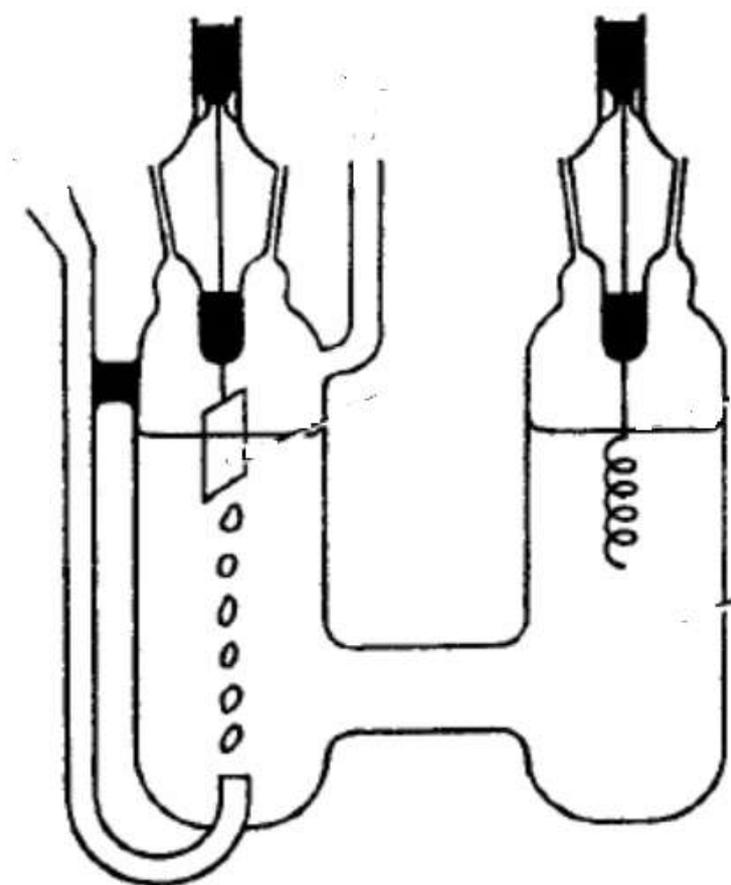


**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

**«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Челябинск
2019

УДК 541.1(076)(021)

ББК 24.5 я73

Л 12

Лабораторные работы по физической и коллоидной химии [Текст]: учебно-методическое пособие / сост. В.В. Меньшиков, Ю.Я. Бобыренко. – Челябинск: Изд-во Юж.-Урал. гос. гуман.-пед. ун-та, 2019. – 98 с.

Практикум содержит описания лабораторных работ по физической и коллоидной химии, включая теоретическую часть, таблицы и графики, необходимые для оформления и объяснения результатов, полученных в ходе выполнения работы в лаборатории. В нем размещены работы из следующих разделов: термохимия, электропроводность, гальванические элементы, химическая кинетика, поверхностные явления, дисперсные системы. Каждая работа сопровождается вопросами, которые требуют обобщения и конкретизации знаний по дисциплине, приложения общих понятий к частным процессам и явлениям.

Издание предназначено для самостоятельной аудиторной и внеаудиторной работы студентов педагогических вузов, обучающихся по профилю «Биология. Химия».

Практикум поможет школьным учителям химии при проведении уроков, факультативных занятий, будет полезен педагогам, работающим в классах с углубленным изучением химии, при подготовке к олимпиадам, так как содержит практические работы разного уровня сложности.

Рецензенты: А. В. Сыромолотов, канд. хим. наук, доцент

А.А. Сутягин, канд. хим. наук, доцент

© В.В. Меньшиков, Ю.Я. Бобыренко, составление, 2019

© Издательство Южно-Уральского государственного гуманитарно-педагогического университета, 2019

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Практикум предназначен для организации и проведения лабораторных занятий по физической и коллоидной химии.

В каждой экспериментальной работе предварительно проводится краткое обсуждение теории. Теоретическое обсуждение не является исчерпывающим, но мы надеемся, что оно адекватно поясняет задачу и выполнение эксперимента, и будет проводить связь между теорией и практикой в физической и коллоидной химии. Чтобы дополнить данную теоретическую информацию, в каждой работе студент должен консультироваться и с другими источниками.

В начале изучения данного предмета желательно для студентов познакомиться с общими характеристиками лекционного курса и попытаться установить, какую пользу можно получить из этого курса. Физическая химия, вероятно, больше, чем любая другая наука, предлагает неисчислимы возможности для вдумчивого студента, чтобы гарантировать глубокое, практическое знание относительно, по крайней мере, четырех различных аспектов химии:

1. Студенту предлагается на практике проверить (или опровергнуть) многие из основных законов химии по его собственным наблюдениям. Это возможно выполнить (иногда впервые) в ходе лабораторных занятий по физической химии.

2. Тщательно подобранная тематика физико-химических экспериментов должна помочь студенту понять возможности и ограничения химии, которые должны стимулировать воображение студента в дальнейших применениях методов химии и решать многие проблемы, возникающие при дальнейшем изучении химической технологии.

3. В лаборатории физической химии имеются возможности для получения навыков и отработки методики планирования и использования разнообразных приборов при получении научных данных, которые студенты не нашли ранее во многих других лабораторных работах.

4. Многие из измерений, используемых в физической химии, являются более быстрыми, чем в реальной природе, поэтому имеется соответствующая возможность разработки оценки источников погрешности и их причин, дальнейшей минимизации и устранения.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторных работ, студент должен твердо усвоить общие правила техники безопасности при работе в лаборатории физической и коллоидной химии.

Перед выполнением каждой работы рекомендуется подготовиться по теоретическим вопросам изучаемой темы. К занятию студент готовится, используя учебники и дополнительную литературу, список которой приведен в конце пособия. Лабораторные работы предпочтительно выполнять индивидуально.

Порядок выполнения лабораторных работ, их технические параметры и число выполняемых опытов может изменяться.

ЗАДАЧИ
лабораторных работ по физической и коллоидной химии

1. Получить новые знания, расширить и закрепить прежние, усвоенные при изучении теоретической части определенной темы.
2. Применять теоретические положения при решении конкретных практических задач.
3. Приобрести практические навыки работы с приборами и оборудованием физической и коллоидной химии.
4. Научиться критически оценивать результаты работы и делать выводы по проведенному эксперименту.
5. Способствовать формированию компетенций, заложенных в целях курса физической и коллоидной химии.

Таблица 1

Планируемые результаты обучения

№ п/п	Компетенция (содержание и обозначение в соответствии с ФГОС ВО и ОПОП)	Конкретизированные цели освоения дисциплины		
		Знать	Уметь	Владеть
1	2	3	4	5
1.	ОК-3: способностью использовать естественнонаучные и математические знания для ориентирования в современном информационном пространстве	3.1 – основные понятия, теории и законы химии, их физический смысл; 3.2 – принципы обоснования свойств элементов и их соединений на основе взаимосвязи состава, строения и свойств	У.1 – применять естественнонаучные знания в учебной и профессиональной деятельности; У.2 – решать задачи разных типов по физической и коллоидной химии	В.1 – навыками решения задач и использования учебной литературы по предмету; В.2. – навыками работы в лаборатории физической химии в соответствии с методикой
2.	ПК-6: готовностью к взаимодействию с участниками образовательного процесса	3.3 – основы организации и особенности педагогического взаимодействия субъектов образовательного процесса в малых группах	У.3 – организовывать взаимодействия субъектов педагогического процесса в различных формах на основе индивидуальных особенностей на примере работы в малых группах	В.3 – методами и приемами, необходимыми для организации совместной и индивидуальной деятельности

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
3.	ОК-6: способностью к самоорганизации и самообразованию	3.4 – основные методы и средства, способы самообразования при изучении физической и коллоидной химии	У.4 – работать с различными учебными и справочными источниками информации по физической и коллоидной химии	В.4 – навыками планирования самостоятельной деятельности во время аудиторных занятий и во внеаудиторной самостоятельной работе по физической и коллоидной химии; В.5 – методами самостоятельного планирования и проведения физико-химических экспериментов, соблюдая правила безопасной работы с веществами и лабораторным оборудованием

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ

1. Соблюдать правила внутреннего распорядка в лаборатории.
2. Соблюдать правила техники безопасности при работе с электроприборами и реактивами в лаборатории физической и коллоидной химии.
3. До выполнения лабораторной работы необходимо внимательно прочитать указания к проведению опыта.
4. После окончания занятия оформить результаты опыта в практикуме, ответить на приведенные вопросы, выполнить теоретические задания к работе.

Инструкция по технике безопасности при работе с электроприборами и химическими реактивами

Студент допускается на занятие в лабораторном халате и чистой обуви; должен занимать постоянное место работы, соблюдать чистоту, тишину и порядок, бережно относиться к оборудованию, посуде и реактивам.

При работе с реактивами **нельзя** переставлять или выносить вещества из учебной аудитории, пробовать их на вкус; растворы кислот, оснований и ядовитых веществ недопустимо засасывать ртом, их следует набирать специально оборудованными пипетками; сухой реагент брать только сухим и чистым шпателем или ложечкой; отработанные растворы соединений серебра, ртути, сильнодействующих веществ, органические растворители сливать в отдельные сосуды; нюхать выделяющиеся газы следует издали, слегка направляя поток воздуха от сосуда на себя; во избежание попадания брызг не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью, при нагревании жидкости в пробирке ее отверстие держать от себя и работающих рядом; проводить опыты, не предусмотренные планом работы.

Правила пользования электроприборами при выполнении лабораторных работ

1. Запрещается:
 - работать с незаземлёнными приборами;
 - оставлять включённый прибор без присмотра;
 - перемещать включённый прибор;
 - работать вблизи открытых токонесущих частей прибора;
 - включать и выключать прибор мокрыми руками;
 - менять элементы в схеме работающих установок;
2. В случае перерыва в подаче электроэнергии немедленно выключить электроприбор.

3. В случае возгорания проводов или электроприбора необходимо немедленно их обесточить и погасить огонь при помощи сухого огнетушителя, одеяла из асбеста или песка **(но не водой!)**.

4. Работу с вредными ядовитыми газами, огнеопасными и взрывчатыми веществами, выпаривание и прокаливание летучих соединений проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

5. При воспламенении летучих жидкостей засыпать их песком, затем песок удалить, поверхность промыть.

6. В случае поражения током немедленно обесточить лабораторию, вызвать скорую помощь, оказать пострадавшему первую помощь и сообщить заведующему кафедрой.

7. В случае ожога (нагретым предметом или пламенем) обожжённое место обработать раствором перманганата калия, смазать синтомициновой эмульсией (из аптечки).

8. При попадании на кожу брызг кислоты или щёлочи, необходимо тотчас смыть их большим количеством воды. Затем поражённый участок кожи обработать раствором пищевой соды (в случае попадания кислоты) или раствором борной кислоты (в случае попадания щёлочи).

Обязанности дежурных

1. Получить у лаборантов необходимые для занятия учебные пособия, реактивы, приборы и другое оборудование.

2. Следить за чистотой и порядком в лаборатории, наличием дистиллированной воды и реактивов.

3. По окончании работы принять от студентов учебные пособия, приборы, проверить чистоту рабочих мест и посуды, выключить электроприборы, закрыть водопроводные краны, сдать аудиторию лаборанту.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ПОСТОЯННОЙ КАЛОРИМЕТРА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Раздел физической химии, который изучает тепловые эффекты химических реакций и других процессов, называется термохимией. Он основан на первом законе термодинамики: $\Delta U = Q - W$. Экспериментальное определение тепловых эффектов проводят в специальных приборах – калориметрах (от устаревшей тепловой единицы – калории). Конструкции калориметров разнообразны. В нашем случае устройство ячейки калориметра показано на рис. 1.

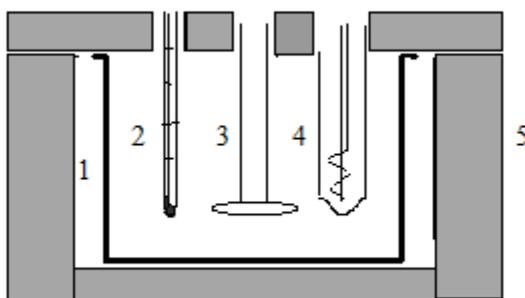


Рис. 1. Устройство ячейки калориметра

1 – стеклянный стаканчик, 2 – термометр, 3 – мешалка, 4 – нагреватель, 5 – теплоизолирующая оболочка.

Уравнение теплового баланса калориметрического опыта можно записать в виде:

$$\Delta H = K \Delta t,$$

где ΔH – тепловой эффект процесса, протекающего в калориметре при постоянном давлении, Δt – изменение температуры в опыте, K – постоянная калориметра.

По физическому смыслу величина K представляет собой количество тепла, необходимое для нагревания всех частей калориметра на 1°C или (что то же самое) сумму теплоемкостей всех частей калориметра, участвующих в теплообмене.

$$K = \sum m_i c_i,$$

где m_i – массы отдельных частей (сосуд, мешалка, нагреватель, погруженная часть термометра), c_i – их удельные теплоемкости, ибо теплоемкостью системы называют

отношение количества сообщенной системе теплоты к вызываемому этим процессом повышению температуры:

$$C_p = (\nu H / \nu T)_p.$$

Расчетным образом величину K определяют редко. Большую часть ее находят экспериментально, путем нагревания системы с помощью электрического тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является определение тепловой постоянной калориметра.

Материалы и оборудование. Калориметр со стаканчиком, термометром с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$, мешалкой и нагревателем, мерный цилиндр на 40–50 мл, источник тока с выходным напряжением 4–6 В, ваттметр, секундомер, дистиллированная вода.

Выполнение работы. Убирают опорную подставку калориметра, ставят на стол калориметрическую ячейку и с помощью цилиндра наливают в стаканчик 35 мл воды. Температура воды должна быть близкой к температуре помещения.

Собирают калориметр, т.е. подводят снизу калориметрическую ячейку под концы термометра, мешалки и нагревателя так, чтобы они погрузились в воду. Затем подставляют опорную подставку.

Используя часы с секундной стрелкой, каждую минуту отсчитывают температуру в ячейке, проводя 10 таких измерений. Жидкость в ячейке изредка помешивают, плавно двигая мешалку рукой *вверх* и *вниз*.

На последней минуте включают нагреватель. Для этого вилку от источника тока с напряжением 4–6 В вводят в розетку на задней стенке прибора. Ток пропускают в течение 40–60 сек., фиксируя при этом мощность (по ваттметру с точностью до полуделения).

По истечении времени отключают ток, придерживая панель прибора, и проводят заключительную часть опыта.

В течение 12 минут, помешивая жидкость в ячейке, раз в минуту фиксируют температуру внутри калориметрической ячейки.

По окончании замеров разбирают ячейку, выливают воду и снова собирают прибор.

Форма записи данных

Таблица 1

Предварительный период

Мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Т-ра, $^\circ\text{C}$										

Нагрев: время $\tau =$ ____ сек.; мощность $W =$ ____ Ватт.

Заключительный период

Мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Т-ра °С												

Обработка данных. Теплоту, которую получила система в результате пропускания электрического тока, вычисляют по уравнению:

$$\Delta H = Wt,$$

где W – мощность в ваттах, t – время пропускания тока в секундах.

Итак, $\Delta H = \text{___ Вт} \times \text{___ сек.} = \text{_____ Дж.}$

Постоянную калориметра рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta H / \Delta t \quad \text{Дж/град.}$$

Изменение температуры для этого уравнения находят графически по данным опыта. Для этого строят график зависимости температуры от времени, на котором видны предварительный, главный и заключительный периоды опыта (см. примерную схему изменения температуры в калориметре в течение опыта). Отрезок АВ (главный период) делят примерно пополам, отмечают точку С. Через точку С проводят вертикальную линию и до пересечения с этой вертикалью продлевают линии температурного хода кривых предварительного и заключительного периодов, как показано на рис. 2. Разность температур в точках Е и F.

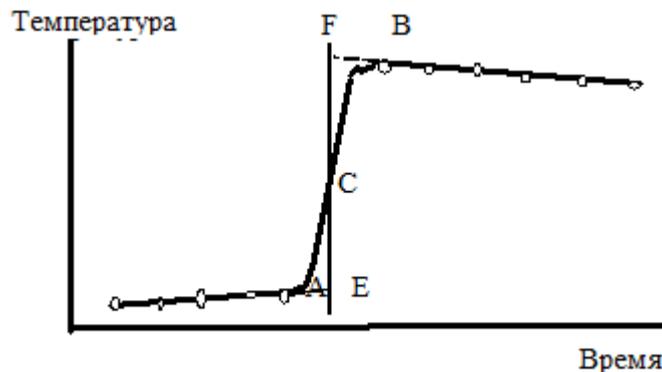
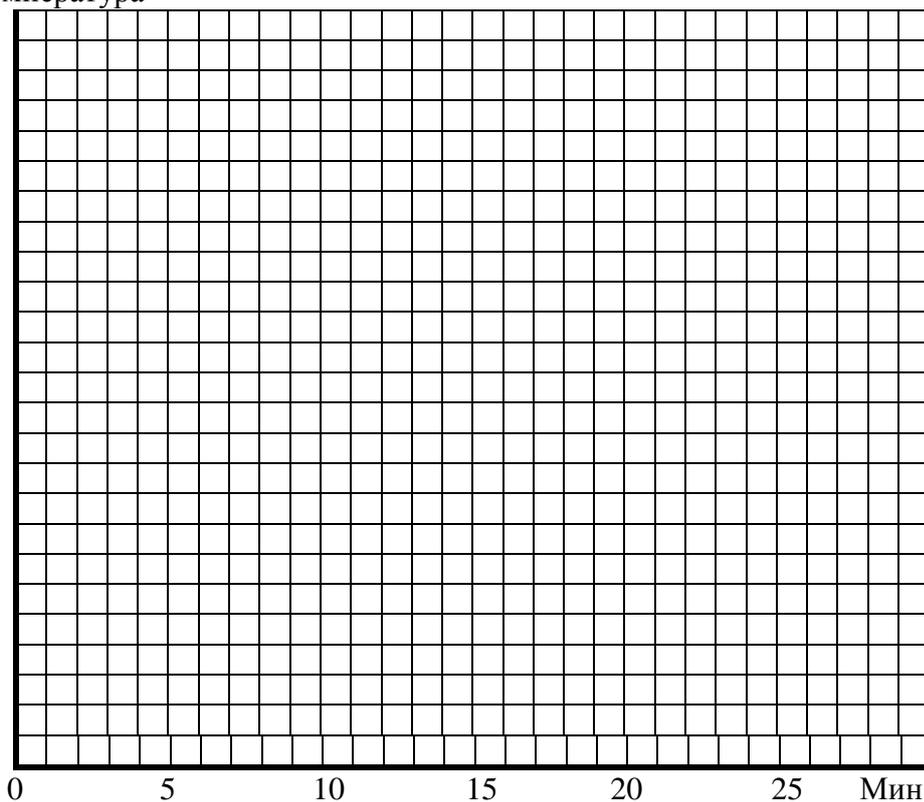


Рис. 2. Примерная схема изменения температуры в калориметре в течение опыта

Собственный график строят на приведенной ниже сетке в масштабе 1 минута – 1 клетка; 0,1 градуса – 1 клетка. Следует учитывать, что наименьшая из опытных данных температур отвечает нижней горизонтали сетки.

Температура



Итак, $K = \frac{\text{_____}}{\text{_____}} = \text{_____}$ Дж/град.

В следующих опытах величину K используют для расчета тепловых эффектов некоторых химических процессов.

Вопросы:

1. Что такое термохимия и на каком законе она основана?
2. Какой калориметр (адиабатический или изотермический) используется в данной работе и каково его основное уравнение?
3. Что такое теплоемкость?

Лабораторная работа № 2

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В основе термохимических процессов лежит первый закон термодинамики: приращение внутренней энергии системы равно количеству теплоты, полученной системой, за вычетом работы, совершенной системой:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W.$$

Если работа, совершенная системой, является работой против сил внешнего давления, то

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p df; \quad \Delta U = \Delta Q - \int_{V_1}^{V_2} p df,$$

где у знака интеграла указаны объемы системы в начальном и конечном состоянии.

Если процесс протекает при постоянном объеме (изохорно), то работа $\Delta W = 0$ и тогда $\Delta U = \Delta Q_v$.

В изобарном процессе

$$\Delta U = \Delta Q - p(V_2 - V_1).$$

Обозначив $U + pV = H$, где H – энтальпия, получим

$$\Delta H = \Delta Q_p.$$

Приращение энтальпии системы равно теплоте, поглощенной системой в изобарном процессе. Энтальпия – это термодинамическая функция, включающая в себя внутреннюю энергию системы и ее работу над средой.

В данной работе тепловой эффект растворения соли измеряется при постоянном давлении. Для расчета теплового эффекта используется основное уравнение калориметра:

$$\Delta H = K\Delta t,$$

где ΔH – тепловой эффект процесса, Δt – изменение температуры, K – тепловая постоянная калориметра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: оценка интегральной теплоты растворения соли, т.е. изменения энтальпии при растворении 1 моля вещества в произвольном количестве растворителя.

Материалы и оборудование. Калориметр со стаканчиком, термометром с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$, мешалкой и нагревателем, мерный цилиндр на 40–50 мл, технические или аналитические весы, листочки кальки, вода, хлорид калия и безводный сульфат меди, нитрат аммония, шпатель.

Выполнение работы. Используют тот же калориметр, что и на предыдущем занятии. Убирают опорную подставку, снимают калориметрическую ячейку и наливают в реакционный сосуд 35 мл воды с помощью цилиндра. Собирают установку, подводя калориметрическую ячейку снизу под концы термометра и мешалки и подставляя под нее опорную подставку.

С помощью весов на листочке кальки берут навеску хлорида калия (1,5 г). *Избегайте крупных кусочков соли!*

Затем проводят предварительную часть опыта: в течение 10 минут каждую минуту записывают показания термометра, опущенного в ячейку.

На одиннадцатой минуте в воронку калориметра медленно всыпают навеску соли, размешивают содержимое сосуда (движение мешалки *вверх-вниз*) и продолжают замеры температуры.

На заключительном этапе проводят 12 замеров: по одному замеру за 1 минуту. Не забывать перемешивать! Данные замеров записывают в табл. 1, 2.

Разбирают калориметр, споласкивают ячейку водой, наливают в нее 35 мл воды. Берут навеску другой соли – 1 г безводного сульфата меди – проводят второй опыт с предварительным, главным и заключительными этапами измерений. Данные записывают в табл. 3, 4.

Разбирают калориметр, споласкивают ячейку водой, наливают в нее 35 мл воды. Берут навеску третьей соли – 1 г нитрата аммония – проводят третий опыт с предварительным, главным и заключительными этапами измерений. Данные записывают в табл. 5, 6.

Разбирают калориметр, споласкивают стаканчик водой и собирают прибор.

Растворение хлорида калия

Таблица 1

Предварительный период

Мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Т-ра °С										

Таблица 2

Заключительный период

Мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Т-ра °С												

Растворение сульфата меди

Таблица 3

Предварительный период

Мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Т-ра °С										

Таблица 4

Заключительный период

Мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Т-ра °С												

Растворение нитрата аммония

Таблица 5

Предварительный период

Мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Т-ра °С										

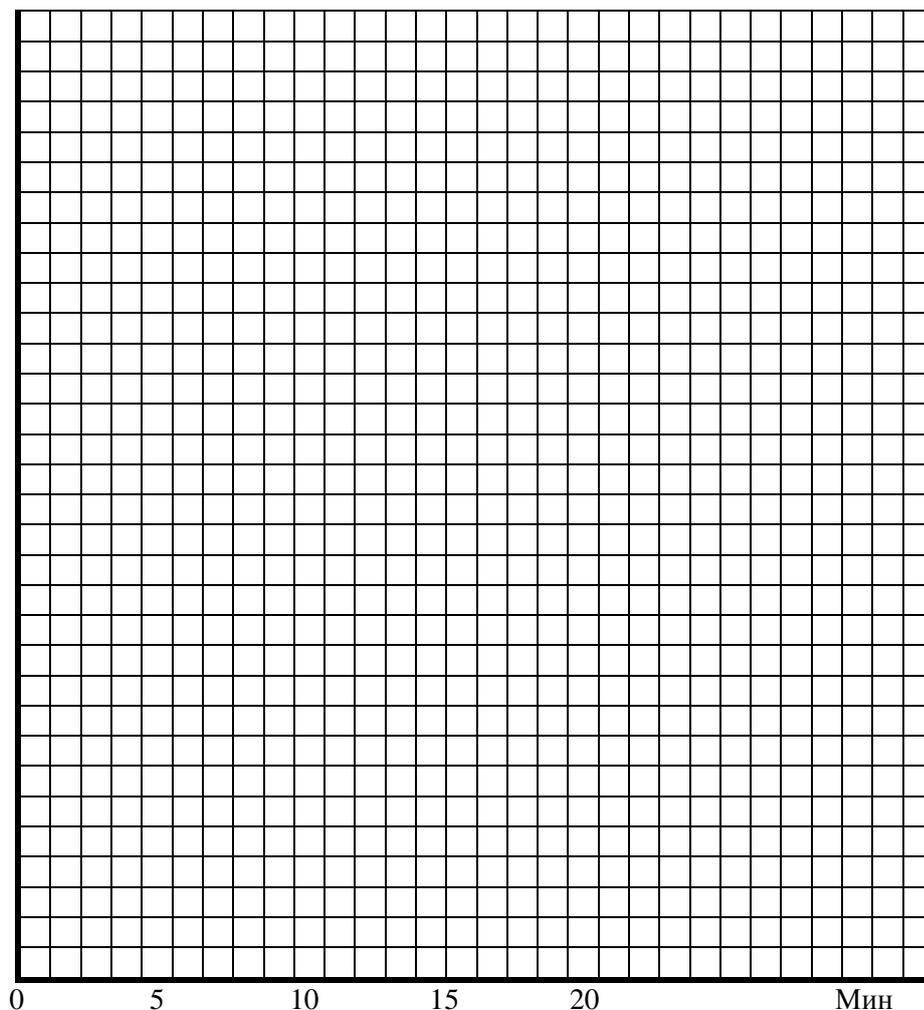
Заключительный период

Мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Т-ра °С												

Обработка данных. Изменение температуры при растворении находят построением графиков, аналогичных графикам предыдущего занятия. Проводят обработку графиков: нахождение середины отрезка быстрого изменения температуры, построение вертикали и продление до пересечения с нею линий медленного изменения температур. Истинная величина приращения температуры равна отрезку EF на вертикальной линии (см. лабораторную работу № 1).

Обе экспериментальные кривые строят на одной сетке, следя за тем, чтобы самые низкие температуры из экспериментального ряда значений оказались поближе к нижней горизонтали сетки.

Температура



$$\Delta t(\text{KCl}) = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}; \quad \Delta t(\text{CuSO}_4) = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}; \quad \Delta t(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Тепловые эффекты растворения солей рассчитывают по формуле:

$$\Delta H = K \cdot M \cdot \frac{\Delta t}{a} \text{ Дж/моль,}$$

где K – постоянная калориметра (см. предыдущую работу), M – молярная масса соли, a – навеска соли, взятая для опыта, Δt – изменение температуры при растворении соли, найденное графически.

Тогда

$$\Delta H(\text{KCl}) = \text{_____} \times \text{_____} \times \text{_____} / 1,5 = \text{_____} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H(\text{CuSO}_4) = \text{_____} \times \text{_____} \times \text{_____} / 1 = \text{_____} \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \text{_____} \times \text{_____} \times \text{_____} / 1 = \text{_____} \text{ Дж/моль}.$$

Величины тепловых эффектов растворения хлорида калия и сульфата меди следует записать с учетом знаков в эндо- и экзотермических процессах.

Вопросы:

1. Первый закон термодинамики.
2. Чему равен тепловой эффект реакции в изохорном и изобарном процессах?
3. Что такое энтальпия?

Лабораторная работа № 3

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Нейтрализация 1 моля эквивалента сильной кислоты сильным основанием в разбавленных растворах сопровождается практически одинаковым тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу – образованию одного моля жидкой воды из гидратированных ионов: $H_{+(p-p)} + OH_{(p-p)}^- = H_2O_{(ж)}$.

При 25⁰С теплота нейтрализации равна 55,9 кДж/моль.

При нейтрализации сильного основания слабой кислотой и, наоборот, слабого основания сильной кислотой протекают одновременно два процесса: диссоциация слабого электролита и нейтрализация его. Диссоциация слабого электролита требует затраты энергии, поэтому обычно нейтрализация слабой кислоты или слабого основания сопровождается несколько меньшим тепловым эффектом, чем нейтрализация сильного электролита.

При экспериментальном определении теплоты нейтрализации следует учитывать то обстоятельство, что от смешения кислоты с основанием происходит изменение концентраций этих компонентов – разбавление их, которое в свою очередь может сопровождаться тепловым эффектом. Эту теплоту разбавления следует вычитать из найденного с помощью калориметрии теплового эффекта. Мы в своей работе этого делать не будем, ввиду того что используемые нами растворы достаточно разбавлены и тепловой эффект их последующего разбавления незначителен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является определение теплоты нейтрализации двух сильных кислот: соляной и азотной.

Материалы и оборудование. Калориметр со стаканчиком, термометром, мешалкой и нагревателем, мерные цилиндры на 50 мл и 10 мл, 0,1 М растворы соляной и азотной кислот, 0,3 М раствор щелочи, дистиллированная вода.

Выполнение работы. В стаканчик калориметра с помощью цилиндра наливают 30 мл 0,1 М раствора соляной кислоты. Собирают калориметрическую установку и проводят предварительный период – через каждую минуту отсчет температуры в ячейке калориметра в течение 10 минут. На одиннадцатой минуте в воронку калориметра с помощью другого цилиндра вливают 10 мл 0,3 М раствора гидроксида калия или гидроксида натрия и перемешивают смесь (главный период): идет нейтрализация. Затем в течение 10 минут проводят замеры температуры смеси в ячейке (по одному замеру каждую минуту) – заключительный период. Данные заносят в табл.1, 2.

Калориметрическую установку разбирают, споласкивают стаканчик водой, наливают 30 мл азотной кислоты и повторяют измерения с ней. Данные заносят в табл. 3, 4.

Промывают стаканчик калориметрической ячейки и собирают калориметрическую установку.

Нейтрализация соляной кислоты

Таблица 1

Предварительный период

Мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Т-ра °С										

Таблица 2

Заключительный период

Мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Т-ра °С										

Нейтрализация азотной кислоты

Таблица 3

Предварительный период

Мин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Т-ра °С										

Таблица 4

Заключительный период

Мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Т-ра °С										

Обработка данных. Строят графики зависимости температуры от времени, находят средние точки главных периодов, проводят через них вертикали, продолжают температурные линии предварительного и заключительного периодов до вертикалей и отсчитывают истинные значения изменения температур при нейтрализации соляной и азотной кислот раствором щелочи.

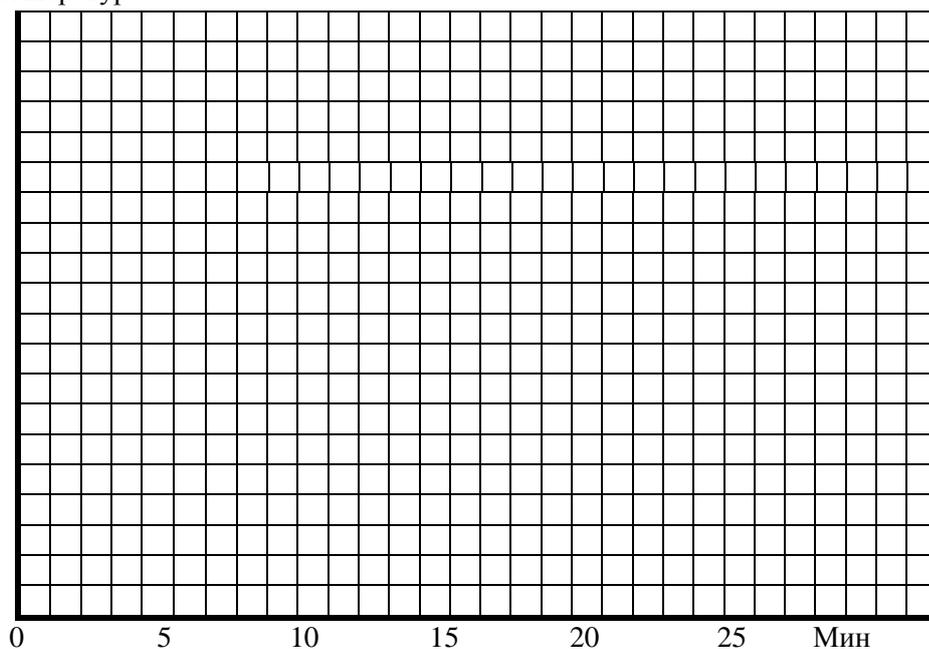
Тепловой эффект нейтрализации, отнесенный к 1 молю образовавшейся воды, равен:

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t}{V \cdot C} \cdot 1000 \text{ Дж/моль},$$

где K – тепловая постоянная калориметра, Δt – изменение температуры при нейтрализации, найденное графически, V – объем кислоты (мл), взятый для опыта, C – молярная концентрация раствора кислоты.

$$\Delta t(\text{HCl}) = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}; \quad \Delta t(\text{HNO}_3) = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Температура



Вычисляем теплоты нейтрализации:

$$\Delta H(\text{HCl}) = \text{_____} \times \text{_____} \times 1000 : (30 \times 0,1) = \text{_____} \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H(\text{HNO}_3) = \text{_____} \times \text{_____} \times 1000 : (30 \times 0,1) = \text{_____} \text{ Дж/моль}.$$

Вопросы:

1. Какому процессу отвечает нейтрализация сильной кислоты сильным основанием и чему равен тепловой эффект этой реакции?
2. Какие отличия в энергетике процесса наблюдаются при нейтрализации слабых электролитов?
3. Какие тепловые эффекты необходимо учитывать при экспериментальном измерении теплоты реакции нейтрализации?

Лабораторная работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Если тело только нагревается или только охлаждается и фазовые переходы в нем отсутствуют, то изменение энтропии может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta S = \nu \int_{T_1}^{T_2} (C/T) \cdot dT,$$

где ν – количество вещества, C – теплоемкость, T – температура.

Величина теплоемкости может зависеть от температуры, а может и не зависеть. Если величина теплоемкости не зависит от температуры, то

$$\Delta S = \nu C \ln(T_2/T_1).$$

Фазовые переходы (плавление, испарение) при постоянном давлении совершаются изотермически. Поэтому изменение энтропии при фазовом превращении может быть вычислено так:

$$\Delta S_{(\text{пл})} = \nu L_{(\text{пл})}/T_{(\text{пл})};$$

$$\Delta S_{(\text{исп})} = \nu L_{(\text{исп})}/T_{(\text{исп})},$$

где буквами L обозначены молярные теплоты плавления и испарения.

Общая теплота испарения складывается из двух составляющих: а) энергии, затрачиваемой на преодоление межмолекулярного притяжения (внутренняя теплота) и б) энергии, расходуемой на преодоление внешнего давления при выделении пара (внешняя теплота).

Изменение энтропии при изотермическом расширении газа определяется уравнением:

$$\Delta S = \nu R \ln(V_2/V_1),$$

т.е. изменение энтропии при расширении газа определяется количеством вещества и соотношением объемов газа после и до расширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является оценка изменения энтропии плавления дибензила. Однако в эксперименте будет изучаться отвердевание фенола.

Материалы и оборудование. Понижающий трансформатор, микropечь с пробиркой, заполненной фенолом и снабженной термометром, секундомер.

Выполнение работы.



Рис. 1. Схема установки для опыта

Включают в сеть трансформатор (1). Печь (2) нагревает пробирку с дибензилом (3). За нагревом следят с помощью термометра (4). По достижении температуры, равной 58⁰С, трансформатор отключают и ожидают до тех пор, пока температура дибензила в пробирке, поднявшись по инерции еще немного, не начнет снижаться. Когда температура дибензила при снижении достигнет 60⁰С, включают секундомер и записывают показания термометра каждую минуту. Останавливают секундомер при достижении температуры 44⁰С.

Результаты записывают в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерений

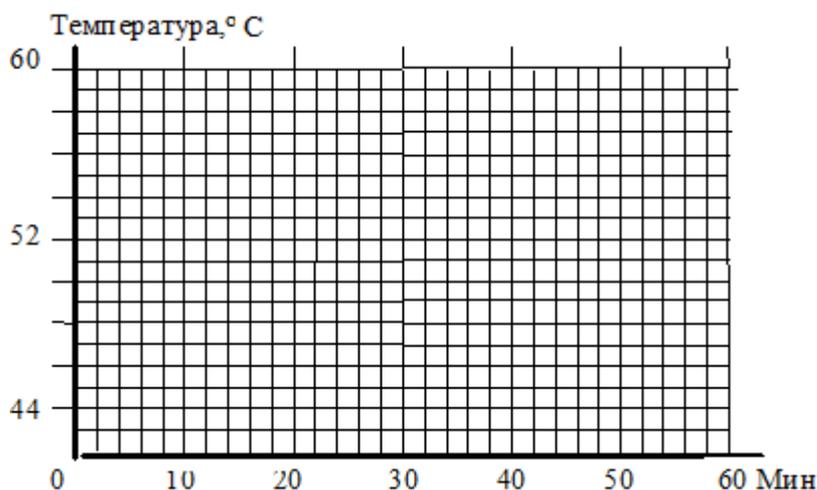
Мин	Т-ра	Мин	Т-ра	Мин	Т-ра	Мин	Т-ра
1		13		25		37	
2		14		26		38	
3		15		27		39	
4		16		28		40	
5		17		29		41	
6		18		30		42	
7		19		31		43	
8		20		32		44	
9		21		33		45	
10		22		34		46	
11		23		35		47	
12		24		36		48	

Обработка данных. На приведенной ниже сетке строят график зависимости температуры от времени. Он содержит три участка: две наклонные линии, и одну – почти горизонтальную.

Через последнюю проводят горизонталь до оси температур, где отмечают температуру кристаллизации. Горизонтальность указывает на то, что внешние тепловые потери установки компенсируются здесь внутренним тепловыделением – кристаллизацией дибензила.

Если на плавление вещества расходуется теплота, то она точно в таком же количестве выделяется при его кристаллизации. Пока кристаллизация не завершена, температура системы практически не меняется.

Через нисходящие (наклонные) участки также проводят прямые линии до пересечения с горизонталью. Места пересечений отмечают как моменты начала и конца кристаллизации дибензила.



Время начала кристаллизации: _____ мин.

Время конца кристаллизации : _____ мин.

Продолжительность кристаллизации τ : _____ мин.

Температура кристаллизации t : _____ °С.

Молярная теплота плавления дибензила рассчитывается по уравнению:

$$L = K \cdot \tau \cdot \frac{M}{m} \text{ Дж/моль,}$$

где m – масса дибензила в пробирке (12 г), M – молярная масса дибензила (183 г/моль), τ – продолжительность кристаллизации в минутах, K – коэффициент, характеризующий интенсивность теплоотдачи установки в Дж/мин ($K = 60$ Дж/мин).

Тогда

$$L_{(\text{пл})} = 60 \times \text{_____} \times 94 : 12 = \text{_____} \text{ Дж/моль.}$$

Изменение энтропии при плавлении равно

$$\Delta S = L_{(\text{пл})} / T_{(\text{пл})},$$

где $T_{(\text{пл})}$ соответствует температуре кристаллизации в К.

$$T_{(\text{пл})} = t + 273 = \text{_____}$$

Тогда $\Delta S = \text{_____} : \text{_____} = \text{_____} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$

Вопросы:

1. Как вычисляют изменение энтропии при нагревании тел?
2. Как вычисляют изменение энтропии при фазовых переходах и из чего складывается теплота испарения?
3. От чего зависит изменение энтропии при расширении газов?

Лабораторная работа № 5

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ НАФТАЛИН-БЕНЗОТРИАЗОЛ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Раздел физико-химического анализа, посвященный изучению зависимости температур кристаллизации или плавления различных систем от их состава, называется термическим анализом. Данные термического анализа оформляются в виде диаграмм плавкости.

Методы термического анализа различаются способами регистрации температур фазовых переходов:

1. Температуры появления или исчезновения фаз отмечают прямым наблюдением (визуальный метод).

2. Выстраивают кривые охлаждения или нагревания, если прямое наблюдение невозможно.

В варианте построения кривых охлаждения смесь нагревается до полного расплавления всех компонентов, а затем медленно охлаждается с замером температуры через краткие промежутки времени. Кривые охлаждения могут иметь различный вид:

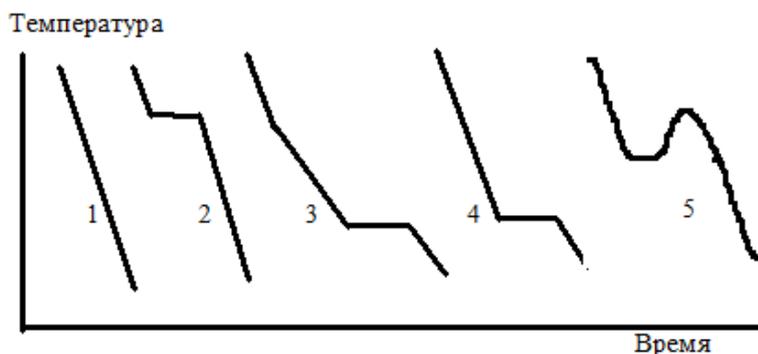


Рис. 1. Кривые охлаждения

- 1 – охлаждение смеси при отсутствии в ней фазовых изменений;
- 2 – охлаждение индивидуального вещества с кристаллизацией при высокой температуре;
- 3 – кристаллизация бинарной смеси с выделением одного из компонентов на пологом участке;
- 4 – охлаждение с кристаллизацией эвтектической смеси при низкой температуре;
- 5 – кристаллизация с переохлаждением.

Кривая охлаждения эвтектической смеси похожа на кривую охлаждения простого вещества (наличие одного горизонтального участка). Однако этот участок расположен в области температур более низких, чем температуры кристаллизации любого из составляющих систему веществ. Поэтому диаграмма плавкости всей системы в простейшем случае имеет вид, представленный на рис. 2.

При температурах выше линий ликвидуса система обладает двумя степенями свободы (температура и состав), фаза в ней одна – жидкость. На линиях ликвидуса система моновариантна (сосуществование двух фаз – расплава и кристаллов). В эвтектической точке Э сосуществуют три фазы, система безвариантна, ей отвечает единственный состав и единственная температура. Ниже эвтектической точки, ниже линии солидуса система твердая.

Данная диаграмма простейшая. В системах с химическим взаимодействием может быть несколько эвтектических точек, разделенных острыми или сглаженными максимумами, отвечающим составам химических соединений.



Рис. 2. Кривая охлаждения эвтектической смеси

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является построение диаграммы плавкости смеси нафталин-бензотриазол.

Материалы и оборудование. Штатив, пронумерованные пробирки с вставленными в них термометрами и со смесями нафталина и бензотриазола согласно таблице, водяная баня, электроплитка.

Выполнение работы. В одиннадцати пробирках находятся смеси указанного состава. Опускают первую пару пробирок в водяную баню. Когда смесь расплавится, пробирки вынимают и, покачивая, следят за их содержимым.

Когда жидкая фаза заметно помутнеет, записывают в таблицу 1 температуру кристаллизации смеси и переходят к следующим пробиркам.

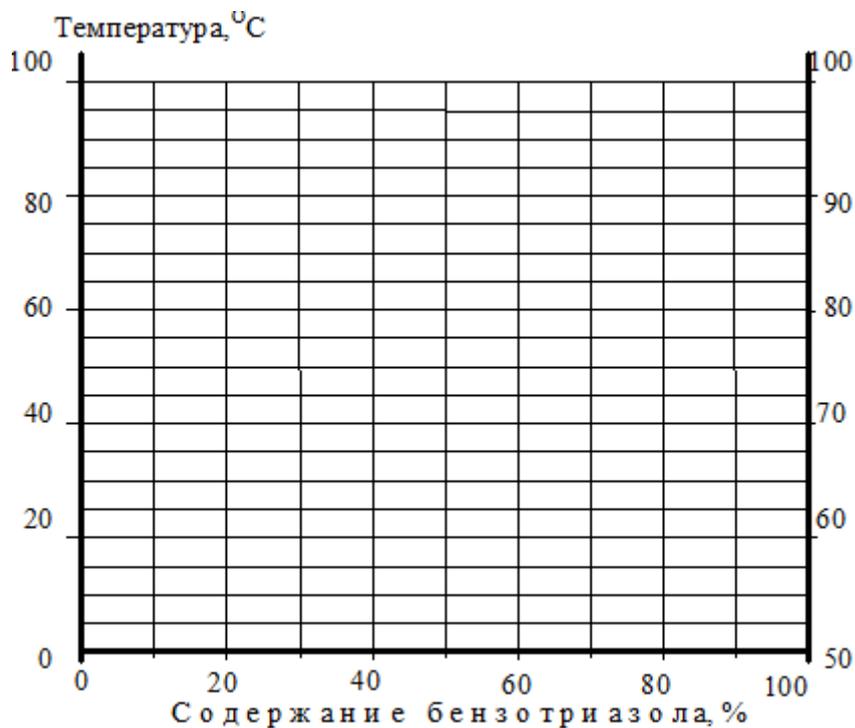
Пробирки держать за верхнюю их часть, а не за термометр !

Таблица 1

Состав фазы нафталин–бензотриазол

№ пробирки	% нафталина	% бензотриазола	Температура кристаллизации
0	100	0	
1	90	10	
2	80	20	
3	70	30	
4	60	40	
5	50	50	
6	40	60	
7	30	70	
8	20	80	
9	10	90	
10	0	100	

Обработка данных. По данным таблицы строят диаграмму плавкости системы, где по оси ординат откладывают температуру, по оси абсцисс – содержание бензотриазола в смеси. Отмечают на диаграмме линии ликвидуса, солидуса, эвтектическую точку, а также составы фаз различных частей диаграммы.



Вопросы:

1. Методы термического анализа и вид кривых охлаждения расплавов индивидуальных веществ и их смесей.
2. Что такое линии ликвидуса, солидуса и какова степень свободы системы на линии ликвидуса?
3. Какими особенностями обладают кривые охлаждения эвтектик и чему равна степень свободы системы в эвтектической точке?

Лабораторная работа № 6

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Отличительной особенностью растворов электролитов является их способность проводить электрический ток – электропроводность. Она обусловлена распадом молекул растворенного вещества на ионы. Причиной, вызывающей распад, является взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя.

Удельная электропроводность – это проводимость куба раствора объемом 1 м^3 . Обозначение – κ (каппа), единица измерения – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Величина удельной электропроводности растет с увеличением концентрации электролита (см. график слева, рис. 1), так как при этом все большее число ионов оказывается между электродами.

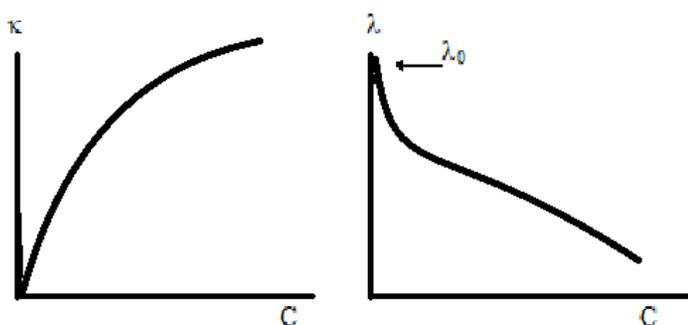


Рис. 1. Графики удельной электропроводности

Другая характеристика – молярная электропроводность. Обозначение – λ (лямбда). Численно она равна электропроводности раствора, который находится между электродами, отстоящими друг от друга на 1 м, и содержит 1 моль растворенного вещества. При снижении концентрации раствора молярная электропроводность растет и при $C \rightarrow 0$ достигает предельного значения $\lambda_0 = l_+ + l_-$ (см. график справа, рис. 1).

Величины l_+ и l_- носят название электрических подвижностей ионов. Молярная электропроводность при бесконечно малой концентрации растворенного вещества носит название электропроводности при бесконечном разведении.

Между молярной и удельной электропроводностями имеется зависимость:

$$\lambda = \kappa / C,$$

где C дано в моль/ м^3 .

Измерение электропроводности дает возможность определить константу диссоциации K_D , связанную со степенью диссоциации α бинарного электролита, законом разбавления Оствальда:

$$K_D = \alpha^2 C / (1 - \alpha) \text{ или } K_D \approx \alpha^2 C,$$

где C дано в моль/л.

Степень диссоциации может быть выражена через отношение молярных электропроводностей (уравнение Аррениуса):

$$\alpha = \lambda / \lambda_0.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является оценка величины константы диссоциации уксусной кислоты.

Материалы и оборудование. Кондуктометр с датчиком и стеклянным стаканчиком высотой 7–8 см, растворы уксусной кислоты с концентрациями 0,002 М; 0,004 М; 0,006 М; 0,01 М; 0,02 М, дистиллированная вода.

Выполнение работы.

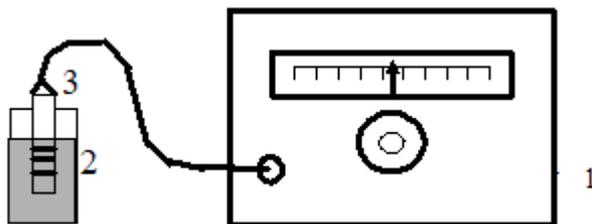


Рис. 2. Установка для опыта

Включают кондуктометр (1), прогревают его 5 минут, промывают стаканчик (2) и датчик (3) дистиллированной водой, наливают в стаканчик дистиллированную воду, погружают в нее датчик (три кольца его должны быть в жидкости) и поворотом центральной ручки прибора добиваются того, чтобы стрелка прибора не зашкаливала, а была в пределах шкалы. Отсчитывают показание. Результат записывают во вторую колонку таблицы. Затем в стаканчик наливают раствор уксусной кислоты концентрацией 0,002 М и повторяют измерение. Точно также проводят измерения всех растворов. По окончании работы промывают стаканчик и датчик прибора дистиллированной водой.

Таблица 1

Результаты измерений

Конц., С, моль/л	Показания прибора	Уд.эл-ть, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ , κ	М.эл-ть, м ² ·Ом ⁻¹ ·моль ⁻¹ , λ	Степень диссоциации, α	Конст. диссоциации, К _Д
0			–	–	–
0,002					
0,004					
0,006					
0,01					
0,02					

Обработка результатов. Показания прибора из второй колонки умножают на $1,4 \cdot 10^{-4}$, переводя показание прибора в величину удельной электропроводности в Ом⁻¹·м⁻¹, и записывают в третью колонку.

По формуле:

$$\lambda = k/C,$$

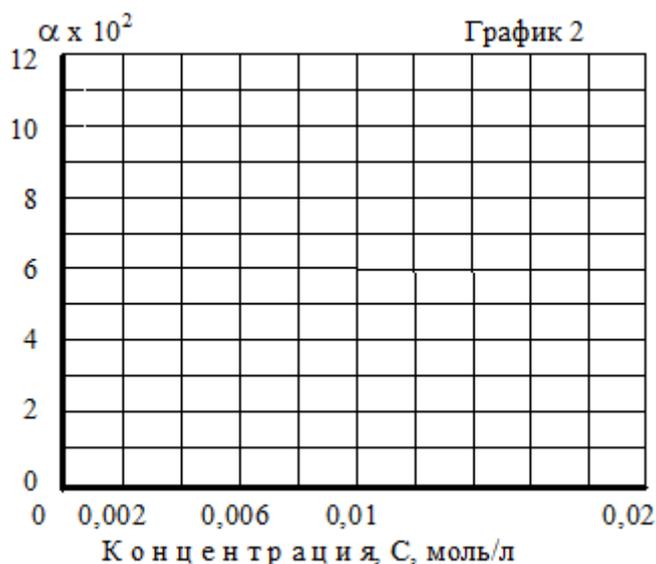
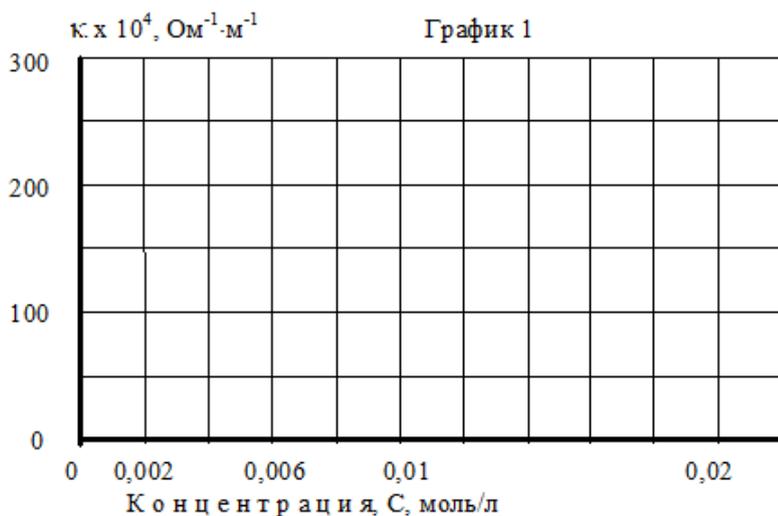
где С – концентрация в моль/м³, рассчитывают значения молярной электропроводности и записывают их в четвертую колонку таблицы. По уравнению Аррениуса ($\alpha = \lambda / \lambda_0$) находят величины степени диссоциации, заполняя пятую колонку. Величина λ_0 – молярная

электропроводность раствора уксусной кислоты при бесконечном разведении равна $0,0392 \text{ м}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ (справочные данные).

По формуле закона разбавления Оствальда (см. теоретическую часть) рассчитывают величину константы диссоциации для всех растворов уксусной кислоты (где C – концентрация в моль/л), заносят результаты в шестую колонку и вычисляют среднее значение константы диссоциации:

$$K(\text{ср}) = (K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5)/5 = \underline{\hspace{2cm}} .$$

По данным таблицы строят график зависимости удельной электропроводности от концентрации раствора (1) и график степени диссоциации от концентрации раствора (2).



Вопросы:

1. Чем обусловлена электропроводность растворов электролитов и что вызывает распад молекул электролита на ионы?

2. Что такое удельная электропроводность, ее единицы и зависимость от концентрации?

3. Что такое молярная электропроводность, ее единицы и зависимость от концентрации?

Лабораторная работа 7

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Скорость реакции – это изменение концентрации веществ, вступающих в реакцию или образующихся при реакции в единицу времени:

$$v = \pm dC/d\tau.$$

При постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций участвует в степени, в простейших случаях равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции (закон действия масс).

Для реакции $aA + bB \rightarrow \dots$ определяют скорость по формуле:

$$v = k[A]^a[B]^b.$$

Величина K называется константой скорости реакции. При постоянных внешних условиях она не зависит от концентраций реагирующих веществ и соответствует скорости реакции, когда все концентрации равны единице.

Сумма показателей степеней концентраций в уравнении закона действия масс называется порядком реакции. Для приведенного здесь примера используется формула $n = a + b$. По порядку реакции разделяют на реакции нулевого порядка ($n=0$), первого ($n=1$), второго ($n=2$), третьего ($n=3$) и дробного (например, $n = 1/2$) порядков.

Для расчета реакции первого порядка по исчезающему веществу:

$$-dC/d\tau = kC \quad \text{или} \quad dX/d\tau = k(C_0 - X),$$

где C – концентрация вещества в данный момент времени, C_0 – концентрация вещества в начальный момент времени, X – количество вещества, прореагировавшего к моменту времени τ . Интегрируя первое уравнение, получим

$$C = C_0 \exp(-k \cdot \tau).$$

Концентрация вещества стремится к нулю при времени, стремящемся к бесконечности.

При времени реакции, равном $0,693 / K$, в реакцию первого порядка вступает половина исходного количества вещества. Это время называется половинным временем реакции или периодом полураспада и обозначается как $\tau_{1/2}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – исследование кинетики разложения пероксида водорода в присутствии катализатора – диоксида марганца:



Материалы и оборудование. Установка для газометрического определения скорости разложения пероксида водорода, пипетка на 1–2 мл, 5–10-процентный водный раствор пероксида водорода, кусочки фильтровальной бумаги с нанесенным порошком диоксида марганца.

Выполнение работы. Количество вещества, разложившегося к данному моменту времени, определяют по объему выделившегося кислорода.

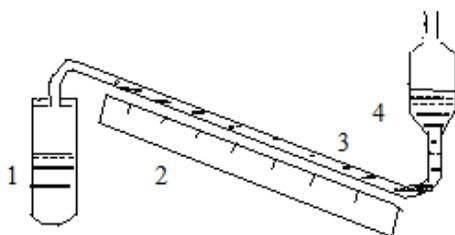


Рис. 1. Установка для газометрического определения скорости разложения пероксида водорода

В реакционную пробирку (1) с готовым катализатором с помощью пипетки вливают указанное преподавателем (0,2–0,6 мл) количество раствора пероксида водорода. Закрывают пробирку пробкой, устанавливают отсчетную линейку (2) нулевым делением против уровня жидкости в измерительной трубке (3) и отмечают время начала реакции. Затем в течение 50 минут (каждые 10 минут) измеряют количество выделившегося кислорода (в сантиметрах длины измерительной линейки) и записывают его в таблицу (столбец 2). Вытесняемая кислородом жидкость уходит в уравнительный сосуд (4).

Таблица 1

Результаты измерений

Время, мин	X кислорода, см	Скорость реакции, v см/мин	Неразл.в-во, $C_0 - X$, см
0	0	–	
5			
10			
20			
30			
40			
50			

Обработка данных. По данным таблицы рассчитывают скорость реакции. Она равна разности количеств выделившегося кислорода при двух последовательных определениях, деленной на интервал времени между определениями – на 5 или 10 минут. Например, скорость реакции за первые 5 минут равна:

$$v_5 = (X_5 - X_0)/5; \quad v_{10} = (X_{10} - X_5)/5 \quad \text{см/мин.}$$

За интервал между 20-ю и 10-ю минутами скорость рассчитывается по формуле:

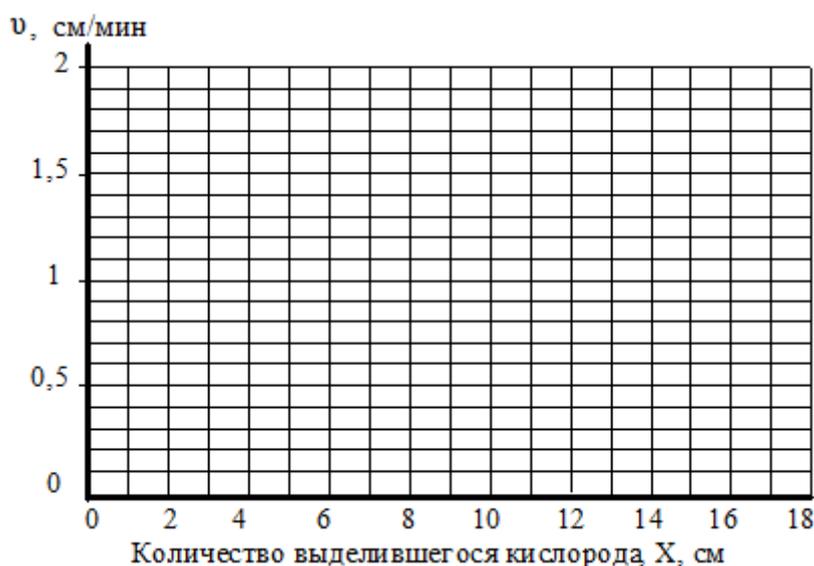
$$v_{20} = (X_{20} - X_{10})/10 \quad \text{см/мин и так далее.}$$

Далее строят график зависимости скорости реакции от количества выделившегося кислорода. Через точки проводят прямую и продолжают ее до пересечения с обеими осями координат. Пересечение с горизонтальной осью отвечает общему содержанию кислорода в исходном растворе – C_0 (в единицах длины линейки). Пересечение с вертикальной осью

отвечает начальной скорости разложения пероксида водорода v_0 . Константу скорости реакции находят по величине отношения: $k = v_0/C_0 \text{ мин}^{-1}$.

Итак, $C_0 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ см}$; $v_0 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ см/мин}$.

Выполняем расчет: $K = \underline{\hspace{2cm}} : \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ мин}^{-1}$.



Далее рассчитывают четвертый столбец таблицы: $C_0 - X$.

Затем строят график зависимости скорости реакции V от концентрации неразложившегося вещества $C_0 - X$. Линейность этого графика свидетельствует о том, что разложение пероксида водорода совершается как реакция первого порядка.

По формуле $\tau_{1/2} = 0,693/k$ рассчитывают половинное время реакции.

Делаем расчет: $\tau_{1/2} = 0,693 : \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ мин}$.



Вопросы:

1. Дать определение скорости реакции и закона действия масс.
2. Что такое порядок реакции? Классификация химических реакций по их порядку.
3. Как зависит концентрация остающегося вещества от времени в реакции первого порядка? Что такое половинное время реакции?

Лабораторная работа 8

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Скорость реакции определяется изменением концентрации вещества в единицу времени:

$$v = \pm dC/dt.$$

Вследствие того что концентрация вещества в ходе реакции изменяется, изменяется и скорость. Зависимость скорости реакции от концентрации определяется законом действия масс:

$$v = k[A]^a[B]^b.$$

где [A] и [B] – концентрации реагирующих веществ, если процесс идет по реакции $aA + bB \rightarrow \text{Продукты}$

Величина k (константа скорости реакции) не зависит от концентрации веществ, она численно равна скорости реакции при концентрациях, равных 1. С помощью константы скорости удобно сравнивать ход различных химических процессов. Эту величину принято использовать при расчете мощности химических реакторов.

В данной работе изучается гидролиз сахарозы. Уравнение этого процесса:



Три вещества (сахароза, глюкоза, фруктоза) обладают оптической активностью – они вращают плоскость поляризации света, и это обстоятельство позволяет применить методом поляриметрии для контроля процесса.

Угол вращения плоскости поляризации α зависит от концентрации:

$$\alpha = [\alpha]C,$$

где $[\alpha]$ – удельное вращение раствора при толщине слоя 10 см и содержании 1 г/мл.

Для сахарозы удельное вращение равно $+66,65^\circ$, для глюкозы $+52,56^\circ$, для фруктозы – $91,9^\circ$. Угол вращения смешанного раствора произвольной концентрации, в котором концентрации веществ связаны между собой уравнением гидролиза, может быть описан уравнением:

$$\alpha = \alpha_0 X + \alpha_0(1 - X)(52,56 - 91,9)/66,65,$$

где α_0 – вращение плоскости поляризации исходного раствора, X – относительное содержание сахарозы в смеси.

Решение уравнения относительно X дает формулу для определения содержания сахарозы в смеси из данных об угле вращения исследуемого раствора:

$$X = \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} + 0,592\right)/1,592,$$

где удельное вращение без индекса – это вращение в момент времени τ , а вращение с индексом – это вращение в начале опыта, равное в данном опыте $6,6^\circ$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – изучение кинетики кислотного гидролиза сахарозы.

Материалы и оборудование. Поляриметр, 10-процентный раствор сахарозы, 4 М раствор соляной кислоты, 2 цилиндра на 20 мл, стаканчик на 50 мл, кристаллизатор, промывалка с дистиллированной водой, дистиллированная вода.

Выполнение работы. С помощью цилиндра наливают 15 мл 10-процентного раствора сахарозы в стакан, с помощью другого цилиндра добавляют 15 мл раствора HCl. Содержимое перемешивают и отмечают время начала опыта.

Дальнейшие действия выполняют быстро и обязательно над чашкой кристаллизатора. В цилиндрическую кювету поляриметра наливают смесь так, чтобы в кювете не было воздушных пузырьков и чтобы на торце кюветы образовался выпуклый мениск. Надвигают на торец кюветы стеклянную крышку и не очень туго завинчивают металлической гайкой. Затем кювету вкладывают под шторку трубы поляриметра и вращением анализатора (при наблюдении в окуляр) добиваются равенства освещенности трех полей в окуляре в момент резкой смены их окрасок (см. рисунок 1). Затем отсчитывают угол вращения с точностью до долей градуса.

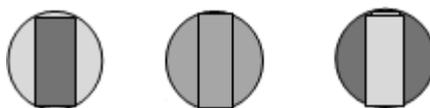


Рис. 1. Освещенность полей в окуляре

Этот замер не записывают. Первый настоящий замер производят через 5 минут после смешения растворов. Дальнейшие замеры выполняют в моменты времени, указанные в таблице. Туда же, во вторую колонку, заносят результаты измерений углов вращения света.

По окончании опыта кювету вынимают из прибора и развинчивают над чашкой кристаллизатора, выливают содержимое в чашку, также над чашкой промывают кювету дистиллированной водой и свинчивают.

К водопроводной раковине с кюветой не подходить!

Таблица 1

Результаты измерений

τ , мин	α	X	$K=\ln(X_0/X)/\tau$
5			
10			
15			
20			
30			
40			

Обработка результатов. Кинетика гидролиза сахарозы является реакцией второго порядка, однако в избытке воды скорость реакции практически зависит от концентрации одного вещества (сахарозы). Кинетика процесса может быть описана уравнением реакции первого порядка. Константа скорости при этом определяется уравнением:

$$k = \ln(X_0/X)/\tau ,$$

где X – концентрация сахарозы в момент времени τ , X_0 – начальная доля сахарозы в растворе, которую принимают равной 1.

Рассчитывают относительную долю сахарозы в растворе в различные моменты времени по формуле:

$$X = (\alpha/\alpha_0 + 0,592)/1,592 ,$$

затем рассчитывают константы скорости реакции гидролиза по формуле:

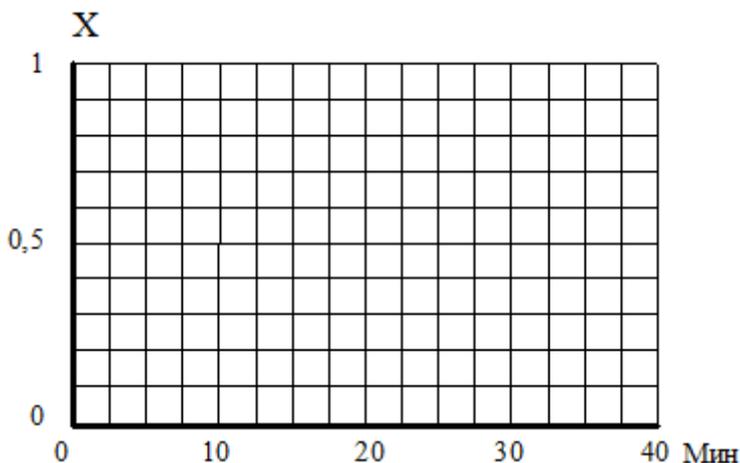
$$k = \ln(X_0/X)/\tau .$$

Величина X_0 равна 1.

Находят среднее значение константы скорости реакции за время измерения:

$$K_{CP} = (K_1+K_2+K_3+K_4+K_5+K_6) : 6 = \text{_____ мин}^{-1}.$$

Строят график зависимости X от времени τ и на графике отмечают половинное время реакции.



Вопросы:

1. Скорость реакции и закон действия масс.
2. Реакция первого порядка, константа скорости и ее практическое значение.
3. Что такое оптическая активность органических соединений и что значит вращение плоскости поляризации света?

Лабораторная работа 9

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕДНОГО КУПОРОСА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Гетерогенными называют реакции, происходящие на границах раздела фаз. Скорость гетерогенной реакции зависит от размера и состояния поверхности, характера относительного движения фаз, быстроты подвода к поверхности реагирующих веществ, отвода продуктов реакции и других факторов.

Особое место среди гетерогенных реакций занимают топохимические процессы или твердофазные реакции, участниками которых являются твердые тела: переход кристаллического тела из одной модификации в другую, спекание порошков, нарастание оксидной пленки на металлах, разложение твердых солей и так далее.

В начале процесса, во время образования центров реакции на поверхности граней и ребер кристаллов, скорость реакции мала. Затем она возрастает за счет роста возникших центров и объединения их друг с другом с образованием зон реакции. При этом достигается максимальная скорость процесса. По мере израсходования основной массы вещества скорость реакции убывает.

Во многих случаях кинетика топохимических процессов описывается уравнением:

$$\alpha = 1 - \exp(-b \cdot \tau^n),$$

где α – степень превращения вещества, b и n – константы, τ – время.

Величины констант зависят от характера процесса. В частности, при образовании и росте трехмерных частиц величина $n = 4$, при их росте $n = 3$. При образовании и росте двумерных частиц $n = 3$, при их росте $n = 2$. При образовании и росте одномерных частиц $n = 2$, при их росте $n = 1$. Возможны промежуточные нецелочисленные значения этой константы. Таким образом, конкретный вид кинетического уравнения в известной степени указывает на механизм твердофазного превращения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является исследование кинетики дегидратации кристаллогидрата сульфата меди.

Материалы и оборудование. Влагомер с термометром, сульфат меди пятиводный, технические весы с разновесами, секундомер, шпатель, листочек кальки.

Выполнение работы. В исследовании используют аппарат для определения влажности сыпучих материалов (влагомер).

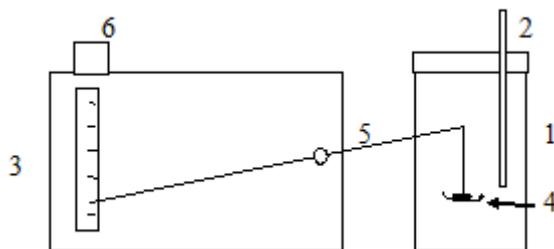


Рис. 1 Устройство влагомера

Аппарат состоит из блока-нагревателя (1) с термометром (2) и регистрационного блока (3).

Навеску соли массой 2 г, взятую на технических весах, помещают на чашку (4) аппарата, подвешивают чашку к коромыслу (5) и вращением ручки (6) подбирают такое положение шкалы регистрационного блока, чтобы стрелка-указатель коромысла находилась у верхней черты шкалы. Затем снимают чашку с коромысла, включают блок-нагреватель, закрывают его колпаком. По достижении постоянной температуры блока около 100°C колпак открывают, вешают на коромысло чашку с солью, закрывают колпак и отмечают время начала опыта.

Изменение массы соли на чашке регистрируют каждые три минуты, считая верхнюю линию шкалы нулевой. Опыт продолжают до тех пор, пока не прекратится убыль массы – три одинаковых показания подряд !!! После этого выключают нагреватель и убирают чашку с коромысла.

Данные об убыли массы заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерений

τ , мин	Показания прибора	Степень р-ции, α	$\ln(1-\alpha)$	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$	$\ln \tau$
0	0	0	–	–	–
3					
6					
9					
12					
15					
18					
21					
24					
27					
30					
33					
36					
39					
42					
45					

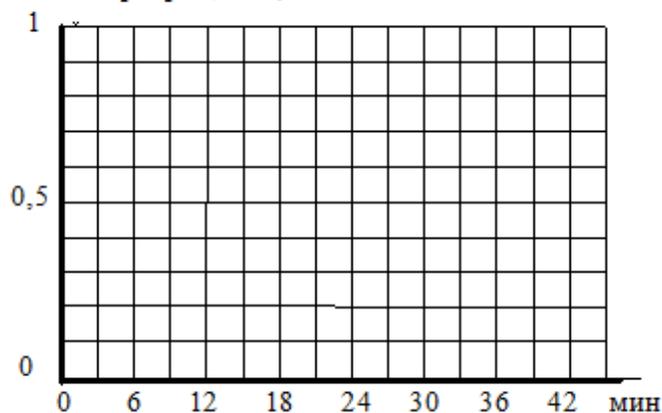
Обработка результатов. Величину степени реакции вычисляют как отношение изменения массы в данный момент времени к максимальному изменению массы за время опыта. Далее обработку проводят в соответствии с логарифмической формой кинетического уравнения:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln b + n \ln \tau,$$

т.е. вычисляют сначала логарифм $(1-\alpha)$, а затем двойной логарифм (см. таблицу), заполняя четвертый и пятый столбцы. Для шестого столбца вычисляют логарифмы времени опыта.

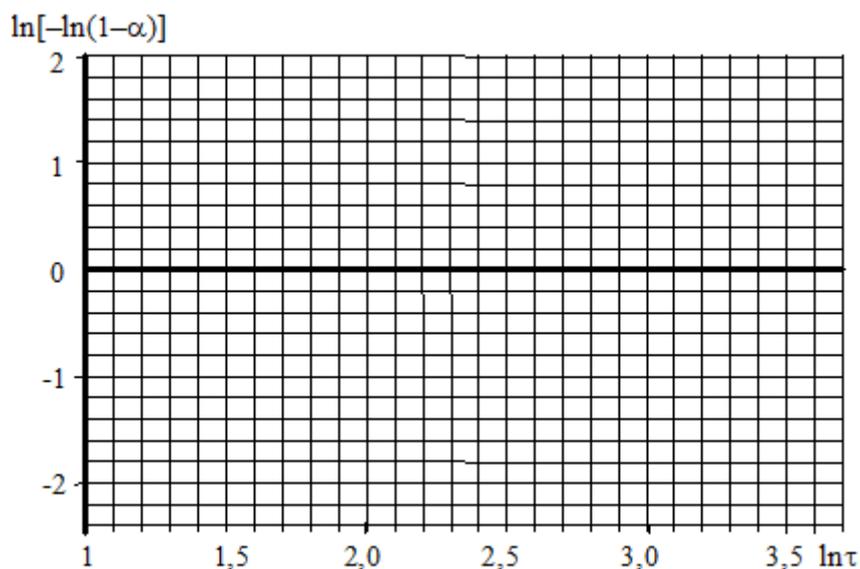
Затем строят два графика. Первый – зависимость степени дегидратации соли от времени. На графике отмечают время максимальной скорости реакции.

Степень превращения α



Второй график – зависимость величины двойного логарифма степени превращения от логарифма времени:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)].$$



Линейность этого графика указывает на применимость основного топохимического уравнения к данному конкретному случаю.

Далее оценивают величину n дегидратации купороса по формуле:

$$n = \frac{\ln[-\ln(1-\alpha)]_{\max} - \ln[-\ln(1-\alpha)]_{\min}}{\ln\tau_{\max} - \ln\tau_{\min}},$$

где минимум относится к измерению через три минуты после начала дегидратации, а максимум относится к тому измерению, которое непосредственно предшествует трем последним постоянным значениям. Величина n позволяет оценить мерность превращающихся частиц купороса.

Выполняем расчет:

$$n = \frac{\quad}{\quad} = \quad.$$

Вопросы:

1. Что такое гетерогенная реакция и от чего зависит ее скорость?
2. Что такое топохимическое превращение и каковы особенности развития этого превращения во времени?
3. Общее уравнение кинетики топохимической реакции и связь константы n с особенностями процесса.

Лабораторная работа 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ РЕАКЦИИ МУРЕКСИДА И ИОНА ГИДРОКСОНИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Интенсивность окраски (оптическая плотность) вещества прямо связана с его концентрацией. Свет, проходящий через вещество, ослабевает в определенное число раз на определенном участке. Поэтому поглощение света веществом характеризуют оптической плотностью D . Это есть десятичный логарифм отношения интенсивности света, вошедшего в образец вещества I_0 к интенсивности света, вышедшего из образца вещества I :

$$D = \log(I_0/I).$$

Например, если свет на выходе из образца ослабился в 10 раз, то оптическая плотность такого образца равна 1, если в 100 раз – 2. Оптическая плотность полностью прозрачного образца равна 0.

Оптическая плотность пропорциональна длине оптического пути l и концентрации растворённого вещества c (что позволяет использовать её значение для определения концентрации вещества). Кроме того, оптическая плотность зависит от природы вещества и длины волны света. Эта зависимость описывается законом Бугера-Ламберта-Бэра:

$$D = \varepsilon c l,$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от природы вещества и длины волны.

Многие датчики оптической плотности позволяют определять коэффициент светопропускания (обычно обозначают буквой T), равный отношению I_0/I , однако при решении химических задач этот коэффициент не используется. Реакции, которые протекают во всем объёме реакционной смеси, называются гомогенными. Скорость таких реакции определяется как изменение концентрации C любого из участвующих в реакции веществ в единицу времени t :

$$W = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1},$$

где 1 – начальный момент времени, 2 – конечный момент времени. Модуль в числителе ставят для того, чтобы скорость реакции была положительной вне зависимости от того, идет ли речь о реагентах (которые расходуются, а значит, $C_2 < C_1$), или о продуктах (которые образуются, а значит $C_2 > C_1$).

Скорость реакции может изменяться с течением времени. Чем меньше промежуток времени, тем точнее определяется скорость. В пределе, когда промежуток времени становится бесконечно малым, получается *мгновенная* скорость реакции. Если разность времен τ_2 и τ_1 достаточно велика, то говорят о *средней* скорости реакции.

По графику зависимости концентрации продуктов или реагентов от времени («кинетическая кривая») можно найти скорость реакции. Мгновенную скорость реакции находят как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой. Среднюю скорость находят, относя разность концентраций ко времени, за которое она изменилась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – изучение реакции мурексида с ионами гидроксония методом фотометрии.

Материалы и оборудование. Датчик оптической плотности (525 нм) с кюветой, мерный цилиндр на 100 мл, шприц или пипетка на 5 мл, кусок фильтровальной бумаги или бумажные салфетки, промывалка с дистиллированной водой, раствор мурексида 10 ммоль/л, раствор HCl 0,05 моль/л.

Раствор мурексида ($M = 302$ г/моль) готовят непосредственно в день опыта, так как он неустойчив.

Секундомер, записывающее устройство (ноутбук или иной компьютер). Возможна замена на фотоэлектроколориметр типа КФК-3 или ФЭК-56 с набором кювет.

Устройство и принцип действия датчика. Для измерения оптической плотности раствора через него нужно пропустить свет нужной длины волны и измерить его интенсивность. Интенсивность измеряют при помощи фоточувствительных элементов – фотодиодов, фоторезисторов или фототранзисторов. Датчики оптической плотности предназначены для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности окрашенных растворов. Реально датчик измеряет интенсивность света определенной длины волны, прошедшего через образец поглощающего вещества и пересчитывает его в оптическую плотность.

Датчик оптической плотности имеет воротную конструкцию (рис. 1). Корпус датчика надевают на кювету с раствором. В одной «ножке» ворот находится источник света, в другой – фоточувствительный элемент.

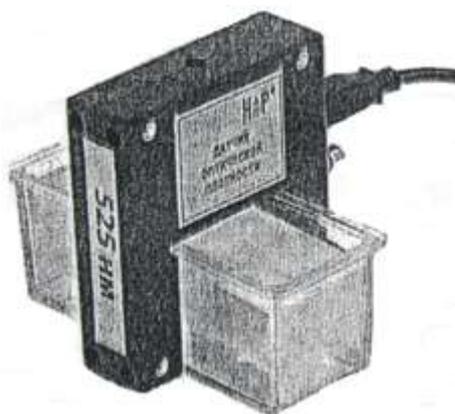


Рис.1. Датчик оптической плотности

Поставляется четыре варианта датчиков с разными длинами волн: желтый (590 нм), зелёный (525 нм), синий (475 нм) и фиолетовый (400 нм).

При подключении датчика к компьютеру загорается источник света соответствующего цвета. Световой пучок от источника проходит через кювету и попадает на фоточувствительный элемент, напряжение на котором прямо зависит от интенсивности попавшего на него света.

Характеристики датчика. Датчики позволяют измерять оптическую плотность раствора в диапазоне до 2 ед. При малых оптических плотностях чувствительность составляет 0,001–0,005 ед., а точность – не менее 0,01. На рабочий режим после включения

датчик выходит не более, чем за 1 мин. При изменении оптической плотности показания выходят на новое значение не более, чем за 1 секунду.

Работа с датчиком.

- Вставьте кювету в корпус датчика и зафиксируйте ее с помощью винта. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, так это может привести к деформации кюветы.
- С помощью соединительного кабеля подключите датчик к USB порту компьютера и запустите программу практикума.
- Перед началом измерений выполните настройку датчика. Для этого необходимо заполнить кювету дистиллированной водой (не менее чем на 2/3 объема), после чего в окне работы с датчиком на экране нажать кнопку с соответствующим названием.
- При выполнении работ необходимо обращать внимание на чистоту стенок кюветы. Наличие твердых включений или пузырьков газа на стенках может заметным образом исказить получаемые данные.

Определение скорости реакции

Задачи:

1. Записать кинетическую кривую разложения мурексида.
2. Определить мгновенную скорость разложения мурексида в разные моменты времени.
3. Определить среднюю скорость разложения мурексида на некоторых отрезках времени.
4. Сравнить мгновенные скорости по ходу реакции и средние скорости с мгновенными.

Измеряемые параметры: оптическая плотность в зависимости от времени.

Выполнение работы. Кинетическую кривую лучше всего получать для реакций превращения окрашенных веществ в бесцветные. Тогда концентрация вещества контролируется по интенсивности его окраски (оптической плотности). В этой работе необходимо исследовать разложение органического красителя мурексида под действием кислоты. Чтобы определить его концентрацию в ммоль/л, нужно значение оптической плотности умножить на два.

Отбирают 100 мл раствора HCl. Запускают перемешивание на магнитной мешалке и измерение оптической плотности, после чего вливают 5 мл раствора мурексида.

Чтобы определить мгновенную скорость реакции в определенной точке, программными средствами определяют тангенс угла наклона касательной к ней. Чтобы определить скорость (ммоль/(л·с)), нужно полученный тангенс умножить на коэффициент пересчета оптической плотности в концентрацию. Концентрация мурексида в mM равна оптической плотности, умноженной на 5.

Чтобы определить среднюю скорость реакции, делят изменение оптической плотности на некотором участке на интервал времени на нём же. Полученное значение умножают на коэффициент пересчета оптической плотности в концентрацию (т.е. на 5).

Обработка результатов. По полученной кривой заполняют отчетные таблицы 1 и 2.

Таблица 1

Результаты измерений

Время, с	0	50	100	150	200
Тангенс					
Скорость, ммоль/(л·с)					

Таблица 2

Результаты измерений

Интервал времени, с	0–10	50–60	50–100	90–100
Δv				
$C_2 - C_1$				
Скорость, ммоль/(л·с)				

Вопросы:

1. Что такое скорость химической реакции?
2. В чем разница между мгновенной и средней скоростью реакции (по определению)?
3. Как можно найти значение скорости по графику зависимости от времени концентрации участвующих в реакции веществ?
4. Что происходит с мгновенной скоростью реакции по мере ее протекания? С чем, по вашему, это может быть связано?
5. Как изменяется средняя скорость реакции по мере увеличения интервала, на котором она рассчитывается?

Лабораторная работа 11

ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС МЕДНО-ЦИНКОВОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА И ПОЛЯРИЗАЦИИ В НЕМ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Металл, погруженный в раствор электролита, электрически заряжается по отношению к раствору. Разность потенциалов между металлом и раствором электролита называется электродным потенциалом. По уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{(Me^{z+})},$$

где φ – электродный потенциал, φ^0 – стандартный электродный потенциал (при $a = 1$ М), R – газовая постоянная, T – температура, F – число Фарадея, z – заряд иона металла, a – активность ионов металла в растворе.

Прямое измерение электродных потенциалов отдельных электродов невозможно. Измерения проводят относительно нормального водородного электрода, потенциал которого принимают равным нулю. Нормальный водородный электрод – это пластинка платины в растворе кислоты с активностью ионов водорода 1 М при насыщении раствора газообразным водородом с давлением 1 атм.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла и концентрации электролита. Значит, потенциалы различных электродов различны. Электродом (полуэлементом) называется система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита. Между электродами различных полуэлементов существует разность потенциалов, называемая электродвижущей силой – ЭДС. При соединении разных электродов металлической проволокой, а растворов пронизаемым для ионов мостиком образуется электрохимическая цепь, через которую идет электрический ток. На отрицательном электроде идет окисление, на более положительном – восстановление.

Гальваническим элементом называется устройство, в котором энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую. ЭДС гальванического элемента определяется скачками потенциалов на всех границах раздела фаз, но главным образом разностью электродных потенциалов двух электродов. В обратимых условиях и в пренебрежении диффузионной и контактной разностями потенциалов ЭДС может быть вычислена по уравнениям Нернста:

$$\text{ЭДС} = \left[\varphi_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 \right] - \left[\varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \right]; \quad a = \gamma \cdot C.$$

Если величина силы тока во внешней цепи не равна нулю (необратимый процесс), то величина ЭДС уменьшается, и тем более заметно, чем больше сила тока. Это происходит потому, что прохождение тока меняют величины электродных потенциалов в системе. Изменение электродного потенциала, возникающее в системе при прохождении через нее электрического тока, называется поляризацией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является измерение ЭДС и поляризации медно-цинкового гальванического элемента.

Материалы и оборудование. Прибор ЛПУ-01, переведенный в режим работы милливольтметра, узел для размещения гальванического элемента с тремя стаканчиками на 50 мл, гальванометром, переменным сопротивлением и кабелем со штеккером к прибору ЛПУ-01; полоски фильтровальной бумаги, раствор сульфата меди (0,05–2 М), раствор сульфата цинка (0,05–2 М), насыщенный раствор хлорида калия, вода, стержни или проволоочки из меди и цинка.

Выполнение работы. Собирают медно-цинковый гальванический элемент (рис. 1). Для этого в стаканчик (1) наливают раствор сульфата цинка, в стаканчик (2) – раствор сульфата меди, в стаканчик (3) – раствор хлорида калия. Заполненные стаканчики составляют в круглую ячейку (4) на панели (10).

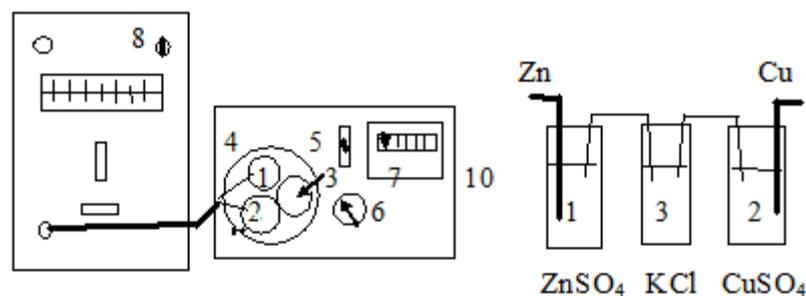


Рис.1. Медно-цинковый гальванический элемент

Смачивают две полоски фильтровальной бумаги раствором хлорида калия и соединяют раствор хлорида калия с раствором сульфата меди, а раствор хлорида калия с раствором сульфата цинка, как показано на рисунке.

Далее опускают медный и цинковый электроды, соединенные с прибором ЛПУ-01 специальным кабелем, в растворы сульфатов. Гальванический элемент готов, ток во внешней цепи равен нулю! Включают правый верхний тумблер (8) прибора ЛПУ-01, измеряют величину электродвижущей силы (ЭДС) при нулевом внешнем токе и записывают в таблицу 1.

Для изучения электродной поляризации включают тумблер (5). При этом во внешней цепи через переменное сопротивление (6) идет ток, величина которого фиксируется гальванометром (7). Записывают в таблицу 1 показания гальванометра и прибора ЛПУ-01.

Поворотом рукоятки переменного сопротивления (6) увеличивают силу тока, выжидают 1 минуту и записывают в таблицу новую пару значений силы тока и ЭДС. Таким образом получают ряд значений силы тока и ЭДС, после чего выключают прибор ЛПУ-01, вынимают электроды из стаканчиков, выливают растворы и промывают стаканчики водой.

Таблица 1

Результаты измерений

$C(\text{CuSO}_4) =$	моль/л	$C(\text{ZnSO}_4) =$	моль/л
Ток, I, мА	ЭДС, E, мВ	Ток, I, мА	ЭДС, E, мВ
0		250	
50		300	
100		350	
150		400	
200		450	

Обработка результатов. Вычисляют теоретическое значение ЭДС медно-цинкового элемента (без учета диффузионного и контактного потенциалов) по формуле, приведенной в теоретической части, где индексом 2 обозначены величины, относящиеся к медному полуэлементу, а индексом 1 – величины, относящиеся к цинковому полуэлементу.

Стандартный потенциал медного электрода +0,34 В, стандартный потенциал цинкового электрода –0,76 В. Концентрации растворов сульфатов указаны на склянках с реактивами, коэффициенты активности γ в таблице 2.

Таблица 2

Коэффициенты активности γ

C, моль/л	γ	C, моль/л	γ
0,05	0,21	0,5	0,062
0,1	0,152	1	0,043
0,2	0,104	2	0,035

$$\text{ЭДС} = [0,34 + (8,3 \times 298) / (2 \times 96500) \ln(\text{_____} \times \text{_____})] -$$

$$- [-0,76 + (8,3 \times 298) / (2 \times 96500) \ln(\text{_____} \times \text{_____})] = \text{_____ В}$$

$$\text{или ЭДС в мВ} = 1000 \times \text{ЭДС(В)} = 1000 \times \text{_____} = \text{_____ мВ.}$$

Вычисляют расхождение теоретического расчета и экспериментального определения, когда сила тока равна нулю (первая строка таблицы 1):

$$\Delta = \text{_____} - \text{_____} = \text{_____ мВ.}$$

Для экспериментальной величины ЭДС вычисляют изменение энергии Гиббса в гальваническом элементе по формуле:

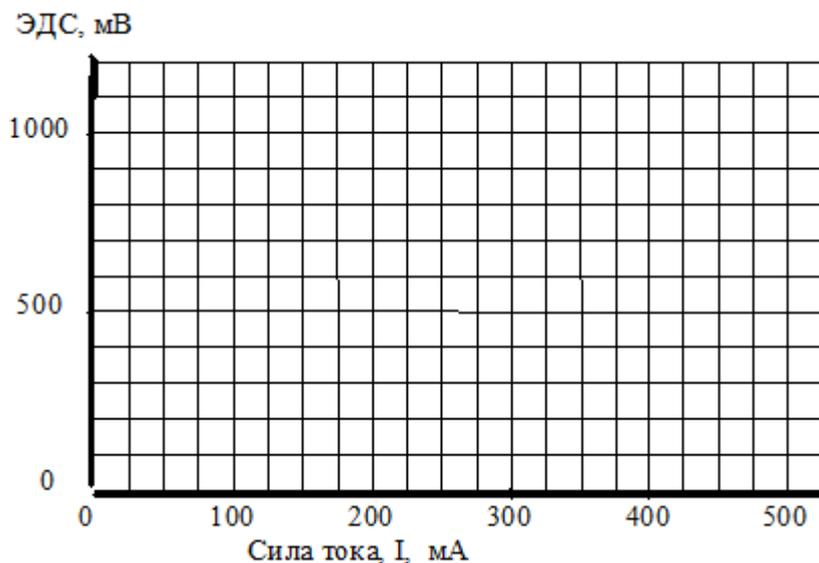
$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \text{ЭДС},$$

где величина ЭДС в вольтах.

А именно:

$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \times \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ Дж/моль}.$$

По данным таблицы 1 строят график зависимости ЭДС гальванического элемента от силы тока.



Вопросы:

1. Электродный потенциал и уравнение Нернста, нормальный водородный электрод.
2. Электроды (полуэлементы), электродвижущая сила и реакции, которые происходят при работе гальванического элемента.
3. Что такое гальванический элемент и чем определяется величина его ЭДС? Что такое поляризация?

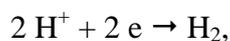
Лабораторная работа 12

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

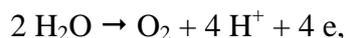
Если на электроды электролитической ячейки наложить небольшое напряжение от внешнего источника тока, то наблюдается лишь кратковременное прохождение тока через раствор. Оно быстро прекращается, если электроды идеально поляризуемы.

Однако и при несколько больших напряжениях на электродах электролиз происходит лишь тогда, когда внешний источник электричества преодолет сопротивление так называемого поляризационного гальванического элемента, который возникает в ходе электролиза и ЭДС которого направлена противоположно наложенному извне напряжению. При электролизе раствора серной кислоты с инертными электродами на катоде выделяется водород:



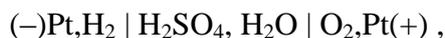
катод становится газовым водородным электродом с присущим ему электродным потенциалом.

На аноде выделяется кислород (в растворах кислородсодержащих кислот анионы не участвуют в электрохимических реакциях):



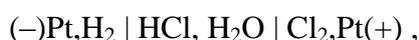
анод становится газовым кислородным электродом с присущим ему электродным потенциалом.

Анод и катод, таким образом, совместно образуют поляризационный кислородно-водородный газовый гальванический элемент:



который существует, пока идет электролиз, и на преодоление которого требуется электрическая работа извне.

При электролизе раствора соляной кислоты возникает поляризационный хлороводородный газовый элемент:



и для продолжения электролиза внешний источник электричества должен преодолеть силу этого элемента.

Однако во многих случаях для прохождения электролиза требуется напряжение заметно большее, чем напряжение возникшего поляризационного элемента. Минимальное напряжение, необходимое для электрохимического разложения раствора электролита, называется напряжением разложения. Превышение фактической разности потенциалов на электродах над равновесной величиной ЭДС поляризационного гальванического элемента, возникшего в при электролизе, называется перенапряжением. Перенапряжение обуславливает повышенный расход электроэнергии при электролизе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является определение напряжения разложения 0,1 М растворов серной и соляной кислот.

Материалы и оборудование. Установка для измерения напряжения разложения с широким стаканом на 250 мл, мешалкой, электродами, вольтметром, амперметром и выпрямителем; 0,1 М растворы серной и соляной кислот; промывалка с дистиллированной водой, секундомер.

Выполнение работы. В стакан (1) наливают раствор серной кислоты, чтобы он покрыл электроды, и включают прибор в сеть (рис. 1). Выключателем (2) пускают в ход мешалку.

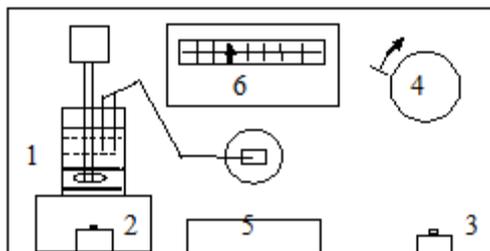


Рис. 1. Установка для измерения напряжения разложения

Выключателем (3) подают напряжение в электрохимическую цепь. Регулятор (4) вначале повернут в крайнее левое положение, на вольтметре (5) фиксируется нулевое напряжение. Через 1 минуту записывают в таблицу 1 напряжение и силу тока в ячейке (амперметр (6)).

Поворачивая ручку регулятора (4) вправо, устанавливают напряжение на электродах, равное 0,2 В, и через минуту записывают напряжение и силу тока в ячейке. Затем увеличивают напряжение еще на 0,2 В и таким образом проводят ряд измерений силы тока и напряжения на электродах в интервале от 0 до 3 В. Результаты записывают в таблицу 1.

По окончании опыта ручку регулятора (4) возвращают в левое положение, отключают выключатели (2, 3), возвращают раствор серной кислоты в исходный сосуд и промывают стаканчик и электроды дистиллированной водой. Затем следует налить в стаканчик раствор соляной кислоты и повторить опыт от начала до конца с этим раствором. Результаты записывают в таблицу 2.

По окончании опыта вернуть раствор в исходный сосуд, промыть стакан и электроды дистиллированной водой.

Таблица 1

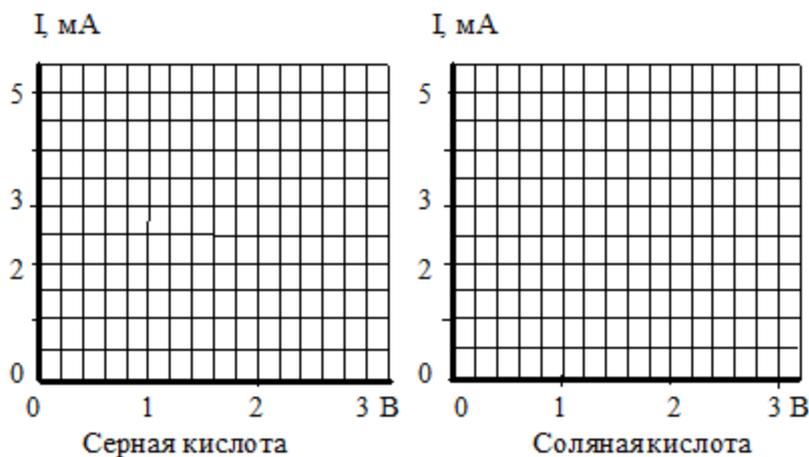
Электролиз серной кислоты

V, В	I, мА						
0		0,8		1,6		2,4	
0,2		1,0		1,8		2,6	
0,4		1,2		2,0		2,8	
0,6		1,4		2,2		3,0	

Электролиз соляной кислоты

V, В	I, mA						
0		0,8		1,6		2,4	
0,2		1,0		1,8		2,6	
0,4		1,2		2,0		2,8	
0,6		1,4		2,2		3,0	

Обработка результатов. По данным таблиц 1, 2 строят два графика зависимости силы тока от напряжения. Экстраполируя восходящие участки кривых на горизонтальную ось, находят величины напряжений E_1 и E_2 , которые отвечают напряжениям разложения кислот.



По формулам рассчитывают равновесные электродные потенциалы анодов и катодов в ячейке электролизера:

$$\varphi_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{1/2}},$$

$$\varphi_{Cl^-/Cl_2} = \varphi_{Cl^-/Cl_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{Cl_2})^{1/2}}{a_{Cl^-}},$$

$$\varphi_{O_2/H_2O} = \varphi_{O_2/H_2O}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} \cdot p_{O_2}^{1/4}).$$

Давления газов принять равными 1 атм, активности ионов водорода и хлора 0,1 М.

Величины $\varphi_{O_2/H_2O} = 1,229$ и $\varphi_{Cl^-/Cl_2} = 1,36$ В, – стандартные электродные потенциалы кислородного и хлорного газовых электродов в вольтах.

Выполняем расчеты:

$$\varphi_{H^+/H_2} = (8,3 \cdot 298 : 96500) \ln(0,1 : 1^{1/2}) = \text{_____ В};$$

$$\varphi_{O_2/H_2O} = 1,229 + (8,3 \cdot 298 : 96500) \ln(0,1 : 1^{1/4}) = \text{_____ В};$$

$$\varphi_{Cl^-/Cl_2} = 1,36 + (8,3 \cdot 298 : 96500) \ln(1^{1/2} : 0,1) = \text{_____} \text{ В.}$$

$$\text{Тогда ЭДС(кислородно – водородного эл – та)} = \varphi_{O_2/H_2O} - \varphi_{H^+/H_2} = \text{_____} \text{ В;}$$

$$\text{ЭДС}_1 = \text{_____} - \text{_____} = \text{_____} \text{ В;}$$

$$\text{ЭДС(хлороводородного эл – та)} = \varphi_{Cl^-/Cl_2} - \varphi_{H^+/H_2} = \text{_____} \text{ В;}$$

$$\text{ЭДС}_2 = \text{_____} - \text{_____} = \text{_____} \text{ В;}$$

Перенапряжения для соответствующих процессов равны:

$$\eta_1 = E_1 - \text{ЭДС}_1 = \text{_____} - \text{_____} = \text{_____} \text{ В,}$$

$$\eta_2 = E_2 - \text{ЭДС}_2 = \text{_____} - \text{_____} = \text{_____} \text{ В.}$$

Вопросы:

1. Какой гальванический элемент возникает в ячейке с инертными электродами при электролизе раствора серной кислоты?
2. Какой гальванический элемент возникает в ячейке с инертными электродами при электролизе раствора соляной кислоты?
3. Что такое напряжение разложения и перенапряжение?

Лабораторная работа 13

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ КИСЛОТ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Метод кондуктометрического титрования основан на изменении электропроводности раствора электролита за счет протекания в нем химической реакции. Это могут быть реакции нейтрализации, осаждения, комплексообразования и другие. В результате таких реакций изменяется ионный состав раствора: ионы с одной скоростью движения заменяются в растворе на ионы с другой скоростью движения. Электропроводность раствора при этом изменяется.

Так, например, при титровании раствора соляной кислоты раствором гидроксида калия идет реакция:



По мере прибавления щелочи к раствору кислоты удельная электропроводность раствора уменьшается, так как высокоподвижные ионы H^+ замещаются малоподвижными ионами K^+ .

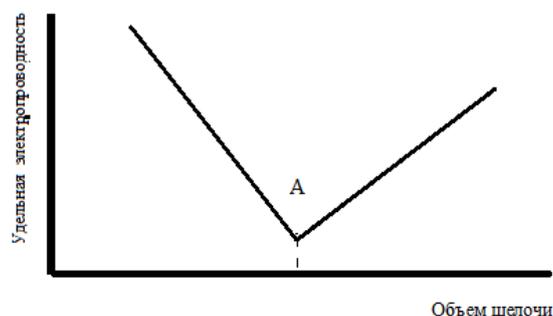


Рис. 1. График зависимости удельной электропроводности от объема щелочи

Когда нейтрализация кислоты будет завершена, электропроводность системы станет наименьшей, так как обусловлена она будет только ионами калия и хлора. Число ионов водорода и гидроксила в растворе, обусловленное диссоциацией воды, очень мало, так как вода – слабый электролит. Значит, электропроводность в точке эквивалентности будет минимальной.

Избыток щелочи повысит электропроводность, так как в растворе появятся избыточные высокоподвижные ионы гидроксила. Перегиб на кривой титрования (точка A на рис. 1) соответствует точке эквивалентности, которая может быть найдена без использования индикаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – определение концентрации раствора кислоты методом кондуктометрического титрования.

Материалы и оборудование. Солемер с колоколообразным электродом (рис. 2), штатив, бюретка на 25 мл, мерный цилиндр на 100 мл, стаканчик на 100 мл, магнитная мешалка, магнитный стержень; 0,02 М растворы соляной и уксусной кислот; 0,2 М раствор гидроксида калия.

Выполнение работы. В стаканчик (1) с помощью цилиндра наливают 75 мл раствора кислоты, опускают в стакан стержень магнитной мешалки, ставят стакан на магнитную мешалку (2) и включают ее, добиваясь равномерного вращения стержня без биений. Затем заполняют бюретку раствором щелочи.

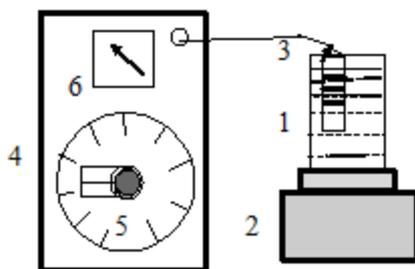


Рис. 2. Солемер с колоколообразным электродом

В стаканчик (1) погружают колоколообразный электрод (3) солемера (4) так, чтобы он не касался вращающегося стерженька, а три черные пояска электрода находились бы в жидкости. Включают солемер. Поворотом центральной рукоятки солемера (5) добиваются того, чтобы стрелка амперметра (6) в наибольшей степени склонилась влево и вниз. После этого записывают в таблицу показание солемера под планкой рукоятки (5).

Из бюретки добавляют 1 мл раствора щелочи и через минуту поворотом центральной рукоятки вновь добиваются максимального склонения стрелки амперметра (6) влево и вниз. Записывают следующее показание шкалы. Затем добавляют еще 1 мл раствора щелочи и так далее до общего объема, равного 15 мл.

После окончания опыта следует поднять электрод, осторожно (*не потеряв магнитный стерженек!!!*) слить нейтрализованный раствор в раковину, промыть стакан и электрод и повторить опыт с раствором уксусной кислоты.

Таблица 1

Титрование соляной кислоты

Объем щелочи, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Показание															

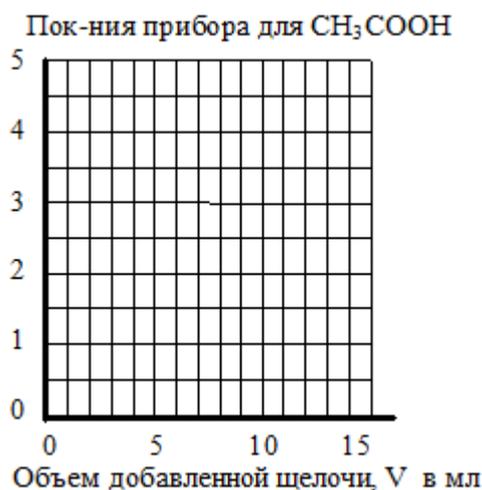
Таблица 2

Титрование уксусной кислоты

Объем щелочи, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Показание															

По окончании работы убрать электрод из стаканчика, осторожно слить содержимое стакана в раковину, промыть стакан и электрод, выключить прибор.

Обработка данных. По данным таблиц строят графики зависимости показаний прибора от объема добавленной щелочи.



На каждом графике должны образоваться две системы точек: одни – нисходящие, другие – восходящие. Через нисходящие точки проводят прямую линию до пересечения со второй прямой – восходящей. На пересечении линий, в области их минимума, находят объем щелочи, отвечающий точке эквивалентности. Тогда концентрация кислоты рассчитывается по уравнению:

$$C = V_{\text{MIN}} \times 0,2 : 75 = \quad \text{моль/л.}$$

Для раствора соляной кислоты $V_{\text{MIN}} = \quad \text{мл.}$

Для раствора уксусной кислоты $V_{\text{MIN}} = \quad \text{мл.}$

Концентрация соляной кислоты равна $C = \quad \times 0,2 : 75 = \quad \text{моль/л.}$

Концентрация уксусной кислоты равна $C = \quad \times 0,2 : 75 = \quad \text{моль/л.}$

Вопросы:

1. Суть метода кондуктометрического титрования.
2. Каков характер и причины изменения электропроводности раствора при нейтрализации кислоты щелочью?
3. Как можно заметить момент нейтрализации кислоты основанием при использовании величины электропроводности?

Лабораторная работа 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ БУТИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ СЧЕТА КАПЕЛЬ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поверхностные молекулы жидкости находятся под действием силы, стремящейся втянуть их внутрь жидкости. Равнодействующая этой силы для всех молекул, образующих единицу поверхности, называется молекулярным или внутренним давлением. Для того чтобы образовать новую поверхность, нужно затратить работу против сил внутреннего давления.

Работа, затраченная на образование единицы поверхности раздела фаз (или эквивалентная ей энергия Гиббса), называется поверхностным натяжением. Обозначается она буквой σ и измеряется в Н/м или в Дж/м². Поверхностное натяжение воды составляет величину 0,0727 Дж/м² при комнатной температуре.

При растворении в воде различных веществ поверхностное натяжение ее изменяется. Органические кислоты и спирты, например, понижают поверхностное натяжение воды. Они накапливаются при этом на границе раздела фаз. Явление концентрирования вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией.

Количественное соотношение между величиной адсорбции Γ (моль/м²) и изменением поверхностного натяжения дано Гиббсом:

$$\Gamma = \frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, c – концентрация растворенного вещества, величина $d\sigma/dc$ – производная поверхностного натяжения по концентрации (называется также удельной поверхностной активностью растворенного вещества).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является исследование зависимости поверхностного натяжения водных растворов бутилового спирта от концентрации методом счета капель.

Материалы и оборудование. Сталагмометр со стаканчиком (рис. 1), растворы бутанола: 0,031 М; 0,062 М; 0,0125 М; 0,025 М; 0,05 М; дистиллированная вода, промывалка с дистиллированной водой.

Выполнение работы. Используют указанные выше растворы бутилового спирта. В качестве измерительного прибора служит сталагмометр, который состоит из стеклянной трубки (1) с двумя расширениями и капиллярной трубкой внизу, резиновой груши (2) для засасывания жидкости в прибор и резинового отростка (3) для сообщения прибора с атмосферой. Ниже нижнего шарика на трубке имеется риска, между шариками есть вторая риска. Обе риски ограничивают строго определенный объем жидкости. Для работы стаканчик (4) споласкивают водой и наливают в него воду. Подставляют стаканчик под капиллярную трубку на поворотный столик таким образом, чтобы кончик трубки был погружен в жидкость.

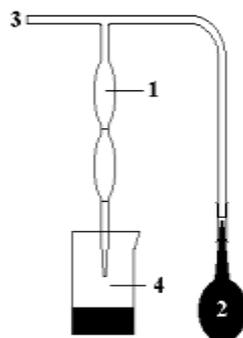


Рис. 1. Сталагмометр

Сжав грушу (2), перекрывают подушечкой пальца выход из прибора (3) и отпускают грушу. За счет разрежения жидкость засасывается в прибор. Как только уровень жидкости превзойдет верхнюю риску, открывают трубку (3) и переставляют стаканчик с жидкостью на основание прибора. Жидкость начинает вытекать из прибора каплями (чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем больший размер имеет капля при отрыве от кончика капилляра).

В момент прохождения жидкости через верхнюю риску начинают счет капель, а в момент прохождения через нижнюю риску счет заканчивают.

Выливают из стаканчика воду и наливают первый раствор бутанола с концентрацией 0,031 М. Выполняют измерение числа капель с ним, записывая данные во вторую колонку таблицы, затем используют раствор с большей концентрацией и так далее. После измерений числа капель для раствора с концентрацией 0,5 М промывают сталагмометр водой дважды, наливая ее в стаканчик и засасывая в прибор.

Обработка данных. Величину поверхностного натяжения растворов подсчитывают по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0}{n_x} \cdot \frac{\rho_x}{\rho_0},$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды (0,0727 Дж/м²), n_0 – число капель воды, n_x – число капель исследуемого раствора, ρ_x и ρ_0 – плотность раствора бутанола и воды.

Обе величины близки к единице и поэтому могут не учитываться в расчете. Результаты этих и последующих расчетов заносятся в таблицу.

Производную от поверхностного натяжения по концентрации рассчитывают как отношение разности соседних значений поверхностного натяжения к разности концентраций:

$$\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{0,062} = \frac{\sigma_{0,062} - \sigma_{0,031}}{0,062 - 0,031}.$$

Поверхностное натяжение и активность растворов спирта

С, моль/л	Число капель	σ , Дж/м ²	$d\sigma/dc$	Γ , моль/м ²
0				
0,031				
0,062				
0,125				
0,250				
0,50				

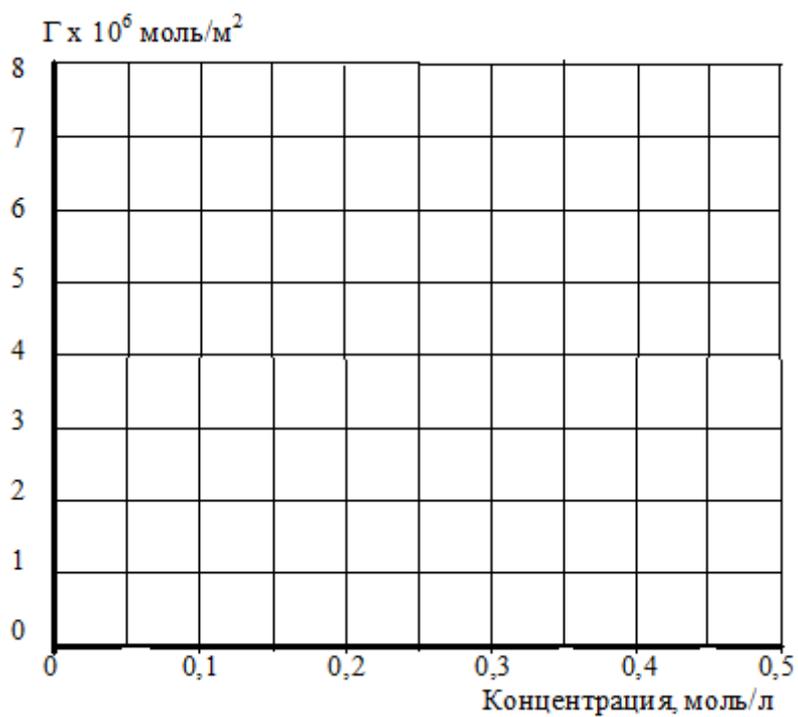
После расчета производных поверхностного натяжения по концентрации рассчитывают величину адсорбции, используя уравнение Гиббса (см. введение). Величина газовой постоянной равна 8,31 Дж/(моль·К), температура 298°К. Расчетные данные заносят в пятую колонку таблицы.

По данным о максимальной величине адсорбции оценивают площадь, занимаемую одной молекулой спирта на границе раздела фаз:

$$s = 1/(\Gamma_{\max} \times N_A) = 1 / (\text{_____} \times 6 \cdot 10^{23}) = \text{_____} \text{ м}^2.$$

По данным таблицы строят график зависимости величины поверхностного натяжения от концентрации и график зависимости величины адсорбции от концентрации.





Вопросы:

1. Молекулярное давление и поверхностное натяжение, обозначения и единицы.
2. Что такое адсорбция? Какие вещества понижают поверхностное натяжение воды?

Уравнение Гиббса.

3. Что такое поверхностная активность? Расчетная формула для поверхностного натяжения в методе счета капель.

Лабораторная работа 15

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ СПИРТОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вещества, понижающие величину поверхностного натяжения растворителей, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Обычно такими веществами являются органические соединения, в молекулах которых имеются одновременно и полярные группы (-ОН, -СООН, SO₃H и другие) и неполярные углеводородные цепи.

Например, молекула бутанола: CH₃-CH₂-CH₂-CH₂ОН.

Углеводородный радикал изображается линией, полярная группа – кружочком (рис. 1).



Рис. 1 Схема молекулы ПАВ

Полярная группа обладает сродством к воде и стремится остаться в воде, если попадает в нее. Неполярная цепь не обладает сродством к воде и выталкивается из воды. Иначе говорят, что молекула ПАВ обладает дифильным строением. Вследствие этой особенности, молекулы ПАВ, попадая в воду, концентрируются на границах раздела фаз: полярная группа остается в воде, неполярная – в воздухе (рис. 2).

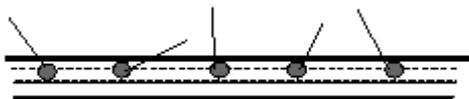


Рис. 2. Молекулы ПАВ на границе раздела фаз

Поверхностное натяжение растворителя при этом понижается. Зависимость величины поверхностного натяжения от концентрации описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma_x = \sigma_0 - a \ln(1 + bc),$$

где σ_x – поверхностное натяжение раствора, σ_0 – поверхностное натяжение растворителя, а и b – эмпирические постоянные.

Опыт показывает, что величина a постоянна для всего гомологического ряда данного типа соединений, величина b увеличивается в 3–3,5 раза при увеличении углеводородной цепи молекулы на одну единицу. Другими словами, поверхностная активность ПАВ растет с увеличением его молярной массы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – оценка поверхностной активности двух спиртов методом наибольшего давления газового пузырька.

Материалы и оборудование. Прибор Ребиндера (рис. 3), дистиллированная вода, растворы пропанола (0,062 М; 0,125 М; 0,25 М; 0,5 М; 1,0 М) и бутанола (0,031 М; 0,062 М; 0,125 М; 0,25 М; 0,5 М), промывалка с дистиллированной водой.

Выполнение работы. Используют растворы пропилового и бутилового спиртов. Вначале в стакан (1) наливают воду, ставят стакан на поворотный столик прибора и подводят конец пипетки таким образом, чтобы он коснулся поверхности жидкости в стакане. Затем

немного открывают кран (3) таким образом, чтобы вода из воронки (4) медленно поступала в сосуд (5). При этом в приборе создается избыточное давление, что видно по движению жидкости в манометре (6). При достаточном давлении на кончике пипетки (2) образуются газовые пузырьки, которые периодически проходят через исследуемую жидкость в стакане (1). Пузырьки эти должны проскакивать нечасто.

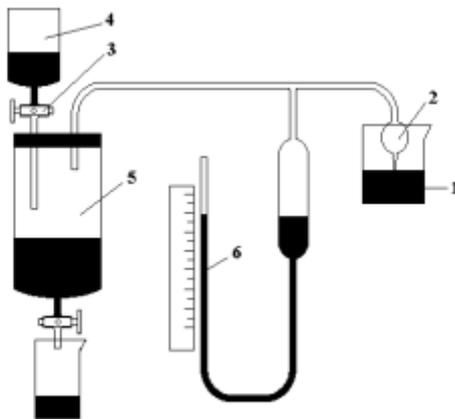


Рис. 3. Прибор Ребиндера

При образовании и росте газового пузырька возникает новая поверхность. Работа образования новой поверхности пропорциональна давлению газа в приборе. Следует записать давление газа по манометру (6) в момент наивысшего поднятия жидкости в измерительной трубке манометра. После этого выливают из стаканчика воду и наливают в него первый (максимально разбавленный) раствор пропилового спирта. Проводят с ним измерение и наливают следующий раствор спирта – всего 5 флаконов. После этого ополаскивают стаканчик (1) и пипетку (2) водой и выполняют серию измерений с растворами бутилового спирта.

По окончании измерений снова промывают водой стаканчик и пипетку.

Обработка результатов. Данные показаний манометра заносят в таблицы 1, 2 и вычисляют величины поверхностных натяжений всех растворов по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{p_x}{p_0},$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды (0,0727 Дж/м²), σ_x – поверхностное натяжение исследуемого раствора, P_0 – давление, отвечающее прохождению пузырьков воздуха через воду, P_x – давление, отвечающее прохождению пузырьков воздуха через исследуемый раствор.

Расчетные данные заносят в таблицы 1 и 2 и затем строят график зависимости величин поверхностных натяжений растворов (две кривые на одном графике) от концентраций растворов. Делают вывод о характере зависимости поверхностной активности спирта от длины его углеводородной цепи.

Таблица 1

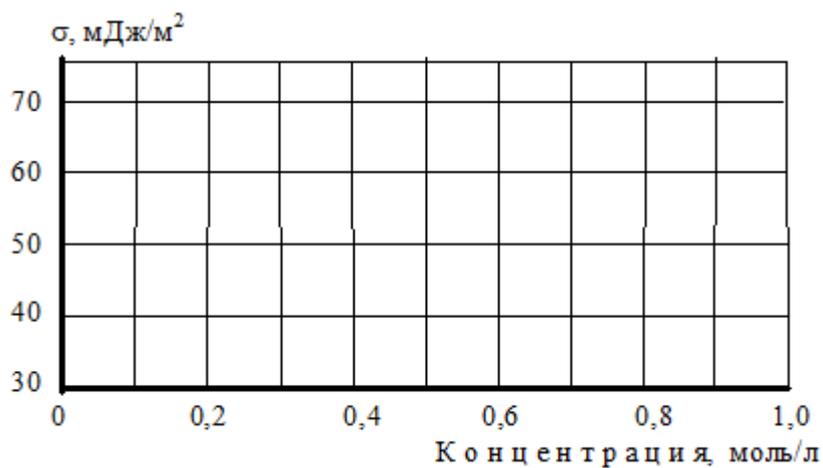
Поверхностное натяжение раствора пропилового спирта

C, моль/л	0	0,062	0,125	0,250	0,50	1,0
P _X , мм вод. ст.						
σ _X , Дж/м ²						

Таблица 2

Поверхностное натяжение раствора бутилового спирта

C, моль/л	0	0,031	0,062	0,125	0,250	0,50
P _X , мм вод. ст.						
σ _X , Дж/м ²						

**Вопросы:**

1. Поверхностно-активные вещества: определение, особенности строения и поведения на границе раздела фаз.
2. Уравнение Шишковского. Как связана поверхностная активность с молярной массой ПАВ?
3. Расчетная формула метода наибольшего давления газового пузырька.

Лабораторная работа 16

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТОДОМ ОТРЫВА КОЛЬЦА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца сводится к измерению силы F , необходимой для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Одним из основных условий определения поверхностного натяжения в рассматриваемом методе является полное смачивание кольца исследуемой жидкостью. В этом случае при отрывании кольца вместе с ним поднимается и столбик жидкости, сила тяжести которого равна приложенной силе. Отрыву жидкости препятствуют силы поверхностного натяжения. В момент равновесия, когда внешнее усилие достигает значений сил поверхностного натяжения, столбик жидкости разрушается, и кольцо отрывается от поверхности жидкости.

Сила F определяется поверхностным натяжением раствора и размерами кольца:

$$F = 2\pi\sigma_{ж-г}R' + 2\pi\sigma_{ж-г}(R' + 2r) + 4\pi\sigma_{ж-г}R,$$

где R' – внутренний радиус кольца; R – средний радиус кольца; r – радиус проволоки, из которой изготовлено кольцо ($r \ll R$).

Соотношение справедливо только в том случае, если вместе с кольцом поднимается столбик жидкости в виде полого цилиндра правильной формы. В реальных условиях поверхность столбика жидкости имеет более сложную форму. Согласно исследованиям Гаркинса форма этой поверхности зависит от отношения куба среднего радиуса кольца к объему поднимаемой жидкости в момент отрыва R^3/V и отношения радиуса кольца к радиусу его сечения R/r . С учетом этого в уравнение должен быть введен поправочный коэффициент β . Тогда

$$F = 4\pi\sigma_{ж-г}R\beta.$$

Из последнего соотношения следует, что поверхностное натяжение жидкости пропорционально силе F , прикладываемой в момент отрыва кольца:

$$\sigma_{ж-г} = kF.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Максимальное усилие F обычно измеряют с помощью прибора чувствительных торсионных весов. Схема прибора приведена на рис 1.

Цель работы – исследование различных водных растворов с ПАВ и без них; измерение истинных и коллоидных растворов.

Материалы и оборудование. Торсионные весы с платиновым кольцом, чашка для исследуемого раствора, исследуемые растворы, полоски фильтровальной бумаги, хромовая смесь во флаконе, дистиллированная вода.

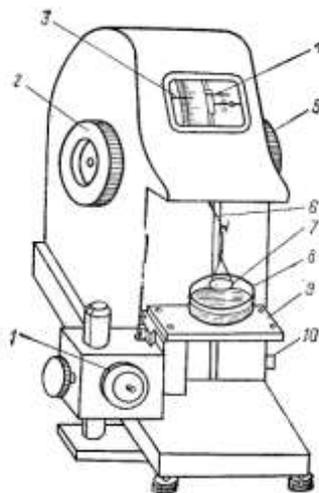


Рис. 1. Схема торсионных весов

Выполнение работы. Основной частью прибора является платиновое кольцо (7), подвешенное к крючку (6) коромысла весов. Равномерное усилие для отрыва кольца от поверхности исследуемой жидкости создают поворотом барабана (2). Силу F фиксируют по шкале весов с помощью стрелки (3).

При выполнении измерения необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) плоскость кольца и поверхность жидкости должны быть строго параллельны и горизонтальны;
- 2) кольцо должно перемещаться поступательно, медленно поднимаясь вверх.

Перед измерениями проверяют правильность установки весов по уровню. Кольцо тщательно промывают в хромовой смеси и дистиллированной воде и осторожно высушивают фильтровальной бумагой. Подготовленное к работе кольцо подвешивают на крючок торсионных весов. Исследуемую жидкость слоем толщиной 5–7 мм наливают в чашку (8) и чашку устанавливают на подвижный столик (9). При этом кольцо (7) не должно касаться жидкости, поэтому столик предварительно опускают вниз до упора с помощью винта (1). Освободив арретир (10) весов путем поворота его, вращением барабана (2) подводят левую неподвижную стрелку (3) на нулевое деление шкалы. С помощью винта (1) столик с чашкой поднимают вверх до касания кольца поверхности жидкости. Затем вращением этого же винта подвижный столик опускают вниз до тех пор, пока правая подвижная стрелка весов (4) не достигнет красной черты на правой шкале, что соответствует рабочему положению прибора. Поворачивают левый барабан (2) (от себя) и регистрируют положение стрелки (3) в момент отрыва кольца от поверхности жидкости.

Для каждого раствора проводят три измерения и берут среднее значение силы F .

Обработка результатов. Измеряют поверхностное натяжение исследуемой жидкости при нескольких значениях температуры (интервал температур указывает преподаватель). Перед измерениями проводят термостатирование жидкостей при каждом значении температуры.

По данным измерений строят график зависимости поверхностного натяжения от температуры ($\sigma_{ж-г} = f(T)$). По тангенсу угла наклона полученной прямой находят значение температурного коэффициента $d\sigma/dT$.

Для каждой температуры по уравнениям:

$$U_s = \sigma - T(d\sigma/dT)_p \quad \text{и} \quad U_s = \sigma - q_s$$

рассчитывают q_s и U_s и делают вывод о влиянии температуры на термодинамические параметры поверхностного слоя жидкости.

Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерений

Температура, К	Измеряемый параметр для расчета $\sigma_{ж-г}$ (F или $\Delta\rho$)	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г}$, Дж/м ²	Температурный коэффициент $d\sigma/dT$	Теплота образования единицы поверхности q_s , Дж/м ²	Полная поверхностная энергия U_s , Дж/м ²

Вопросы:

1. Какие поверхностные явления изучает коллоидная химия?
2. Что является мерой гетерогенности и степени раздробленности дисперсных систем?
3. Какими параметрами характеризуют степень раздробленности и какова связь между ними?
4. Что такое поверхностное натяжение и в каких единицах оно измеряется?
5. Как зависит поверхностное натяжение от природы вещества, образующего поверхность (межмолекулярного взаимодействия)?
6. Какие методы используются для определения поверхностного натяжения жидкостей и твердых тел?

Лабораторная работа 17

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОЙ ТКАНИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки нерастворимых веществ образуются не только на жидких, но и на твердых поверхностях. Если пленка образуется водонерастворимым веществом и если молекулы этого вещества своими гидрофобными группами обращены в сторону, противоположную поверхности ткани, то такая ткань становится водонепроницаемой, несмотря на то что размеры её пор остаются практически без изменения.

В работе предполагается испытать пленку, образованную стеаратом цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – приготовление водонепроницаемой ткани.

Материалы и оборудование. Стеарат цинка, спиртобензиновая смесь, хлопчатобумажная ткань, ножницы, воронка для фильтрования, дистиллированная вода, весы, шпатель, емкость для пропитки ткани, лоток для высушивания ткани, микроскоп.

Выполнение работы. Готовят 10% раствор стеарата цинка в спиртобензиновой смеси.

В раствор погружают отрезок хлопчатобумажной или другой ткани и оставляют на время пропитки ткани. Затем ткань вынимают и дают растворителю стечь и испариться под тягой, не отжимая.

Обработанная таким образом ткань становится водонепроницаемой. В этом легко убедиться, поместив кусок ткани в воронку и налив в образовавшийся фильтр немного воды.

Сделав такой же фильтр из ткани, не пропитанной стеаратом, можно убедиться, что вода проникает через него свободно.

Рассмотрев ткань под микроскопом до и после пропитки, можно увидеть, что её поры после пропитки не изменились.

Методика получения стеарата цинка $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$

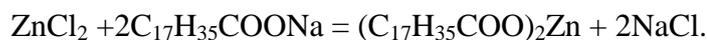
Свойства. Стеарат цинка представляет собой тонкоизмельченный порошок белого цвета. Молярная масса: 632,33 г/моль. Температура плавления – 130°C. Растворим в бензоле, метаноле, этаноле, толуоле, эфирах, четыреххлористом углероде, кетонах; в воде не растворяется. Пожароопасен в условиях сушки. Мало токсичен.

Стеарат цинка был получен в 1934 г. при взаимодействии раствора стеариновой кислоты с избытком оксида цинка. В том же году стеарат цинка был получен в виде тонкоизмельченного порошка тем же способом, но с применением растворителя (бутанол, толуол, бутилацетат). Длительность реакции зависела от природы растворителя.

Для увеличения выхода продукта рекомендуется проводить реакцию при повышенной температуре (120–150°C) без растворителя. В расплав стеариновой кислоты (85–100°C) вводят, перемешивая, стехиометрическое количество оксида цинка, нагревают до 120–150°C и выдерживают до прекращения выделения воды.

Чтобы получить высокодисперсный стеарат цинка, применяют оксид цинка, диспергированный в расплавленном стеарате цинка. Смесь оксида и стеарата перемешивают

при 120°C до получения взвеси и постепенно добавляют расплавленный стеарин при 125–130°C. Продолжительность реакции 30–40 минут. Полученный прозрачный расплав выливают на керамическую пластинку и измельчают. Другим способом является реакция обменного разложения стеарата натрия с хлоридом цинка:



Чтобы получить водную дисперсию стеарата цинка, смешивают раствор хлорида цинка с избытком стеарата натрия. Вместо хлорида цинка можно применять и другие соли, например сульфат цинка. К раствору ZnSO_4 в воде добавляют при перемешивании NaOH и стеариновую кислоту, расплавленную при 65–70°C. При слабом перемешивании подают еще немного воды (для исключения эмульгирования), добавляют раствор $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и отфильтровывают образовавшийся стеарат цинка.

Вопросы:

1. В чем причина появления после опыта влагонепроницаемости ткани с точки зрения физической химии?
2. Каковы методы нанесения водоотталкивающей пропитки для ХБ тканей?
3. Как изменилась прочность, намокаемость, воздухопроницаемость и сминаемость ткани после пропитки?

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Лабораторная работа 18 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Среди дисперсных систем принято различать *грубодисперсные* системы (размер частиц более 10^{-3} см), *микроретерогенные* (размер частиц от 10^{-3} см до 10^{-5} см) и *коллоидные* (размер частиц от 10^{-5} см до 10^{-7} см). Собственно коллоидные системы имеют размеры частиц несколько больше, чем размеры атомов и молекул, и несколько меньше, чем длины волн видимого света (длины волн видимого света находятся в пределах от $4 \cdot 10^{-5}$ см до $7,5 \cdot 10^{-5}$ см).

Так как длина волны видимого света больше размеров коллоидных частиц, то такие явления, как отражение и преломление света, для коллоидных систем не характерны. Главную роль во взаимодействии света с частицами играет *интерференция* возбужденных в частицах электромагнитных колебаний, возбужденных светом в окружающей частицы среде. Эта интерференция вызывает *явление Тиндаля* – свечение участков коллоидного золя, находящегося на пути внешнего светового луча (рассеяние света).

Общая интенсивность рассеянного света I описывается уравнением Релея:

$$I = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_r^2 - n_c^2}{n_r^2 + 2n_c^2} \right)^2 \nu V^2,$$

где I_0 – интенсивность падающего света, λ – длина волны света, n_r и n_c – показатели преломления вещества частиц и среды, ν – число частиц коллоида в единице объема системы, V – объем коллоидной частицы.

Как видно, интенсивность рассеяния света возрастает с увеличением размера частиц и уменьшением длины волны света.

За счет рассеяния света интенсивность света, проходящего через коллоидную систему, уменьшается. Это уменьшение описывается законом Бугера:

$$I = I_0 e^{-Tl},$$

где T – мутность коллоидной системы (в см^{-1} или в м^{-1}).

По закону Релея мутность:

$$T = \frac{32\pi^4}{\lambda^4} \left(\frac{n_r^2 - n_c^2}{n_r^2 + 2n_c^2} \right)^2 \frac{C_w r^3}{\rho},$$

где ρ – плотность вещества частиц дисперсной фазы, C_w – концентрация дисперсной фазы в г/см^3 , r – радиус частиц в см.

Это уравнение позволяет определить размер коллоидных частиц по мутности и наоборот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является определение радиуса частиц коллоидной серы, полученной конденсационным методом путем замены растворителя.

Материалы и оборудование. 0,05-процентный раствор серы в этаноле, пипетка на 5 мл, стаканчик объемом 50 мл, дистиллированная вода, фотоэлектроколориметр типа КФК-3 или ФЭК-56 с набором кювет.

Возможно использование смартфонов с программами Color Grab, Color Assyst, Color Helper и т.п.

Выполнение работы. В стаканчик с помощью пипетки наливают 2,5 мл раствора серы в этаноле, с содержанием серы 0,05%, затем добавляют дистиллированную воду до объема 50 мл и смесь энергично перемешивают.

Немедленно наливают получившийся золь в кювету фотоколориметра толщиной 3 см и измеряют оптическую плотность с желтым ($\lambda=590$ нм или светофильтр № 7), затем зеленым ($\lambda=490$ нм или светофильтр № 5) и синим ($\lambda=400$ нм или светофильтр № 3) светофильтрами, записывая данные в таблицу 1. Номера светофильтров указаны применительно к прибору ФЭК-56, длины волн применительно к приборам КФК-2 и КФК-3.

Возвращают пробу золя в стакан, время от времени перемешивают его содержимое и проводят повторные измерения оптической плотности через 15 и 45 минут после приготовления золя.

Обработка данных. Пересчитывают величину оптической плотности D и мутности T по формуле:

$$T = 2,3 \frac{D}{l},$$

где l – толщина кюветы в см.

Заполняют таблицу и рассчитывают радиус частиц золя, используя величину мутности для желтого светофильтра:

$$r = \sqrt[3]{\frac{T\lambda^4\rho}{32\pi^4 C_{ms}} \left(\frac{n_f^2 + 2n_s^2}{n_f^2 - n_s^2} \right)^2}.$$

Все величины в этой формуле должны быть приведены к сантиметрам. Плотность серы равна 2 г/см^3 , коэффициент преломления серы равен 2, коэффициент преломления воды равен 1,33. Весовая концентрация коллоида в золе равна:

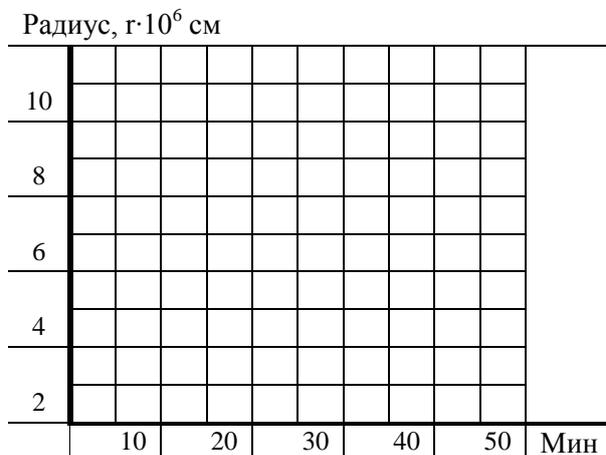
$$C_w = 5 \cdot 10^{-4} \cdot V/50,$$

где V – объем золя, введенного пипеткой в стакан с водой.

Мутность и радиус частиц золя серы

Время в мин. толщина	Кюветы, см	Оптическая плотность			Мутность			Радиус частиц, см или нм
		Желтый	Зеленый	Синий	Желтый	Зеленый	Синий	
0								
15								
45								

По данным таблицы строят два графика: график зависимости радиуса частиц (по вертикали) от времени (по горизонтали) и график зависимости мутности системы (по вертикали) от длины волны света (по горизонтали) для всех трех времен старения.



Используя самое большое значение радиуса по формуле:

$$n = \frac{C_w}{4/3\pi r^3 \rho},$$

рассчитывают число частиц в 1 см^3 золя.

Вопросы:

1. Классификация дисперсных систем по размерам частиц.
2. Какие оптические явления не характерны для коллоидов и почему, а также что такое явление Тиндаля?
3. Как зависит интенсивность рассеяния света и мутность коллоидной системы от числа частиц, их размера и длины волны света?

Лабораторная работа 19

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДОВ И ИХ АГРЕГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методы получения коллоидных систем можно разделить на две группы: *дисперсионные* и *конденсационные*. *Дисперсионные методы* заключаются в раздроблении твердого вещества до получения частиц коллоидной степени дисперсности. *Конденсационные методы* заключаются в агрегировании (объединении) молекул или ионов до частиц коллоидной степени дисперсности. Устойчивость частиц от взаимного слипания обеспечивается добавками стабилизаторов, придающих частицам заряд или образующих на их поверхности защитную оболочку.

Очистка коллоидных систем от избытка ионных или молекулярных примесей производится с помощью *диализа* через полупроницаемые перегородки. Коллоидные частицы, обладающие большими размерами по сравнению с атомами или молекулами, не проходят через полупроницаемые перегородки, а ионы проходят.

На поверхности коллоидной частицы обычно избирательно адсорбируются некоторые ионы раствора, обуславливающие ее положительный или отрицательный заряд. Первый ряд ионов, определяющий знак заряда частицы, называется *потенциалопределяющим слоем*. Второй ряд ионов противоположного знака, примыкающий к первому ряду со стороны раствора, называется *слоем противоионов*. Слой противоионов частично подвижен, размыт, вследствие теплового движения.

Коллоидная частица вместе с окружающими ее двумя слоями ионов (*двойным электрическим слоем*) называется *коллоидной мицеллой*.

Наличие двойного электрического слоя обеспечивает устойчивость коллоидных частиц к их взаимному слипанию или слиянию. Добавляя посторонние электролиты, можно уменьшить расклинивающее действие двойных электрических слоев и вызвать *коагуляцию* – взаимное слипание коллоидных частиц, сопровождающееся помутнением системы и выпадением осадка. Минимальная концентрация электролита (в миллимолях на литр), вызывающая быструю коагуляцию называется *порогом коагуляции*.

В электролите, добавляемом для коагуляции, коагулирующими ионами являются ионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда частицы. Чем выше заряд коагулирующего иона (абсолютное его значение), тем сильнее его коагулирующее действие, тем меньше порог коагуляции (*правило Шульце–Гарди*).

Коллоидную систему можно защитить от коагуляции ее электролитами, добавляя к ней раствор полимера. Молекулы полимера адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, предотвращая их слипание (*коллоидная защита*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование. Химический стакан или колба на 200–600 мл, электроплитка, набор пипеток на 2 мл, 5 мл и 10 мл, или набор бюреток, набор из 10 пробирок, концентрированный раствор хлорида железа (III), 0,1 М раствор гидроксида натрия, 0,007 М раствор сульфата натрия, 0,002 М раствор гексацианоферрата (III) натрия или калия; раствор, содержащий 0,2 % желатины, дистиллированная вода.

Выполнение работы.

1. Получение золя гидроксида железа.

В колбе или стакане нагревают до кипения 200 мл дистиллированной воды, в кипящую воду прибавляют 2 мл насыщенного раствора хлорида железа (III). Образуется красный золь гидроксида железа, так как при повышенной температуре идет гидролиз соли $\text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl}$ с образованием коллоидной мицеллы (формулу записать!):



Для следующих опытов полученный золь охлаждают 20–30 минут.

Сделать вывод о том, каким методом (дисперсионным или конденсационным) получен золь, записать строение мицеллы, указав потенциалоопределяющие ионы и противоионы и обратив внимание на знак заряда частицы.

2. Определение порогов коагуляции.

В три пробирки пипеткой наливают по 10 мл золя. В первую пробирку пипеткой или из бюретки добавляют 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают и визуально отмечают наличие или отсутствие помутнения. Если помутнение отсутствует, добавляют еще 0,5 мл раствора щелочи, и так далее, до появления отчетливого помутнения. Записать объем электролита в мл, пошедший на коагуляцию золя. Аналогичные опыты проводят, добавляя растворы сульфата натрия и гексацианоферрата (III) натрия или калия в две другие пробирки.

Пороги коагуляции исследованных электролитов рассчитать по формуле:

$$\text{ПК} = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{10 + V}, \quad [\text{ммоль/л}],$$

где V – объем электролита в мл, соответствующий появлению помутнения, C – концентрация электролита в моль/л. Результаты записать в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерений

Электролит	Коагулирующий ион	Абс. величина заряда	Конц. электролита, моль/л	Объем электролита	Порог коагуляции, ммоль/л
NaOH					
Na ₂ SO ₄					
K ₃ [Fe(CN) ₆]					

Сделать вывод о том, что такое порог коагуляции и как он зависит от заряда коагулирующего иона. _____

3. Определение защитного числа желатины.

В 10 пробирок наливают по 10 мл золя, затем в первую пробирку добавляют 0,1 мл раствора желатины (0,2 %), в каждую следующую – на 0,1 мл раствора желатины больше. Содержимое пробирок перемешивают и через 2–3 минуты в каждую пробирку добавляют раствор сульфата натрия в объеме, отвечающем порогу коагуляции (опыт 2). Содержимое пробирок перемешивают еще раз и отмечают наличие помутнения в пробирках. Результаты заносят в таблицу 2. Помутнение отмечают знаком «+», отсутствие помутнения знаком «–».

Таблица 2

Результаты наблюдений

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем раствора желатины, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Объем раствора сульфата натрия, мл										
Помутнение										

Защитное число в миллиграммах желатины на 1 мл золя находят по формуле:

$$\Gamma = \frac{C \cdot V \cdot 10}{10 + V},$$

где V – минимальный объем раствора желатины, при котором отсутствует помутнение, C – концентрация раствора желатины в %.

Сделать вывод о наличии явления коллоидной защиты. _____

Вопросы:

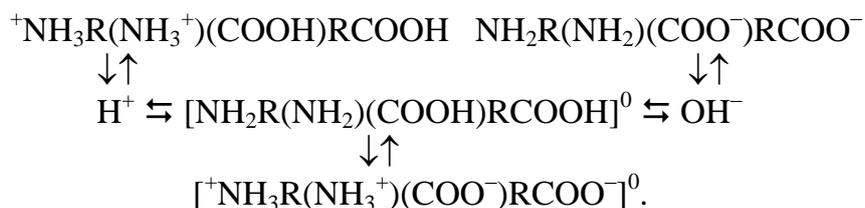
1. Методы получения и очистки коллоидных систем.
2. Привести примеры стабилизаторов коллоидных систем.
3. Строение мицеллы, потенциалопределяющие ионы, противоионы, их местонахождение.
4. Коагуляция, порог коагуляции, правило Шульце–Гарди.

Лабораторная работа 20

ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТОЧКА ЖЕЛАТИНА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Некоторые полимерные молекулы (например, белки), содержащие ионогенные группы, способны к диссоциации в полярных растворителях. Такие полимеры называются полиэлектролитами. Молекулы их при диссоциации распадаются на макроионы, несущие на себе большое количество зарядов, и на множество маленьких обычных ионов – противоионов. Белки, к тому же, являются амфотерными полиэлектролитами. Они содержат кислотные и основные группы. Поэтому в водных растворах для белков возможны следующие равновесия (буквой R обозначен углеводородный радикал)



В кислой среде заряд макромолекул окажется положительным, в щелочной – отрицательным. При промежуточных значениях pH среды он будет нулевым. Накопление одноименных зарядов приведет к тому, что молекулярный клубок частично развернется. Уменьшится мутность системы и увеличится ее вязкость. При нулевом заряде, с одинаковым числом положительных и отрицательных зарядов, молекулярный клубок частично свернется, что вызовет увеличение мутности системы и уменьшение ее вязкости. Значение pH среды, при котором суммарный заряд макромолекулы полимера оказывается равным нулю, называется изоэлектрической точкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является определение изоэлектрической точки желатина в водном растворе путем измерения вязкости растворов.

Материалы и оборудование. Вискозиметр с резиновой трубкой и грушей (рис. 1), цилиндр на 20 мл, пипетки на 2 мл и на 5 мл, 1-процентный водный раствор желатина, вода, стаканчик; 0,1 М растворы HCl и NaOH; 7 пронумерованных колбочек, фотоэлектроколориметр, набор кювет.

Выполнение работы. Используют заранее приготовленный 1-процентный раствор желатина. В семь пронумерованных колбочек с помощью цилиндра наливают по 20 мл раствора желатина и добавляют в них указанные в таблице 1 количества 0,1 М раствора кислоты или 0,1 М раствора щелочи. Таким образом получают растворы желатина с величиной pH от 3 до 8.

Объем добавляемого компонента в зависимости от pH раствора

№ колбы	Добавки в мл		pH
	NaOH	HCl	
1	2,0	–	8,0
2	1,0	–	7,0
3	–	–	5,1
4	–	0,6	4,5
5	–	1,1	4,0
6	–	1,7	3,5
7	–	2,3	3,0

В широкое колено (1) вискозиметра (см. рис. 1) наливают 20 мл воды и закрывают широкое колено пробкой с тройником (2) и резиновой грушей (3). Прижимая пальцем верхний выход из стеклянного тройника, нажатием груши вызывают переход жидкости из широкого колена в узкое колено с двумя шариками (4). Добиваются того, чтобы жидкость поднялась несколько выше риски, находящейся между шариками. После этого убирают палец с тройника и позволяют жидкости возвращаться в широкое колено через капилляр (5).

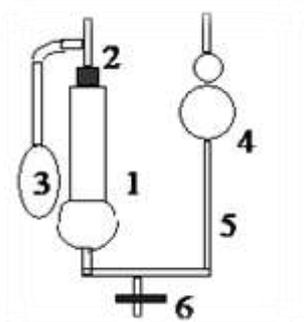


Рис. 1. Устройство вискозиметра

При прохождении верхнего уровня жидкости через риску между шариками включают секундомер. При прохождении уровнем жидкости нижней риски секундомер выключают. Время записывают в таблицу. Затем еще два раза измеряют время протекания.

После этого открывают зажим (6), выпускают воду в стаканчик, закрывают зажим и наливают в широкое колено раствор желатина из колбы № 1. Проводят измерение скорости истечения жидкости три раза, затем берут растворы из других колбочек. Данные измерений времени истечения заносят в таблицу 2. Перед замером вязкости каждого раствора измеряют его оптическую плотность на фотоэлектроколориметре (длина волны света и толщина кюветы – по указанию преподавателя).

По окончании последнего замера вискозиметр промывают водой, сливают ее и заливают широкое колено водой доверху, оставляя его в таком виде.

Обработка результатов. Данные измерений времени истечения обрабатывают по следующей схеме, записывая данные в таблицу 2.

По формуле:

$$\eta_{\text{отн}} = t/t_0,$$

где t – среднее время истечения раствора, t_0 – среднее время истечения воды, рассчитывают относительную вязкость раствора желатина (по отношению к воде).

Определяют удельную вязкость растворов желатина по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Далее строят график зависимости оптической плотности и удельной вязкости от рН растворов и по минимуму на последней кривой находят изоэлектрическую точку молекул желатина в воде.

Таблица 2

Результаты измерений

рН	Время истечения, сек				Вязкость		Опт. пл-ть
	t ₁	t ₂	t ₃	t _{средн}	отн.	уд.	
8,0							
7,0							
5,1							
4,5							
4,0							
3,5							
3,0							
Вода							

Применяя к раствору уравнение Марка-Гувинка:

$$\eta_{\text{прив}} = kM^\alpha,$$

$$\text{где } M = \left[\frac{\eta_{\text{уд}}}{\omega \cdot k} \right]^{1/\alpha} = \left[\frac{\quad}{0,01 \cdot 1,7 \cdot 10^{-3}} \right]^{1/0,88} = \quad \text{г/моль},$$

оценивают молярную массу молекул желатина в растворе в изоэлектрическом состоянии.

Учитывая, что молярная масса желатина составляет величину порядка 50–70 тыс. единиц, делают заключение о состоянии макромолекул в исследуемом растворе.

Вопросы:

1. Белки как полиэлектролиты. Природа их амфотерности.
2. Влияние величины заряда молекулы полиэлектролита на конфигурацию макромолекул.
3. Влияние величины заряда молекулы полиэлектролита на величину вязкости раствора.

Лабораторная работа 21

НАБУХАНИЕ РЕЗИНЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВМВ

Часть 1. Набухание резины

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

К высокомолекулярным соединениям (или к полимерам) относят вещества с молярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов углеродных единиц. Такие большие молекулы называют макромолекулами.

По составу основной цепи различают карбоцепные высокомолекулярные соединения (основные цепи их построены исключительно из атомов углерода), гетероцепные (основные цепи их содержат атомы углерода, кислорода, азота и другие атомы), а также элементоорганические высокомолекулярные соединения (в состав основной цепи их входят также атомы алюминия, олова, кремния, титана и другие атомы, не входящие в состав природных соединений).

По форме цепи принято различать линейные, разветвленные и сетчатые (или трехмерные) высокомолекулярные вещества.

Полимеры способны набухать, поглощая значительные количества низкомолекулярных жидкостей (растворителей). При этом образец высокомолекулярного вещества увеличивается в объеме и массе. Набухание может быть неограниченным и ограниченным.

Неограниченное набухание заканчивается растворением полимера в жидкости. При ограниченном набухании полимер в раствор не переходит. Он образует эластичный студень, сколько бы его ни выдерживали в растворителе. Ограниченно набухают полимеры (хотя и не только они!), имеющие химические связи – мостики – между макромолекулами. Примером этих полимеров могут служить каучук и резина. Резина очень похожа на каучук, только в резине имеются сульфидные мостики между макромолекулами.

Для характеристики набухания служит величина, называемая степенью набухания. Она определяется как количество жидкости (в г), поглощенное одним граммом или ста граммами полимера:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100,$$

где масса с индексом 0 означает массу образца высокомолекулярного вещества до набухания, а масса без индекса означает массу образца вещества при набухании.

Набухание – явление избирательное. Высокомолекулярное вещество набухает не в любом растворителе, а лишь в близком к нему по химическому строению

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является оценка характера и степени набухания резины в воде, ацетоне и толуоле.

Материалы и оборудование. 3 пробирки, закрывающиеся стеклянными пробками, вода, ацетон и толуол, три проволоочки с образцами ниппельной резины длиной по 5–6 см, деревянная линейка.

Выполнение работы. С помощью линейки измеряют длины трех отрезков резиновых трубочек, надетых на проволоочки. После этого образцы резины погружают соответственно в воду, ацетон и толуол. Отмечают время начала опыта. В моменты времени, указанные в

таблице 1, образцы вынимают, измеряют длины трубочек и снова погружают в растворители. Данные записывают в таблицу 1.

По окончании опытов проволочки с образцами резины вынимают из пробирок и закрывают пробирки пробками.

Обработка результатов. Удлинение (в %) рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{L-L_0}{L_0} 100,$$

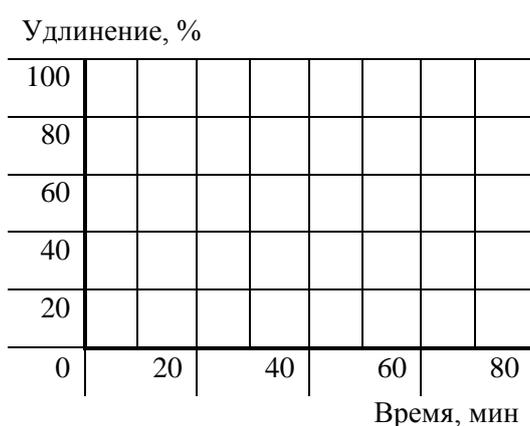
где длина с индексом 0 отвечает длине образца в начале опыта, а длина без индекса отвечает длине в данный момент опыта.

По данным таблицы 1 строят один график с тремя кривыми – зависимость относительного удлинения образцов резины от времени для трех растворителей.

Таблица 1

Результаты измерений

Время, мин	Вода		Ацетон		Толуол	
	Длина	Удл. %	Длина	Удл. %	Длина	Удл. %
0						
5						
10						
15						
20						
40						
60						
80						



Вопросы:

1. Какие вещества называют высокомолекулярными?
2. Классификация высокомолекулярных веществ по составу цепи и ее форме.
3. Набухание, его виды и избирательность.

Часть 2. Механические свойства полимеров

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Механическая деформация изменяет конфигурацию макромолекул полимера и вызывает их сложную перегруппировку. Перегруппировка происходит не мгновенно, а в течение определенного времени. Время зависит от величины молекулярной массы и строения макромолекул. Оно тем больше, чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия и чем меньше энергия теплового движения. В результате перегруппировки система переходит в состояние нового равновесия. Установления равновесия в системе, выведенной из этого состояния внешними силами, называется *релаксацией*.

Для полимеров характерны следующие виды релаксации: *релаксация напряжения* – постепенное уменьшение напряжения в нем при постоянной величине деформации, *ползучесть* – постепенное развитие деформации при постоянной нагрузке, *упругое последствие* – постепенное уменьшение деформации после снятия нагрузки, *механический гистерозис* – раздвоение кривых, *деформация* – нагрузка при прямом и обратном ходе процесса. Наличие гистерозиса обусловлено тем, что в процессе деформации полимеров, совершаемой с конечной скоростью, равновесие не успевает устанавливаться и величина деформации отстает по времени от изменения напряжения. При гистерозисе кривая зависимости деформации от напряжения представляет собой петлю. Площадь, ограниченная петлей, определяет работу, затраченную на преодоление *внутреннего трения* за один цикл. Для идеально упругого тела, которым не являются полимеры, обе ветви *гистерозисной петли* сливаются в одну линию.

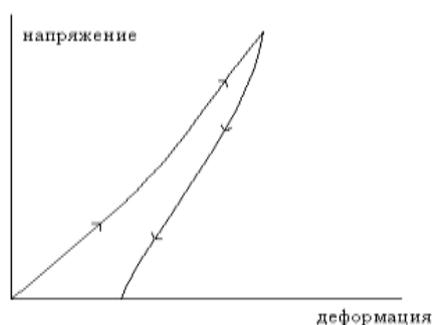


Рис. 2. Петля гистерезиса

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является изучение механических свойств полимеров.

Материалы и оборудование. Установка для исследования механических свойств нитей (рис. 3), капроновая нить (леска) толщиной 0.15 – 0.25 мм, набор разновесов до 1 кг, секундомер.

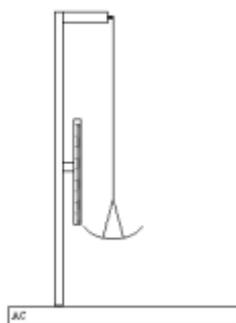


Рис. 3. Установка для исследования механических свойств нитей

Выполнение работы.

1. Определение ползучести и упругого последействия.

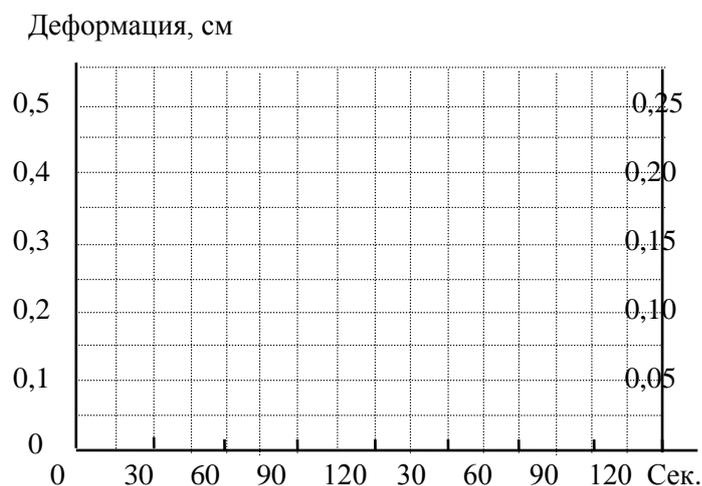
Схема прибора показана на рисунке 3. Определяют положение нижней части нити и подводят к нему измерительную линейку нулевым делением. Затем ставят на чашку весов гирьку массой 200 г и через 5 с. отмечают удлинение нити. Следующие замеры делают в моменты времени, указанные в таблице 2. По окончании последнего замера снимают гирьку и через 5, 15 и так далее секунд наблюдают за сокращением нити. Результаты записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Результаты измерений

Время, с	Деформация, см	
	при нагрузке	при разгрузке
0		
5		
15		
30		
60		
120		

Обработка результатов. По данным таблицы строят график зависимости деформации от времени в масштабе: деформация (по вертикали) 0.1 см – 2 клетки, время (по горизонтали) 15 сек – 1 клетка. К графику нагрузки пристраивают график разгрузки. На графике отмечают участки ползучести и упругого последействия.



2. Механический гистерозис

Определение проводят после «отдыха» нити от предыдущего опыта не менее 20–30 минут!

Устанавливают измерительную линейку против нижнего конца нити (величина нагрузки равна нулю и удлинение равно нулю). Затем на чашку ставят гирьку массой 20 г и через минуту отмечают положение нижней части нити – величину деформации. Быстро убирают гирьку массой 20 г и ставят гирьку массой 100 г. Через минуту отмечают деформацию. Затем таким же быстрым образом увеличивают нагрузку до 300 г, до 500 г и до 700 г, каждый раз записывая деформацию через минуты после смены нагрузки. После фиксирования деформации с нагрузкой в 700 г начинают с таким же минутным темпом уменьшать нагрузку до 500 г, 300 г, 100 г, 20 г, 0 г, каждый раз фиксируя величину деформации. Результаты заносят в таблицу 3.

Таблица 3

Результаты измерений

Величина нагрузки, г	Деформация	
	нагрузка	разгрузка
0		
20		
100		
300		
500		
700		

Обработка результатов. По данным таблицы строят график зависимости нагрузки от деформации. Вертикальная ось – нагрузка, горизонтальная – деформация.

Работу сил трения за цикл находят определением числа клеток, заключенных в петле, и умножением этой величины на $1,25 \cdot 10^{-3}$ Дж/клетка, если график был построен в следующем масштабе: 100 г нагрузки – 2 клетки, 1 см деформации – 4 клетки.

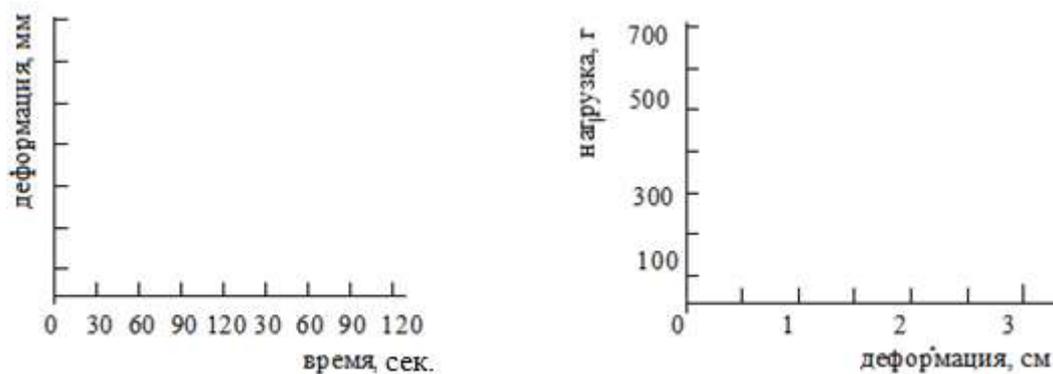


Рис. 4. Графики деформации

Вопросы:

1. Особенности молекулярных перегруппировок в полимерах и установления в них механического равновесия. Что такое релаксация?
2. Что такое релаксация напряжения, ползучесть и упругое последствие?
3. Как вы понимаете механический гистерозис и чему равна работа при механическом гистерозисе?

Лабораторная работа 22

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ПО ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ СВЕТА

Часть 1. Определение размеров коллоидной частицы серы

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Зависимость коэффициента экстинкции τ от длины волны света λ может быть представлена эмпирическим уравнением:

$$\tau = b\lambda^{-k}.$$

где b – коэффициент, не зависящий от размера частиц, их формы и длины волны падающего света; k – коэффициент, зависящий от размера и формы частиц и не зависящий от длины волны света.

Из уравнения следует:

$$k = \frac{-\Delta \lg \tau}{\Delta \lg \lambda}.$$

Величина k изменяется в пределах от 2 до 4 и достаточно точно определяет размер частиц. Согласно зависимости $\tau = f(k)$ можно рассчитать величину τ , зная k . Такие расчёты были проведены. Имеются таблицы, дающие возможность определить радиус частицы по экспериментально найденному значению k (таблицы приведены ниже). В качестве величины, определяющей размер частиц в таблицах, дана величина Z ($Z = 8\pi r/\lambda$). Коэффициент k находится экспериментально на основании измерения τ при нескольких значениях λ . Из таблицы по полученному значению k определяется Z . Затем по формуле по найденному значению Z рассчитывается r . При расчете следует брать среднее значение длин волн, использованных в эксперименте при нахождении k .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является колориметрическое определение размеров коллоидных частиц.

Материалы и оборудование. Цифровой датчик (фотоколориметрический) в комплекте с ноутбуком, возможно использование смартфонов с программами Color Grab, Color Assyst, Color Helper и т.п., сера, раствор серной кислоты, раствор тиосульфата натрия, цилиндр 10–25 мл, стакан объемом 25–50 мл.

Выполнение работы. Приготавливают золь серы при смешивании равных объемов (по 5 мл) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия, подлежащий исследованию. На колориметре (используя цифровой датчик) определяют значение оптической плотности с красным и синим светофильтрами, при этом используют кюветы длиной 3–5 см.

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора через 20 сек. после сливания растворов. Измерения проводят три раза с интервалом 20 сек., значения записывают в таблицу 1 и определяют среднее значение D для каждого измерения.

Обработка результатов. Рассчитывают величины τ по формуле:

$$\tau = 2,303 \lg(I_0/I)/x \text{ или } \tau = \frac{2,303 \lg \frac{I_0}{I}}{x}, \quad \tau = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{x}, \quad \tau = \frac{\ln I_0 - \ln I}{x}.$$

Далее по формуле определяют k , а по таблице находят соответствующее полученной величине k значение Z .

По формуле ($Z = 8\pi r/\lambda$) на основании найденного Z вычисляют r .

Результаты записывают таблицу 1.

Таблица 1

Результаты измерений

№ изм	λ , см	$\lambda_{\text{ср}}$, см	D	$\tau_{\text{ср}} - 1$	$\Delta \lg \tau$	$\Delta \lg \lambda$	k	Z	r, см
1									
2									
3									

Таблица 2

Таблица значений функций k и Z

k	z	k	z
-	1,00	3,121	4,50
-	1,20	2,960	5,00
-	1,40	2,807	5,50
-	1,60	2,659	6,00
-	1,80	-	6,10
3,812	2,00	-	6,20
-	2,20	-	6,30
-	2,40	-	6,40
3,686	2,50	2,533	6,50
-	2,60	2,457	7,00
-	2,80	2,378	8,00
3,573	3,00	2,329	10,00
-	3,10	-	11,0
-	3,14	-	12,0
-	3,20	-	13,0
-	3,30	-	14,0
-	3,40	-	15,0
3,436	3,50	-	16,0
-	3,60	-	17,0
-	3,70	--	18,0
-	3,80	-	19,0
-	3,90	-	20,0
3,284	4,00	-	-

Часть 2. Определение размеров частиц дисперсных систем турбидиметрическим методом

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц сферической формы, если их радиус r не превышает $1/20$ длины λ волны падающего света. При $\theta = 90^\circ$ согласно уравнению радиус таких частиц равен:

$$\left\{ \frac{3\tau\lambda^4}{4\pi cF} \right\}^{1/3}.$$

Необходимым условием использования уравнений является отсутствие поглощения света, а также вторичного светорассеяния. Поэтому уравнение Рэлея применимо только для так называемых «белых золь», т.е. не поглощающих свет дисперсных систем при очень малых концентрациях дисперсной фазы. С увеличением размеров частиц закон Рэлея перестает соблюдаться и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны в степени меньшей, чем четвертая. В этом случае пользуются либо уравнениями, вытекающими из общей теории светорассеяния, либо эмпирическими соотношениями. В частности, если размер (диаметр) частиц составляет от $1/10$ до $1/3$ длины световой волны и показатели преломления частиц и среды не сильно различаются, для описания светорассеяния в системе можно воспользоваться следующими эмпирическими уравнениями, предложенными Геллером:

$$D = k\lambda^{-n}; \quad \tau = k' \lambda^{-n},$$

где k и k' – константы, не зависящие от длины волны.

Зависимости $\lg D$ (или $\lg \tau$) от $\lg \lambda$ в соответствии с уравнениями представляют собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени n с минусом. Значение показателя степени n в этих уравнениях зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda}.$$

С увеличением Z значение n уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях Z соблюдается уравнение Рэлея и $n = 4$. Значения n для Z от 2 до 8 приведены в таблице 3.

Показатель степени n в уравнении находят на основе турбидиметрических данных. Для этого экспериментально измеряют оптическую плотность системы при различных длинах волн (в достаточно узком интервале λ) и строят график в координатах $\lg D - \lg \lambda$. Показатель n определяют по тангенсу угла наклона полученной прямой. По значению n находят соответствующее значение параметра Z , а затем по формуле рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы.

Этот метод, как и уравнение Рэлея, применим только для «белых» золь, т.е. для неокрашенных дисперсных систем (метод базируется только на светорассеянии).

Таблица 3

Показатель степени n в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

n	Z	n	Z	n	Z
3,812	2,0	3,121	4,5	2,457	7,0
3,686	2,5	3,060	5,0	2,379	7,5
3,573	3,0	2,807	5,5	2,329	8
3,436	3,5	2,657	6,0		
3,284	4,0	2,533	6,5		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – экспериментальное определение размеров частиц высокодисперсных систем.

Материалы и оборудование. Фотоколориметр КФК-3, Возможно использование смартфонов с программами Color Grab, Color Assyst, Color Helper и т. п., сера, раствор серной кислоты, раствор тиосульфата натрия, цилиндр 10–25 мл, стакан объемом 25–50 мл.

Выполнение работы. Получают в пробирке золь серы при смешивании равных объемов (по 5 мл) растворов серной кислоты и тиосульфата натрия, подлежащий исследованию.

Оптическую плотность золя определяют с помощью прибора КФК-3 при длине волны 440 нм и 625 нм, при этом используют кюветы длиной 3–5 см.

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора через 20 с. после сливания растворов. Измерения проводят три раза с интервалом 20 с., значения записывают в таблицу 4 и определяют среднее значение D для каждого измерения. Учитывают, что показатель преломления воды 1,333.

Обработка результатов. По формуле рассчитывают мутность τ . Полученные значения записывают в таблицу 4.

Таблица 4

Результаты измерений

№ изм	светофильтр	λ , нм	$\lg \lambda$	D	D_{cp}	$\lg D_{cp}$	n	Z	r , см
1									
2									
3									

Вопросы:

1. Сформулировать понятия денситотетрия и турбодиметрия. В чем сходство и различие?
2. Записать формулы мицеллы серы, полученной в данном опыте.
3. Записать формулы стериических множителей для сферических и палочковидных молекул.

Лабораторная работа 23

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ И СИЛИКАГЕЛЕ

Часть 1. Адсорбция уксусной кислоты углём

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – изучение адсорбции кислотных агентов активированным углем.

Материалы и оборудование. Весы, шпатель, мерные колбы объемом 200 мл 6 шт., пробки для мерных колб 6 шт., конические колбы 6 шт., пробки для колб 6 шт., маркер по стеклу, фильтры бумажные (белая лента), воронки конические 6 шт., комплект для титрования (бюретка 25 мл, штатив с лапкой, зажим Мора), мерная пипетка градуированная на 10 мл., раствор уксусной кислоты 0,4 Н, раствор гидроксида натрия 0,1 М, дистиллированная вода, активированный уголь.

Выполнение работы. В шести мерных колбах (объем 200 мл) приготовить разбавлением из 0,4 М раствора шесть образцов раствора уксусной кислоты, при этом приблизительная концентрация каждого образца в колбочках должна быть такой, как это указано в таблице 1. Нумеруют колбы, подписывая их маркером.

Из мерных колб перенести объемы растворов в конические (пронумерованные) колбы в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Объем 0,4 М раствора уксусной кислоты

№ колбы	1	2	3	4	5	6
Объем раствора, мл	150	150	150	125	110	105
Нормальность кислоты C_0 , моль/л	0,012	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4

Чтобы определить точную концентрацию кислоты в каждой колбе, отбирают мерной пипеткой из колбочек № 1, 2 и 3 по 50 мл раствора, из колбочки № 4 25 мл, из колбочки № 5 10 мл и из колбочки № 6 5 мл раствора кислоты и титруют эти количества 0,1 М раствором гидроксида натрия.

После этого в каждую колбочку вносят по 3 г активированного угля и, закрыв чистой пробкой, энергично взбалтывают. Колбы оставляют на 1 час, периодически взбалтывая для установления адсорбционного равновесия. Спустя 1 час раствор отфильтровывают, отдельно из каждой колбочки. Первые порции фильтратов отбрасывают; из каждой колбочки отбирают пипеткой такие же количества фильтрата, как и при предыдущем титровании. Определяют в них содержание уксусной кислоты (C_1) путем титрования 0,1 М раствором гидроксида натрия; результаты записывают в таблицу 2.

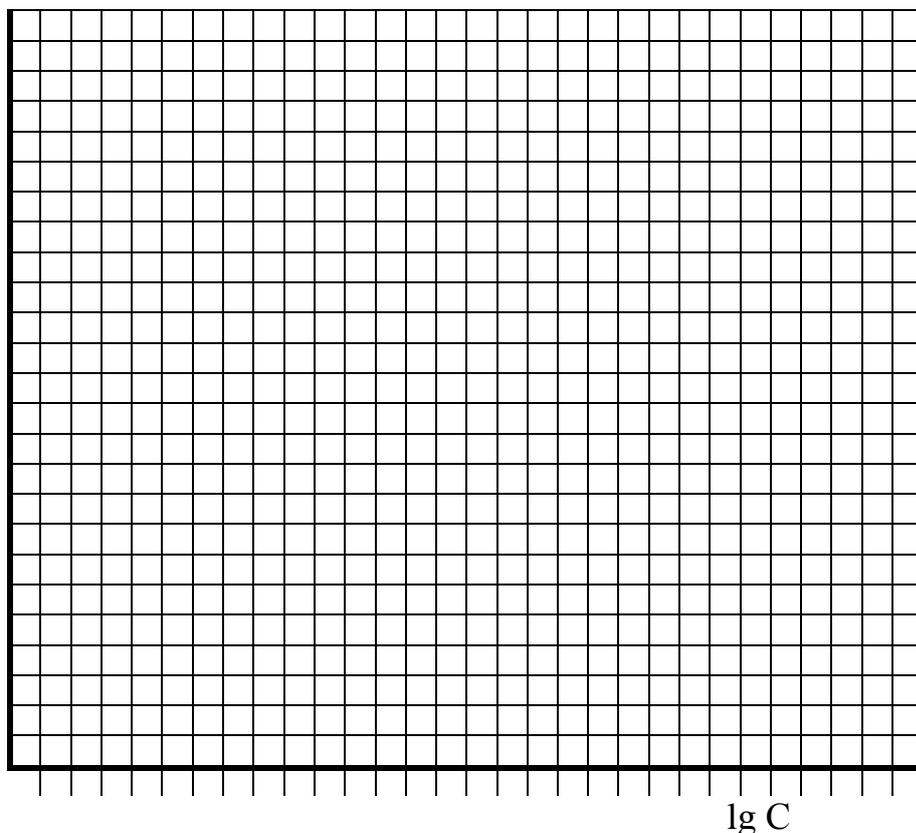
Результаты измерений

№ колбы	C_0	C_1	x	$\lg C$	$\lg x$
1					
2					
3					
4					
5					
6					

Здесь C_0 – начальная концентрация уксусной кислоты; C_1 – равновесная концентрация; x – количество кислоты, адсорбированной навеской угля.

Обработка результатов. Чтобы проверить, насколько хорошо полученные данные укладываются в эмпирическое уравнение ($C_2 = \beta C^{1/n}$), строят график, откладывая на оси абсцисс $\lg C$, а на оси ординат $\lg x$. На графике должна получиться прямая.

$\lg x$



Определяют значение постоянных, входящих в уравнение.

Способ нахождения этих постоянных основан на построении прямой, выражаемой уравнением:

$$\lg C_2 = 1/n \lg C_1 + \lg B,$$

которое получается при логарифмировании. Тангенс угла, образуемого этой прямой с осью абсцисс, равен $1/n$, отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат, равен B .

Вопросы:

1. Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?
2. Напишите фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и дайте определение избыточной адсорбции. Каково соотношение между избыточной и абсолютной адсорбцией?
3. Дайте определения мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции, приведите уравнения.

Часть 2. Исследование адсорбции неэлектролитов из бинарных растворов на твердых поверхностях

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – определение гиббсовской (избыточной) адсорбции на твердом адсорбенте из бинарных растворов; расчет гиббсовской адсорбции компонентов раствора по изменению состава раствора при адсорбции; построение изотерм избыточных величин адсорбции и их анализ.

Материалы и оборудование. Рефрактометр, весы, шпатель, конические колбы (с притертыми пробками) объемом 100 мл – 10 шт., мерные колбы объемом 25 мл – 10 шт., воронки для мерных колб, пробки для мерных колб – 10 шт., маркер по стеклу, мерная пипетка на 25 мл, мерная пипетка на 10 мл, груша резиновая, дистиллированная вода, активированный уголь.

Выполнение работы. В мерных колбах объемом 25 мл готовят 10 образцов растворов двух жидкостей, изменяя соотношение компонентов от чистой жидкости 1 до чистой жидкости 2.

Из приготовленных растворов отбирают пипеткой по 25 мл, переносят в конические колбы и прибавляют в каждую колбу определенную навеску сорбента – 3 г активного угля на 25 мл раствора. Колбы закрывают притертыми пробками и оставляют на 1 час, периодически взбалтывая для установления адсорбционного равновесия.

Обработка результатов. В исходных растворах и в растворах после адсорбции определяют показатели преломления n_0^d и n_1^d .

Порядок расчета величины гиббсовской адсорбции компонента 2 следующий. Рассчитывают число молей каждого компонента n_{01} и n_{02} в исходной смеси, общее число молей обоих компонентов и мольные доли каждого компонента в исходной смеси до адсорбции X_{01} , X_{02} :

$$\begin{aligned} n_{01} &= V_1 \rho_1 / M_1; & n_{02} &= V_2 \rho_2 / M_2; & n_{01} + n_{02} &= n_0; \\ X_{01} &= n_{01} / n_{01} + n_{02}; & X_{02} &= n_{02} / n_{01} + n_{02}; & X_2 &= 1 - X_1. \end{aligned}$$

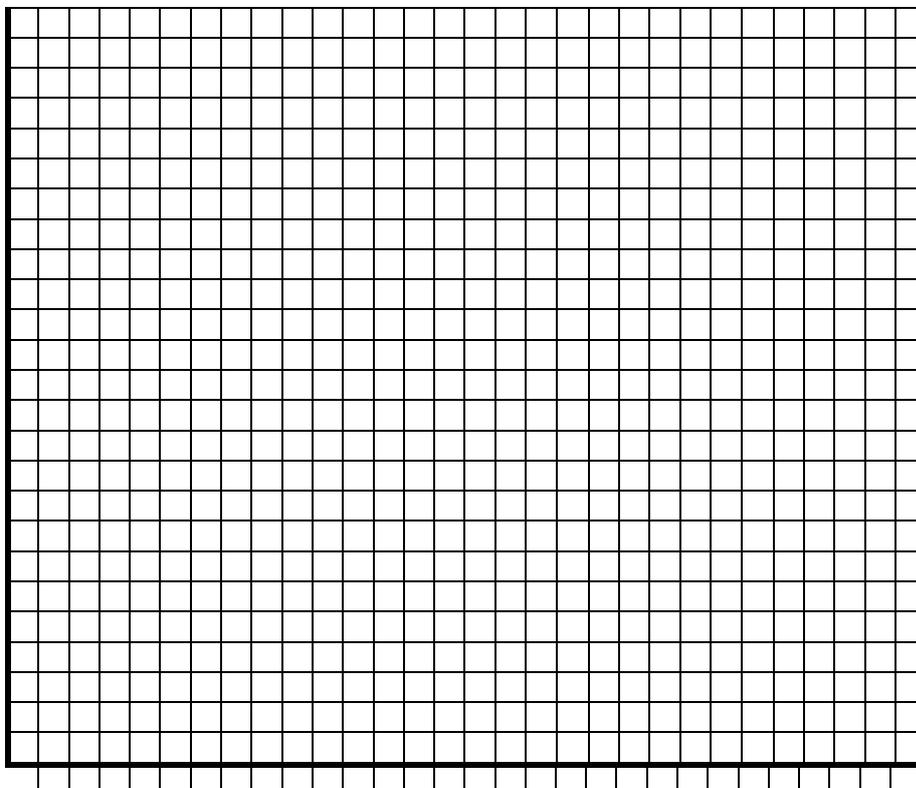
Записывают экспериментальные данные в таблицу 3.

Таблица 3

Результаты измерений

№ кол- бы	V_1 мл	V_2 мл	n_0^d	n_1^d	n_{O1}	n_{O2}	n_0	x_{O1}	x_{O2}	x_2	$\Delta x_2 =$ $x_{O2} - x_2$	$\Gamma_2 =$ $\Delta x_2 n_0 / m$ моль/г
1												
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												

По полученным данным строят калибровочный график показателя преломления и бинарного раствора от его состава (мольной доли компонента 2).



Из калибровочного графика определяют состав раствора после адсорбции, т. е. мольные доли x_1 и x_2 компонентов ($x_1 + x_2 = 1$). Рассчитывают разность между мольными долями каждого компонента до адсорбции и после адсорбции:

$$\Delta x_1 = x_{01} - x_1, \quad \Delta x_2 = x_{02} - x_2.$$

Знак при значении Δx указывает на отрицательную или положительную величину гиббсовской адсорбции.

По формуле рассчитывают гиббсовскую адсорбцию и строят изотермы состава раствора при адсорбции в координатах $\Gamma_2 = f(x_2)$ или $\Gamma_1 = f(x_1)$. Анализируют полученные данные. Расчетные данные также записывают в таблицу 3.

Вопросы:

1. Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?
2. Напишите фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса и дайте определение избыточной адсорбции. Каково соотношение между избыточной и абсолютной адсорбцией.
3. Дайте определения мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции, приведите уравнения.

Лабораторная работа 24

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ионный обмен представляет собой обратимое стехиометрическое замещение подвижного иона, связанного с ионогенной группой ионита, на другой одноименно заряженный ион, находящийся в растворе. Количественной характеристикой ионита является полная обменная ёмкость (ПОЕ). Определение ПОЕ можно осуществить статическим или динамическим методом, основанном обычно на реакциях, протекающих в водных растворах. При статическом методе смолу, например катионит в H^+ форме титруют раствором щелочи. При динамическом методе ПОЕ определяется с помощью хроматографических колонок. Через колонку, заполненную ионообменной смолой, пропускают раствор электролита и регистрируют зависимость концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе (элюате) от объема прошедшего раствора (выходная кривая).

Часть 1. Определение ПОЕ смолы КУ-2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы – определение полной обменной емкости катионита и константы ионного обмена; разделение смеси катионов на ионообменной хроматографической колонке.

Материалы и оборудование. Хроматографическая колонка, заполненная 5 г смолы КУ-2; универсальная индикаторная бумага; стеклянные палочки; градуированные пробирки; мерный цилиндр емкостью 100 мл; стакан емкостью 50 мл; бюретка с краном 50 мл; 3 М раствор HCl ; 1,5 М раствор $NaCl$; 0,2 М раствор KOH ; дистиллированная вода; фенолфталеин спиртовой р-р.

Выполнение работы. Предварительно переводят ионогенные группы катионита в H^+ форму, пропуская через колонку 40 мл 3 М раствора HCl . Для этого 20 мл соляной кислоты наливают в колонку, через несколько секунд открывают кран колонки и устанавливают необходимую скорость вытекания раствора (1 капля в 1 сек.), собирая элюент в колбу. Затем наливают новую порцию кислоты (20 мл), устанавливая ту же оптимальную скорость элюирования. Раствор из колонки собирают в колбу.

Затем смолу промывают водой до тех пор, пока рН в вытекающем растворе не будет иметь значение 3,5–4,0. Для этого потребуется около 50 мл воды. Рекомендуется измерять рН после того, как из колонки выйдет 25–30 мл раствора жидкости для промывания, которую собирают в колбу. Отбирают аликвотные части по 5 мл в пробирки и анализируют их рН с помощью полосок универсальной индикаторной бумаги.

Через подготовленную таким образом колонку пропускают 40 мл 1,5 М раствора $NaCl$. Элюат собирают порциями по 3–4 мл в градуированные пробирки. В каждой пробирке определяют точный объем пробы и измеряют рН (с помощью полосок универсальной индикаторной бумаги). Процесс вытеснения ионов H^+ из катионита проводят до тех пор, пока рН элюата не будет иметь значение 2,7–3,0. При необходимости промывают колонку дополнительным количеством 1,5 М раствора $NaCl$.

Обработка результатов. Полученные результаты записывают в таблицу 1 и строят выходную кривую, т.е. зависимость рН от объема вышедшего элюата (суммарный объем проб).

Таблица 1

Данные по ПОЕ смолы КУ-2

Номер пробы	Объем пробы, мл	рН пробы	Суммарный объем элюата V, мл

Все растворы, содержащие вытесненную из смолы кислоту (остатки элюата в пробирках, вода после ополаскивания пробирок), объединяют, сливают в мерный цилиндр и измеряют объем (V общ.) Из полученного раствора отбирают пипеткой аликвотную часть объемом 10 мл и титрованием 0,2 М раствором КОН в присутствии фенолфталеина определяют концентрацию кислоты в объединенном растворе. Полную обменную емкость катионита (КУ-2) рассчитывают по формуле:

$$ПОЭ = V_{общ} \cdot C / m ,$$

где V_{общ} – суммарный объем раствора, содержащий вытесненную из смолы кислоту; С – концентрация кислоты; m – масса ионообменной смолы в колонке.

Часть 2. Хроматографическое разделение смеси ионов

Cu²⁺ и Co²⁺ с помощью ионообменных смол

Материалы и оборудование. КФК-3 с набором кювет; возможно использование индивидуальных смартфонов с программами Color Grab, Color Assyst, Color Helper и т.п.; хроматографическая колонка с ионообменной смолой КУ-2; штатив с лапкой для крепления колонки; градуированные пробирки 10 мл (10 шт.) в штативе; пробирки (10 шт.) в штативе; цилиндр 50 мл; стакан емкостью 50 мл; весы торсионные; шпатель; вода дистиллированная; соль кобальта (II) CoSO₄·7H₂O и соль меди (II) CuSO₄·5H₂O; исследуемый раствор соли кобальта (II) и соли меди (II); 3 М раствор HCl; 1,5 М раствор KCl; раствор 0,15 моль/л однозамещенного цитрата натрия; раствор 0,15 моль/л двузамещенного цитрата натрия.

Выполнение работы. Построение калибровочного графика.

Рассчитайте массы навески солей, учитывая формулу кристаллогидрата. Используя твердую соль и воду, приготовьте в мерных пробирках на 10 мл раствор для фотометрирования с массовой долей растворенного вещества 0,5%, 1%, 2%, 3% для каждой соли. Постройте калибровочную кривую для каждой соли.

Катионит предварительно переводят в K^+ форму. Для этого через колонку со скоростью 2 капли в 1 сек. пропускают последовательно растворы: 20 мл 3 М HCl, 40 мл 1,5 М KCl, 20 мл дистиллированной воды.

Затем около 4 мл разделяемой смеси ионов меди и кобальта пропускают через смолу. После этого колонку промывают небольшим количеством (10–15 мл) дистиллированной воды.

В бюретку наливают раствор десорбента (смесь растворов: 10 мл 0,15 моль/л однозамещенного цитрата натрия и 10 мл 0,15 моль/л двузамещенного цитрата натрия), открывают кран колонки и собирают элюат в пробирки по 4,0–4,5 мл. Скорость элюирования должна соответствовать 1 капле в 1 с. Периодически добавляют в бюретку раствор десорбента и проводят элюирование до полного выхода кобальта из колонки, о чем свидетельствует исчезновение оранжевой окраски элюата. С помощью КФК-3 измеряют оптическую плотность D каждой порции элюата со светофильтром 620 нм (для определения содержания меди) и затем со светофильтром 480 нм (для определения содержания кобальта). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Обработка результатов. По калибровочным графикам, построенным с применением стандартных растворов солей меди и кобальта, находят концентрации Cu^{2+} и Co^{2+} в каждой пробе. Полученные результаты записывают в таблицу 2 и строят выходную кривую хроматографического разделения Cu^{2+} и Co^{2+} .

Таблица 2

Экспериментальные данные по хроматографическому разделению ионов Cu^{2+} и Co^{2+}

Номер пробы	Объем пробы, мл	$D(Cu^{2+})$ при 620 нм	$[Cu^{2+}]$, г/л	$D(Co^{2+})$ при 480 нм	$[Co^{2+}]$, г/л	Объем элюата, мл

Вопросы:

1. Для решения каких задач применяется метод ионообменной хроматографии?
2. На каких принципах основано хроматографическое разделение отдельных ионов?
3. Какие ионообменные смолы используют для разделения анионов?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Березовчук А.В. Физическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.В. Березовчук. – Электрон. текстовые данные. – Саратов: Научная книга, 2012. – 159 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/8191.html>
2. Григорьева Л.С. Физическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / Л.С. Григорьева, О.Н. Трифонова. – Электрон. текстовые данные. – М.: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2014. – 149 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/26215.html>
3. Дерябин В.А. Физическая химия дисперсных систем [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.А. Дерябин, Е.П. Фарафонтова. – Электрон. текстовые данные. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2015. – 88 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66609.html>
4. Макаров А.Г. Теоретические и практические основы физической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.Г. Макаров, М.О. Сагида, Д.А. Раздобреев. – Электрон. текстовые данные. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2015. – 172 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/52335.html>
5. Мусабеков К.М. Лабораторные работы по коллоидной химии [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / К.М. Мусабеков [и др.]. – Электрон. текстовые данные. – Алматы: Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 2013. – 130 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/70385.html>
6. Романенко Е.С. Физическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е.С. Романенко, Н.Н. Францева. – Электрон. текстовые данные. – Ставрополь: Ставропольский государственный аграрный университет, Параграф, 2012. – 88 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/47378.html>
7. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии [Текст]: учеб. пособие для студ. высших учеб. заведений / Б.Д. Сумм. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 240 с.

Дополнительная литература

8. Барковский Е.В. Основы биофизической и коллоидной химии [Текст]: учеб. пособие / Е.В. Барковский [и др.]. – Минск: Высшая шк., 2009. – 413 с.
9. Горшков В.И. Основы физической химии [Текст]: учеб. для вузов / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.

10. Дерябин В.А. Физическая химия дисперсных систем [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В.А. Дерябин, Е.П.Фарафонов. – Екатеринбург: Изд-во. Урал. ун-та, 2015. – 88 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/26569.html>
11. Еремин В.В. Основы физической химии [Текст]: учеб. пособие в 2 ч. / В.В. Еремин [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 583 с.
12. Жмурко Г.П. Общая химия [Текст] / Г.П. Жмурко. – М.: Академия, 2011. – 512 с.
13. Кузьменко Н.Е. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы [Электронный ресурс]: учебное пособие / Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков. – Электрон. текстовые данные. – М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2015. – 472 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/54673.html>
14. Михаленко И.И. Практические работы по физической химии. Часть 1 [Электронный ресурс] / И.И. Михаленко, В.К. Лауринвичюте, В.Ю. Котов. – Электрон. текстовые данные. – М.: Московский городской педагогический университет, 2011. – 48 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/26567.html>
15. Михаленко И.И. Практические работы по физической химии. Часть 2 [Электронный ресурс] / И.И. Михаленко. – Электрон. текстовые данные. – М.: Московский городской педагогический университет, 2013. – 52 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/26568.html>
16. Оразымбетова А.Б. Коллоидно-химические основы нанотехнологии [Электронный ресурс]: учеб. пособие / А.Б. Оразымбетова, К.Б. Мусабеков. – Электрон. текстовые данные. – Алматы: Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 2014. – 112 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/58674.html>
17. Павлов НН. Общая и неорганическая химия [Текст] / Н.Н. Павлов. – С.-Пб.: Лань, 2011. – 496 с.
18. Попков В.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов [Текст]: учебник для бакалавриатов / В.А. Попков [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Издательство Юрайт, 2011. – 560 с. – Серия: Бакалавр.
19. Расчет термодинамических функций и равновесного состава системы [Электронный ресурс]: методические указания к заданию по дисциплине «Физическая химия» – Электрон. текстовые данные. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2012. – 37 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/17699.html>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бахчисарайцян Н.Г. Практикум по прикладной электрохимии [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н.Г. Бахчисарайцян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат и др.; под ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
2. Вайтулевич Е.А. Лабораторный практикум по физической химии [Текст] / Е.А. Вайтулевич, И.А. Курзина, Г.В. Лямина, О.В. Водянкина // под ред. И.А. Курзиной. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2008. – 72 с.
3. Глаголева М.А. Физическая химия. Лабораторный практикум [Текст] / М.А. Глаголева, М.Ф. Звончевская, В.И. Петров // под ред. В.В. Сергиевского. – М.: МИФИ, 2008. – 208 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии [Текст] / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
5. Ляндзберг Р.А. Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии [Текст] / Р.А. Ляндзберг. – Петропавловск-Камчатский: КамчатГТУ, 2004. – 73 с.
6. Практикум по коллоидной химии [Текст]: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2005. – 256 с.
7. Практикум по физической химии [Текст] / под ред. В.В. Будагова, Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986.
8. Практикум по физической химии [Текст]: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб.: Лань, 2004. – 256 с.
9. Прикладная электрохимия [Текст]: учеб. для вузов / под ред. А.П. Томилова. – М.: Химия, 1984. – 520 с.
10. Равновесные электрохимические процессы в гальванических элементах [Текст]: лабораторные работы по физ. химии / сост. В.Н. Балицкий. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2001. – 31 с.
11. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство [Текст]: учеб. пособие для вузов / под ред. акад. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии [Текст] / под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.
13. Garland Carl W Experiments in physical chemistry [Text] / Carl W. Garland, Joseph W. Nibler, David P. Shoemaker. – Published by McGraw-Hill, New York, NY 10020. – Copyright, 2009.
14. Malati M.A. Experimental Inorganic. Physical Chemistry [Text] / M.A. Malati. – Woodhead Publishing Limited, 2010.
15. Ender Volker Praktikum Physikalische Chemie [Text] / Volker Ender, – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	3
ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	6
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	8
<i>ЛР 1.</i> Определение тепловой постоянной калориметра	8
<i>ЛР 2.</i> Калориметрическое определение теплоты растворения соли	12
<i>ЛР 3.</i> Калориметрическое определение теплот нейтрализации кислот	16
<i>ЛР 4.</i> Определение энтропии плавления органического вещества	19
<i>ЛР 5.</i> Термический анализ системы нафталин-бензотриазол	22
<i>ЛР 6.</i> Кондуктометрическая оценка степени и константы диссоциации слабого электролита	25
<i>ЛР 7.</i> Волюмометрическое исследование кинетики разложения пероксида водорода	28
<i>ЛР 8.</i> Поляриметрическое исследование кинетики гидролиза сахарозы	31
<i>ЛР 9.</i> Термогравиметрическое изучение кинетики дегидратации медного купороса	34
<i>ЛР 10.</i> Определение константы скорости для реакции мурексида и иона гидроксония	38
<i>ЛР 11.</i> Измерение ЭДС медно-цинкового гальванического элемента и поляризации в нем	42
<i>ЛР 12.</i> Экспериментальное исследование напряжения разложения водных растворов соляной и серной кислот	46
<i>ЛР 13.</i> Кондуктометрическое титрование растворов сильных и слабых кислот	50
<i>ЛР 14.</i> Определение поверхностного натяжения растворов бутилового спирта методом счета капель	53
<i>ЛР 15.</i> Сравнительная поверхностная активность спиртов	57
<i>ЛР 16.</i> Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца	60
<i>ЛР 17.</i> Получение водонепроницаемой ткани	63

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ	65
<i>ЛР 18.</i> Оптические свойства коллоидов	65
<i>ЛР 19.</i> Получение и агрегативные свойства коллоидов	68
<i>ЛР 20.</i> Изоэлектрическая точка желатина	71
<i>ЛР 21.</i> Набухание резины и механические свойства ВМВ	75
<i>ЛР 22.</i> Определение размеров коллоидных частиц по зависимости коэффициента экстинкции от длины волны света	81
<i>ЛР 23.</i> Экспериментальное определение адсорбции органических кислот на активированном угле и силикагеле	85
<i>ЛР 24.</i> Хроматографическое разделение смеси ионов с помощью ионообменных смол	90
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	93
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	95

Учебное издание

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

Составители

**Меньшиков Владимир Владимирович
Бобыренко Юрий Яковлевич**

Работа рекомендована РИСом университета.

Протокол № 18, 2019 г.

Издательство ЮУрГГПУ

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Редактор Л.Н. Корнилова

Компьютерная верстка О.М. Нежиренко

Бумага типографская

Объем 3,7 уч.-изд. л. (11,4 п. л.)

Формат 60x84/8

Подписано в печать 15.04.2019

Тираж 100 экз.

Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета

в типографии ЮУрГГПУ

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69