcji równe jest zmianie entalpii, a w warunkach izochoryczno-izotermicznych – zmianie energii wewnętrznej.

Prawo Kirchhoffa. Prawo Kirchhoffa opisuje zależność efektu cieplnego przemiany od temperatury.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT, \text{ gdy } p = \text{const}$$

lub

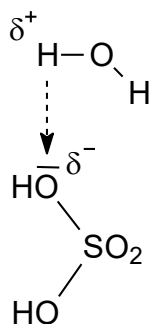
$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v(T) dT, \text{ gdy } V = \text{const}$$

1.3. Efekty energetyczne w procesie rozpuszczania substancji stałej

Proces ten w rozpuszczalniku ciekłym przebiega w dwóch etapach. W pierwszym następuje zniszczenie sieci krystalicznej przy pobraniu energii z otoczenia, w wyniku czego powstają cząsteczki lub jony. Jest to proces endotermiczny, a znak wymienionego ciepła jest dodatni (układ zyskuje energię cieplną). W drugim etapie powstałe cząsteczki lub jony ulegają solwatacji, zwykle z wydzielaniem energii, tzw. energii solwatacji, wtedy jest to proces egzotermiczny (układ traci energię na korzyść otoczenia). Solwatacja przez cząsteczki wody z wytworzeniem wiązań wodorowych nosi nazwę hydratacji. Całkowity efekt energetyczny rozpuszczania, zwany ciepłem rozpuszczania, jest sumą ciepł obu procesów i może być dodatni lub ujemny, zależnie od tego, w którym procesie wymieniana jest większa ilość energii.

W przypadku rozpuszczania substancji ciekłej w rozpuszczalniku występują tylko procesy solwatacyjne, zatem ciepło takiego procesu jest zwykle

ujemne. Należy pamiętać, że podczas rozpuszczania zachodzą także inne procesy, jak dysocjacja, asocjacja czy tworzenie różnego rodzaju wiązań z cząsteczkami rozpuszczalnika, wówczas ciepło mieszania może być w jednym zakresie stężeń dodatnie, a w innym ujemne.



Rys. 1. Przykład wiązania wodorowego, powstającego w procesie hydratacji kwasu siarkowego przez wodę. Strzałka pokazuje kierunek przesunięcia chmury elektronowej (w kierunku bardziej elektroujemnego atomu – tlenu) – w wyniku polaryzacji generowane są cząstkowe ładunki: dodatni δ^+ na atomie wodoru i ujemny δ^- na tlenie.

Na efekt cieplny ma również wpływ to, czy substancja została wprowadzona do czystego rozpuszczalnika czy do roztworu o określonym stężeniu. W poradnikach fizykochemicznych na ogół podawane jest tzw. *pierwsze ciepło rozpuszczania* (Q_r), określające efekt cieplny rozpuszczania jednego mola substancji w (granicznie) nieskończenie dużej ilości czystego rozpuszczalnika lub bardzo rozcieńczonego roztworu. W takim przypadku przyjmujemy, że stężenie roztworu praktycznie nie zmienia się podczas rozpuszczania. *Ostatnie ciepło rozpuszczania* (Q_n) jest to ilość ciepła, która towarzyszy rozpuszczaniu jednego mola składnika w nieskończenie dużej ilości w przybliżeniu nasyconego roztworu. Obowiązuje zależność $|Q_r| > |Q_n|$, ponieważ większy efekt cieplny występuje przy użyciu czystego rozpuszczalnika niż roztworu o określonym stężeniu.

W przypadku substancji trudno rozpuszczalnej za ciepło rozpuszczania można przyjąć efekt cieplny ze znakiem odwrotnym, towarzyszący jej wytrąceniu z roztworu. Na ogół ciepło rozpuszczania jest wyznaczane w warunkach

izotermiczno-izobarycznych i mówimy wtedy o entalpii rozpuszczania ΔH_{rozp} i odnosimy do 1 mola substancji rozpuszczonej lub 1 mola roztworu.

Ciepło rozpuszczania wyznacza się zazwyczaj bezpośrednio metodami kalorymetrycznymi. Kalorymetry z reguły składają się z dwóch części: układu kalorymetrycznego, którego temperatura zmienia się w wyniku przebiegającego procesu, oraz otaczającego układ płaszcz. Zadaniem płaszczu jest zapobieganie wymianie ciepłej z otoczeniem lub przewodzenie ciepła w sposób umożliwiający jego ilościowy pomiar. Rodzaj kalorymetru zależy od sposobu wymiany ciepła pomiędzy kalorymetrem a otoczeniem:

- kalorymetr adiabatyczny: nie występuje wymiana ciepła pomiędzy układem a otaczającym go płaszczem. Ciepło reakcji jest proporcjonalne do zmiany temperatury wewnątrz kalorymetru.
- kalorymetr diatermiczny: zachodzi ograniczona wymiana ciepła pomiędzy układem a płaszczem, który jest dobrym izolatorem cieplnym. W związku z niecałkowitą izolacją kalorymetru od otoczenia, występujące straty ciepłe kalorymetru uwzględnia się w obliczeniach w postaci poprawki temperaturowej.
- kalorymetr izotermiczny: w kalorymetrze jest utrzymywana stała temperatura, wydzielone ciepło jest odprowadzane na zewnątrz i tam mierzone.

2. Metoda pomiaru

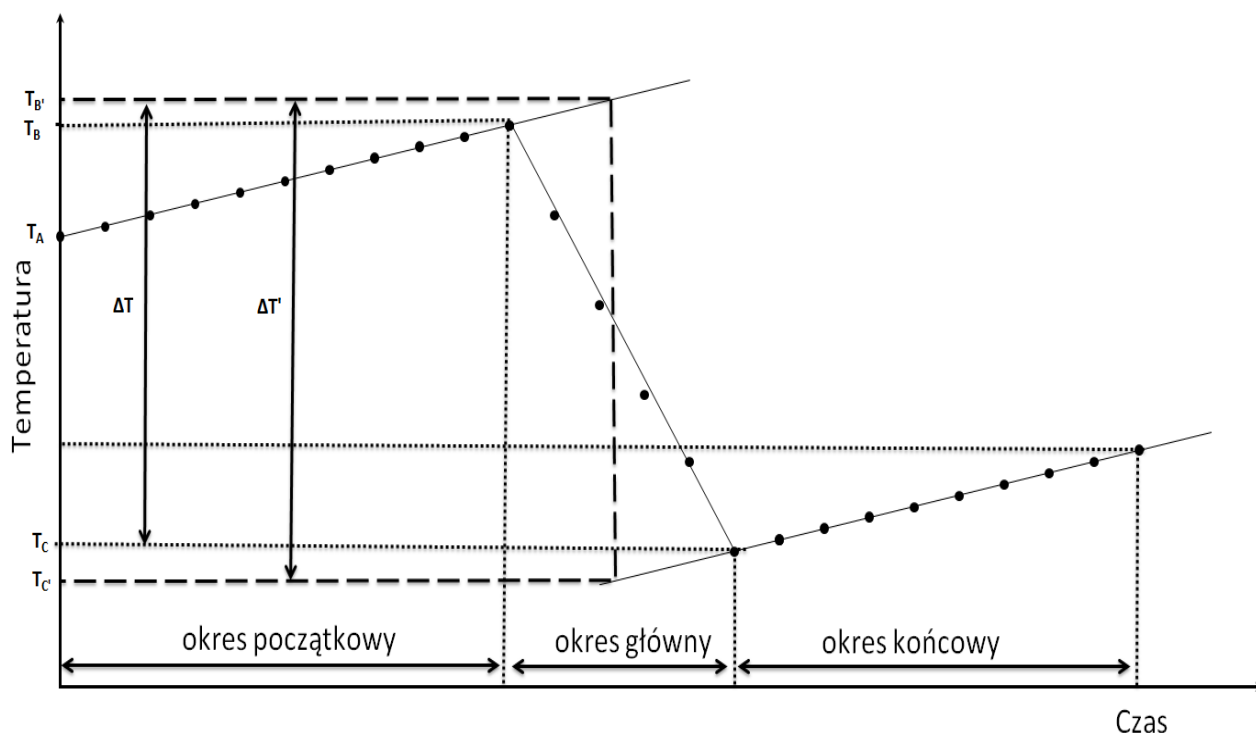
2.1. Wyznaczenie molowego ciepła rozpuszczania chlorku amonu

W celu wyznaczenia molowego ciepła rozpuszczania chlorku amonu w wodzie wykonuje się pomiary zmian temperatury układu w trzech etapach (Rys. 2):

1 – okres początkowy, w którym wyznacza się „bieg termometru”, czyli określa się zmiany temperatury w jednostce czasu, spowodowane wymianą ciepła z otoczeniem (nieadiabatycznością kalorymetru),

2 – okres główny, w którym wykonuje się pomiary temperatury po dodaniu substancji badanej,

3 – okres końcowy, w którym wyznacza się zmiany temperatury w czasie, analogiczne jak w okresie początkowym.



Rys. 2. Wykres zmian temperatury w kalorymetrze podczas procesu rozpuszczania w przypadku dominacji efektu związanego ze zniszczeniem sieci krystalicznej.

2.2. Obliczanie molowego ciepła rozpuszczania

Molowe ciepło rozpuszczania substancji chemicznej w wodzie można wyrazić wzorem:

$$Q_r = \frac{Q}{n_s} = \frac{Q \cdot M}{m} \quad [2]$$

gdzie Q oznacza ilość ciepła wymienioną w procesie rozpuszczania, a n_s liczbę moli substancji. Liczba moli równa się ilorazowi masy substancji m (naważka użyta w doświadczeniu) i jej masy molowej M .

Wymienione ciepło Q jest proporcjonalne do efektywnego przyrostu temperatury $\Delta T'$, gdzie współczynnikiem proporcjonalności jest stała K , zwana pojemnością cieplną kalorymetru.

$$Q = -K \cdot \Delta T' \quad [3]$$

Po podstawieniu do wzoru [2] otrzymujemy:

$$Q_r = \frac{-K \cdot \Delta T' \cdot M}{m} \quad [4]$$

$\Delta T' = \Delta T - \Sigma \nu$, gdzie ΔT oznacza wzrost temperatury w okresie głównym, a $\Sigma \nu$ poprawkę temperaturową. Poprawkę $\Sigma \nu$ odejmuje się, aby uwzględnić wzrost temperatury układu następujący w wyniku dostarczania ciepła z zewnątrz przez płaszcz wykazujący odchylenia od adiabatyczności. Sposób wyznaczenia $\Delta T'$ i $\Sigma \nu$ przedstawiono w części „Opracowanie wyników”.

2.3. Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru

Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru, czyli jego kalibrowanie, wykonuje się trzykrotnie. W okresie głównym ogrzewa się układ grzałką elektryczną, aby dla tego konkretnego urządzenia wyznaczyć zależność między wydzielaną w układzie ilością ciepła a wzrostem jego temperatury.

Pojemność cieplna K określona jest wzorem:

$$K = \frac{Q}{\Delta T'} \quad [5]$$

gdzie: Q to wydzielona ilość ciepła Joule'a.

3. Wykonanie ćwiczenia

3.1. Przygotowanie kalorymetru do pomiarów

Przed przystąpieniem do pomiarów należy napełnić kalorymetr 90 ml wody destylowanej. Następnie uruchamia się mieszadło magnetyczne, regulując szybkość tak, aby mieszanie było efektywne, lecz mieszadło nie wpadło w wibracje.

Pomiar kalorymetryczny polega na odczytach temperatury co 30 sekund, niezależnie od wszelkich innych wykonywanych na układzie czynności.

Podczas wykonywania ćwiczenia nie można dotykać styków elektrycznych - ryzyko oparzenia!

3.2. Wyznaczanie ciepła rozpuszczania chlorku amonu i wodorotlenku potasu w wodzie

3.2.1 Wyznaczanie ciepła rozpuszczania chlorku amonu w wodzie

Na wadze analitycznej odważa się chlorek amonu w ilości około 1 grama. Przed wprowadzeniem do naczynka odważki należy zwrócić szczególną uwagę na to czy naczynko wagowe jest dokładnie wysuszone. Wynik ważenia wpisuje się do sprawozdania w *Tabeli 1* w polu "Masa naczynka z substancją badaną". Następne ważenie na wadze analitycznej odbywać się będzie po opróżnieniu naczynka wagowego, a jego wyniki należy wpisać do sprawozdania w polu "Masa pustego naczynka wagowego".

Po zmontowaniu układu pomiarowego (punkt 3.1) wykonuje się nie mniej niż 10 odczytów temperatury co 30 s, na wyznaczenie „biegu termometru”. Potem przez lejek nasypowy należy wprowadzić chlorek amonu do kalorymetru. Dość szybka zmiana temperatury trwa ok. 1-2 min, a potem „bieg termometru” ustala się ponownie i różnice temperatury w okresach 30-sekundowych powinny być stałe. W okresach początkowym i końcowym wykonuje się od dziesięciu do piętnastu pomiarów, w zależności od ustawienia aparatury pomiarowej. Dane te umieszcza się w *Tabeli 1*. Podział na okresy przeprowadza się później, po narysowaniu wykresu, nie należy go wpisywać do tabel przed wykonaniem ćwiczenia.

Po zakończeniu pomiarów należy zatrzymać mieszadło i wymienić wodę w kalorymetrze.

Tabela 1

| |
|--|
| Masa naczynka z NH_4Cl [g] |
| Masa pustego naczynka wagowego [g] |

| | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------|
| Masa NH_4Cl [g] | | |
| Liczba okresów półminutowych | Odczyt temperatury [$^{\circ}\text{C}$] | Podział na okresy |
| 1 | | <i>Okres początkowy</i> |
| 2 | | |
| ... | | |
| ... | | |
| ... | | <i>Okres główny</i> |
| ... | | |
| 25 | | |
| ... | | <i>Okres końcowy</i> |

3.2.2 Wyznaczanie ciepła rozpuszczania wodorotlenku potasu w wodzie

Na wadze analitycznej odważa się wodorotlenek potasu najpierw w postaci proszku, a następnie w postaci płatków, w obu przypadkach w ilości około 1 grama, zwracając uwagę na to, by naczynko wagowe było suche. Dane wpisuje się do *Tabeli 2*.

Następnie przeprowadza się pomiary kalorymetryczne analogicznie jak w części 3.2.1 dla KOH w postaci proszku. Po zakończeniu pomiarów dla procesu rozpuszczania KOH w postaci proszku należy zatrzymać mieszadło i wymienić wodę w kalorymetrze, po czym powtórzyć procedurę dla KOH w postaci płatków.

Po zakończeniu pomiarów dla rozpuszczania KOH w postaci płatków układ pomiarowy należy pozostawić bez zmian, zostanie on wykorzystany do kalibracji kalorymetru.

Tabela 2

| Masa naczynka z KOH (proszek) [g] | | | Masa naczynka z KOH (płatki) [g] | | |
|---|-------------------------|-------------------|---|-------------------------|-------------------|
| Masa pustego naczynka wagowego [g] | | | Masa pustego naczynka wagowego [g] | | |
| Masa KOH (proszek) [g] | | | Masa KOH (płatki) [g] | | |
| Liczba okresów półminutowych | Odczyt temperatury [°C] | Podział na okresy | Liczba okresów półminutowych | Odczyt temperatury [°C] | Podział na okresy |
| 1 | | <i>Okres</i> | 1 | | <i>Okres</i> |
| 2 | | <i>początkowy</i> | 2 | | <i>początkowy</i> |
| ... | | | ... | | |
| ... | | | ... | | |
| ... | | | ... | | |
| ... | | <i>Okres</i> | ... | | <i>Okres</i> |
| 25 | | <i>główny</i> | 25 | | <i>główny</i> |
| ... | | | ... | | |
| | | <i>Okres</i> | | | <i>Okres</i> |
| | | <i>końcowy</i> | | | <i>końcowy</i> |

3.3. Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru metodą Joule'a

Wyznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru (stałej K), czyli jego kalibrowanie, jest czynnością bardzo ważną i wykonuje się ją trzykrotnie. W tym celu należy uruchomić element grzejny. Szczegółowych informacji na temat czasu grzania i stosowanego napięcia udzieli asystent prowadzący ćwiczenie.

Odczyty temperatury należy wykonywać podobnie jak w poprzedniej części ćwiczenia. Najpierw ustala się „bieg termometru”, przy czym okres końcowy dla procesu rozpuszczania wodorotlenku potasu w postaci płatków może być początkowym dla pierwszego ogrzewania za pomocą grzałki. Grzałkę należy włączyć na ok. 90 s podczas stosowania napięcia 5 V lub ok. 15 s przy napięciu 12 V, równocześnie wykonując odczyty temperatury co 30 s. Po wyłączeniu grzałki i zakończeniu notowania temperatur w okresie głównym zapisuje się bieg termometru w okresie końcowym. Pomiar kalibracyjny powtarza się 3-krotnie, pamiętając, że okres końcowy pierwszego pomiaru jest jednocześnie okresem początkowym drugiego pomiaru itd., a okres główny trwa około 3-4 min. Otrzymane dane wpisuje się do *Tabeli 3*.

Tabela 3

| Oporność grzałki: [Ω] | | |
|--------------------------------------|---|--|
| Pomiar | Czas przepływu prądu [s] | Napięcie prądu [V] |
| I | | |
| II | | |
| III | | |
| Liczba okresów półminutowych | Odczyt temperatury [$^{\circ}\text{C}$] | Podział na okresy |
| 1 | | <i>Okres początkowy I pom.</i> |
| 2 | | |
| ... | | <i>Okres główny I pomiaru</i> |
| ... | | |
| ... | | <i>Okres końcowy I pomiaru i początkowy II pomiaru</i> |
| ... | | |
| ... | | <i>Okres główny II pomiaru</i> |

| | | |
|--|--|--|
| | | |
|--|--|--|

Z każdym razem podczas przepływu prądu przez grzałkę należy odczytać wskazania woltomierza oraz czas pracy grzałki i wpisać je do *Tabeli 3*. Po zakończeniu pomiarów (zanotowaniu temperatur w ostatnim okresie końcowym) wyłącza się urządzenie grzejne oraz mieszadło.

4. Opracowanie wyników

4.1. Obliczanie pojemności cieplnej kalorymetru K

Otrzymane dane dotyczące zmiany temperatury podczas etapu wyznaczania stałej K należy przedstawić na wykresie na papierze milimetrowym $T = f(t)$, co ułatwi przeprowadzenie podziału na okresy. Do wykresów i w obliczeniach wykorzystujemy temperaturę w [K].

Pojemność cieplną kalorymetru oblicza się według wzoru:

$$K = \frac{Q}{\Delta T'} \quad [6]$$

gdzie: $Q = \frac{U^2 * t}{R}$ - wydzielona przez grzałkę ilość ciepła Joule'a,

R - opór elementu grzejnego [Ω], U - napięcie prądu [V], t - czas przepływu prądu [s].

$$\Delta T' = \Delta T - \Sigma \nu$$

$$\Delta T = T_C - T_B$$

Wzrost temperatury w okresie głównym oblicza się odejmując ostatnią wartość temperatury z okresu początkowego T_B od ostatniej wartości okresu głównego T_C .

$\Sigma \nu$ - poprawka temperaturowa na promieniowanie, obliczana ze wzoru:

$$\Sigma \nu = \nu_0 + (n_{gt} - 1) \nu_k \text{ gdzie:}$$

ν_0 wartość określająca zmianę temperatury w okresie początkowym,

$$v_0 = \frac{T_B - T_A}{n_{pocz}}$$

T_A pierwsza wartość temperatury w okresie początkowym

T_B ostatnia wartość temperatury w okresie początkowym

n_{pocz} liczba odstępów 30 s pomiędzy T_A i T_B

v_k określająca zmianę temperatury w okresie końcowym

$$v_k = \frac{T_D - T_C}{n_{końc}}$$

T_C ostatnia wartość temperatury w okresie głównym

T_D ostatnia wartość temperatury w okresie końcowym

$n_{końc}$ liczba odstępów 30 s pomiędzy T_C i T_D

n_{gl} liczba odstępów półminutowych w okresie głównym

Po obliczeniu pojemności cieplnej dla I serii pomiarów, to samo powtarza się dla II i III serii, a z otrzymanych wyników oblicza się średnią arytmetyczną K_{sr} , używaną dalej. Należy pamiętać o właściwym doborze jednostek wszystkich danych.

4.2. Obliczanie niepewności pojemności cieplnej kalorymetru ΔK

Należy wyznaczyć niepewność maksymalną, tzn. podać moduł maksymalnej różnicy między wartością średnią K_{sr} a kolejnymi obliczonymi wartościami K_i :

$$\Delta K_{maks} = |K_{sr} - K_i|_{maks} \quad [7]$$

Należy podać $K_{sr} \pm \Delta K_{maks}$ i zaokrągloną wartość K_{sr} stosować do dalszych obliczeń.

4.3. Obliczanie molowego ciepła rozpuszczania chlorku amonu i wodorotlenku sodu w wodzie

Przebieg rozpuszczania wszystkich badanych substancji w wodzie należy wykresić na papierze milimetrowym jako zależność $T = f(t)$ i dokonać podziału na okresy.

Dla przypomnienia, molowe ciepło rozpuszczania substancji w wodzie wyraża się wzorem:

$$Q_r = \frac{-K \cdot \Delta T' \cdot M}{m} \quad [4]$$

gdzie: K - pojemność cieplna kalorymetru, M - masa molowa substancji, podana z dokładnością do dziesiątych części grama (NH_4Cl : $53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; KOH : $56,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), m - masa substancji użytej w doświadczeniu, $\Delta T' = \Delta T - \Sigma v$, $\Delta T = T_C - T_B$ oznacza wzrost temperatury w okresie głównym, Σv jest poprawką temperaturową.

Zmianę temperatury w okresie głównym ΔT oraz poprawkę temperaturową Σv oblicza się podobnie jak w pkt 4.1, pamiętając, że do wzorów należy wstawić dane otrzymane podczas odpowiedniego etapu rozpuszczania substancji w wodzie, opisanego w p. 3.2.

Na wykresie $T = f(t)$ z przebiegu rozpuszczania chlorku amonu należy graficznie określić różnicę temperatur $\Delta T'$ z uwzględnieniem poprawki na promieniowanie. Wyniki porównać z obliczonymi.

4.4. Obliczanie niepewności ciepła rozpuszczania ΔQ_r

Ponieważ niepewność poprawki temperaturowej wpływa na wynik w pomijalnym stopniu, obliczamy niepewność ΔQ_r dla przypadku zerowego "biegu termometru", gdy poprawka temperaturowa $\Sigma v = 0$. Należy obliczyć niepewność metodą różniczki zupełnej. Jako ΔK przyjmuje się obliczoną wcześniej niepewność maksymalną ΔK_{maks} , jako Δm dokładność wagi analitycznej (0,0001 g). Zakładamy, że ΔT_B i ΔT_C są takie same i wynoszą 0,01 K. Przyjmujemy, że M jest

tablicową wielkością stałą nieobarczoną błędem, podawaną z dokładnością do dziesiętnych części grama (NH_4Cl : $53,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; KOH : $56,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Po zróżniczkowaniu wzoru [4] przy założeniu, że $\Delta T' = \Delta T$ otrzymujemy następujące wyrażenie na niepewność ΔQ_r :

$$\Delta Q_r = \left| -\frac{M(T_c - T_B)}{m} \right|_K \cdot |\Delta K| + \left| \frac{KM(T_c - T_B)}{m^2} \right|_m \cdot |\Delta m| + 2 \cdot \left| \pm \frac{KM}{m} \right|_{T_c, T_B} \cdot |\Delta T_B| \quad [8]$$

Należy podać otrzymaną wartość Q_r wraz z niepewnością po prawidłowym zaokrągleniu wszystkich wielkości.

4.5. Wnioski

Należy porównać eksperymentalnie wyznaczoną wartość Q_r chlorku amonu i wodorotlenku potasu w wodzie z wartością literaturową ciepła rozpuszczania (podając źródło) oraz stwierdzić, czy te wartości są ze sobą zgodne w granicach niepewności. W przypadku wodorotlenku potasu porównać wartości otrzymane dla obu postaci (płatki i proszek). Podać przyczyny ewentualnych rozbieżności między otrzymanymi w wyniku doświadczenia wartościami a wartościami literaturowymi.

5. Wymagania kolokwialne

Pierwsza zasada termodynamiki, ciepło reakcji w stałej objętości i pod stałym ciśnieniem. Funkcje stanu a parametry stanu. Prawo Hessa, ciepła tworzenia i spalania. Zależność ciepła reakcji od temperatury (prawo Kirchhoffa). Wpływ temperatury na stałą równowagi reakcji. Definicja ciepła rozpuszczania i jego wyznaczanie. Zależność molowego ciepła rozpuszczania od rozcieńczenia roztworu. Budowa kalorymetru, zasady pomiarów kalorymetrycznych i termochemicznych.

6. Piśmiennictwo obowiązkowe

6.1. T.W. Hermann (red.), *Chemia fizyczna*, PZWL 2007, s. 15-36, 52-55.

7. Piśmiennictwo uzupełniające

7.1. L. Sobczyk, A. Kiszka, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN 1982.

7.2. G.M. Barrow, *Chemia fizyczna*, PWN 1978.

7.3. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN 2009.

7.4. D. Kocot-Bończak, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*, PZWL 1977.