

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. А. Слежкин

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ
для студентов бакалавриата по направлению подготовки
19.03.03 Продукты питания животного происхождения

Калининград
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»
2022

УДК 577.1 (076)

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент, зам. директора института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «КГТУ» по основной образовательной деятельности, доцент кафедры технологии продуктов питания

М. Н. Альшевская,

кандидат химических наук, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «КГТУ»

А. Г. Булычев

Слежкин, В. А.

Физическая и коллоидная химия: учеб.-методич. пособие по выполнению лабораторных работ для студ. бакалавриата по напр. подгот. 19.03.03 Продукты питания животного происхождения / В. А. Слежкин. – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2022. – 177 с.

Учебно-методическое пособие является руководством по проведению цикла лабораторных работ по физической и коллоидной химии студентами, обучающимися по направлению подготовки 19.03.03 Продукты питания животного происхождения. Лабораторные работы предназначены для закрепления теоретического материала и приобретения навыков по изучению физико-химических процессов, в частности, исследуемых в биотехнологии, овладения физико-химическими методами анализа.

Табл. 63, рис. 57, список лит. – 16 наименований

Учебно-методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала на заседании кафедры химии 31 мая 2022 г., протокол № 8

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала методической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 15 июня 2022 г., протокол № 9

УДК 664.002.5 (076)

© Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Калининградский государственный
технический университет», 2022 г.
© Слежкин В. А., 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1 Общие методические указания к выполнению лабораторных работ	6
2 Методические указания по выполнению лабораторных работ	8
Тема I. Строение вещества	10
Лабораторная работа № 1. Установление структуры молекулы органического вещества рефрактометрическим методом	10
Лабораторная работа № 2. Установление структуры молекулы органического вещества сталагмометрическим методом	16
Тема II Термохимия	21
Лабораторная работа № 3. Определение теплоты растворения соли	21
Тема III. Фазовое равновесие и растворы	27
Лабораторная работа № 4. Построение диаграммы состояния системы из двух жидкостей с ограниченной растворимостью	29
Лабораторная работа № 5. Изучение процесса экстрагирования из растворов	34
Тема IV. Химическая кинетика	42
Лабораторная работа № 6. Изучение кинетики растворения мрамора в минеральных кислотах	46
Лабораторная работа № 7. Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы	49
Лабораторная работа № 8. Изучение кинетики реакции омыления сложного эфира гидроксид-ионами	55
Тема V. Электрохимия	60
Лабораторная работа № 9. Изучение электропроводности сильных и слабых электролитов	71
Лабораторная работа № 10. Измерение электродвижущих сил гальванических элементов	74
Лабораторная работа № 11. Потенциометрическое определение степени и константы гидролиза соли	78
Л Тема VI. Поверхностные явления и адсорбция	83
Лабораторная работа № 12. Исследование процесса адсорбции ПАВ на границе твердое тело – раствор	88
Лабораторная работа № 13 Исследование адсорбции ПАВ на границе раздела раствор – газ	91
Тема VII. Дисперсные системы	97
Лабораторная работа № 14. Получение коллоидных растворов	103
Тема VIII. Молекулярно-кинетические свойства высокодисперсных систем. Устойчивость дисперсных систем	110
Лабораторная работа № 15. Седиментационный анализ суспензий	112
Тема IX. Стабилизация и коагуляция коллоидных систем	120

Лабораторная работа № 16. Коагуляция коллоидных растворов	122
Тема X. Высокомолекулярные соединения. Набухание	128
Лабораторная работа № 17. Исследование набухания ВМС	136
Тема XI. Реологические свойства растворов ВМС	143
Лабораторная работа № 18. Изучение вязкости растворов ВМС	150
Библиографический список	158
Приложения	160
Приложение 1. Пример оформления отчета	160
Приложение 2. Графическое оформление результатов эксперимента	165
Приложение 3. Рефракции атомов, групп атомов, связей и циклов	169
Приложение 4. Парахоры атомов, связей и циклов	169
Приложение 5. Поверхностное натяжение воды при различных температурах	170
Приложение 6. Вязкость воды при различных температурах	170
Приложение 7. Лабораторная посуда общего назначения.	171
Приложение 8. Греческий алфавит	173
Приложение 9. Правила работы в химической лаборатории и техника безопасности	174

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Физическая и коллоидная химия» является базовой дисциплиной, формирующей у обучающихся по направлению подготовки 19.03.03 Продукты питания животного происхождения готовность к использованию знаний физической и коллоидной химии в области технологии продуктов питания животного происхождения.

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц (ЗЕТ), т. е. 180 академических часов контактной (лекционных и лабораторных занятий) работы и самостоятельной учебной работы студента, связанной с текущей и промежуточной аттестацией по дисциплине.

Целью освоения дисциплины является формирование у студентов знаний, позволяющих устанавливать взаимосвязи химических и физических явлений и прогнозировать их конечный результат, а также формирование на этой основе научного мировоззрения, способствующего освоению специальных дисциплин. Лабораторный практикум является обязательной частью учебной дисциплины «Физическая и коллоидная химия». В результате выполнения лабораторных работ студент должен:

уметь:

- осваивать самостоятельно новые разделы фундаментальных наук, используя достигнутый уровень знаний;
- рассчитывать энергетические эффекты и скорости химических процессов;
- определять электрохимические, молекулярно-кинетические и реологические характеристики различных систем;

владеть:

- физико-химическими методами анализа, навыками самостоятельной экспериментальной работы с лабораторным оборудованием и оценки её результатов;
- методами экстракции.

1 ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Методические указания по выполнению лабораторных работ содержат краткое теоретическое введение, ход выполнения работы, указания по обработке данных, вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы. Такая структура методических указаний позволит подготовиться к выполнению работ с пониманием физико-химических процессов эксперимента.

Структура лабораторного занятия:

1. Беседа по теме лабораторного занятия, разбор задач.
2. Допуск студентов к выполнению лабораторной работы в соответствии с планом лабораторных занятий.
3. Выполнение лабораторной работы.
4. Результаты эксперимента должны быть проверены и подписаны преподавателем или лаборантом.
5. Подготовка отчета о выполненной лабораторной работе.
6. Сдача отчета преподавателю.
7. Защита отчета с выставлением оценки по пятибалльной системе.

Перед выполнением лабораторной работы студент должен:

1. Написать в лабораторном журнале (отдельной тетради) тему лабораторной работы, ее цель, задания по работе, выписать расчетные формулы, начертить таблицы для заполнения опытными данными, привести ход выполнения лабораторной работы, указать дату выполнения работы.
 2. Подготовить краткий конспект, используя теоретическое введение, конспекты лекций и учебные пособия, в котором нужно ответить на вопросы для допуска к выполнению работы, отразить все термины, понятия и законы, применяемые впервые, а также те, которые применялись ранее, но используемые в данной работе.
 3. Решить в отдельной тетради задачи по теме лабораторного занятия.
 4. Пройти собеседование перед выполнением лабораторной работы и получить допуск к выполнению работы.
- Запрещается включать аппаратуру и производить химические опыты до получения инструктажа и разрешения преподавателя.
5. Собрав прибор или подготовив аппаратуру для выполнения лабораторной работы, студент должен пригласить преподавателя или лаборанта для проверки правильности и безопасности эксплуатации собранной установки. После этого разрешается приступать к работе.

После выполнения лабораторной работы студент обязан привести в порядок свое рабочее место, а именно:

- отключить от сети электрические приборы;
- вымыть и ополоснуть дистиллированной водой посуду своего комплекта, помыть руки;
- сдать свое рабочее место лаборанту.

Структура отчета (образец см. приложение 1):

1. Титульный лист с указанием названия и номера работы, даты ее выполнения, фамилии, имени и отчества студента, группы.
2. Цель работы и задание по работе.
3. Список используемых приборов и реактивов.
4. Схема установки и её описание.
5. Краткий порядок выполнения работы (ход работы).
6. Таблицы с экспериментальными данными. Наблюдения.
7. Все расчеты, включая промежуточные, расчетные формулы, уравнения реакций.
8. Графики, выполненные на миллиметровой бумаге (см. оформление – **приложение 2**). Допускается построение графиков на компьютере.
9. Анализ полученных результатов.
10. Выводы.

Студент, самостоятельно выполнивший лабораторную работу, правильно оформивший отчёт по ней и ответивший на вопросы по теме лабораторной работы получает по лабораторной работе оценку по пятибалльной системе.

2 МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Темы дисциплины и наименования лабораторных работ приведены в таблице 2.1. В зависимости от количества часов, отводимых на каждую тему, число лабораторных работ по каждой теме может быть различным.

Таблица 2.1. Перечень тем лабораторных занятий

Тема дисциплины / наименование лабораторной работы	Количество часов	
	очная форма	заочная форма
Тема I. Строение вещества	3	–
Работа 1. Установление структуры молекулы органического вещества рефрактометрическим методом		
Работа 2. Установление структуры молекулы органического вещества сталагмометрическим методом		
Тема II Термохимия	3	–
Работа 3. Определение теплоты растворения соли		
Тема III. Фазовое равновесие и растворы	6	3
Работа 4. Построение диаграммы состояния системы из двух жидкостей с ограниченной растворимостью		
Работа 5. Изучение процесса экстрагирования из растворов		
Тема IV. Химическая кинетика	6	3
Работа 6. Изучение кинетики растворения мрамора в минеральных кислотах		
Работа 7. Изучение кинетики реакции иерсии сахарозы		
Работа 8. Изучение кинетики реакции омыления сложного эфира гидроксид-ионами		
Тема V. Электрохимия	6	–
Работа 9. Изучение электропроводности сильных и слабых электролитов		
Работа 10. Измерение электродвижущих сил гальванических элементов		
Работа 11. Потенциометрическое определение степени и константы гидролиза соли		
Тема VI. Поверхностные явления и адсорбция	3	3
Работа 12. Исследование процесса адсорбции ПАВ на границе твердое тело – раствор		
Работа 13. Исследование адсорбции ПАВ на границе		

Тема дисциплины / наименование лабораторной работы	Количество часов	
	очная форма	заочная форма
раздела раствор – газ		
Тема VII. Дисперсные системы	3	–
Работа 14. Получение коллоидных растворов		
Тема VIII. Молекулярно-кинетические свойства высокодисперсных систем. Устойчивость дисперсных систем	3	–
Работа 15. Седиментационный анализ суспензий		
Тема IX. Стабилизация и коагуляция коллоидных систем	3	3
Работа 16. Коагуляция коллоидных растворов (золей)		
Тема X. Высокомолекулярные соединения и их растворы	3	–
Работа 17. Исследование набухания ВМС		
Тема XI. Реологические свойства высокодисперсных систем	5	–
Работа 18. Изучение вязкости растворов ВМС		
Итого	44	12

Тема I. Строение вещества

Исследования органических веществ показали, что для познания их природы недостаточно установить их качественный и количественный состав. Необходимо еще установить строение молекулы.

Для экспериментального исследования строения молекулы помимо химических методов используют физические, при проведении которых не теряется химическая индивидуальность вещества. К физическим инструментальным методам относят эмиссионную спектроскопию, рентгенографию, электронографию, нейтронографию, магнитную спектроскопию (электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР)), молярную рефракцию, парахор и магнитную восприимчивость. Последние три экспериментально более простых метода основаны на установлении физических свойств – характеристик вещества, обладающих аддитивностью, т. е. подчиняющихся правилу сложения. Молярная рефракция и парахор равны сумме аналогичных величин для атомов или ионов, из которых составлена молекула (аддитивное свойство), и поправок (инкрементов) на кратные связи, циклы и места положения отдельных атомов и групп, характеризующих структурные особенности молекулы (конститутивное свойство). Многие физические методы исследования строения молекулы используют и как методы физико-химического анализа.

Лабораторная работа № 1

Установление структуры молекулы органического вещества рефрактометрическим методом

Теоретическое введение:

Рефрактометрия – метод исследования веществ, основанный на определении показателя преломления (коэффициент рефракции) и некоторых его функций. Применяется для идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ.

Применяя метод рефрактометрии, можно установить строение молекулы. Оптические приборы, предназначенные для измерения показателя преломления, называются рефрактометрами.

Молярная рефракция – это электронная поляризация 1 моль вещества. Рассчитывается по уравнению

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

где R – молярная рефракция; n – показатель преломления; M – молярная масса вещества; d – плотность вещества.

Молярная рефракция обладает свойством аддитивности, т. е.

$$R = \sum_1^k n_i R_{am} + \sum_1^l n_j R_{cb} + \sum_1^m n_j R_{ц},$$

где $R_{ат}$ – атомные рефракции или рефракции групп атомов; R_{cb} – инкременты молярной рефракции двойной или тройной связи; $R_{ц}$ – рефракции циклов; n_i, n_j, n_k – число данных атомов, связей, циклов в молекуле соответственно.

Из данных рефракции можно рассчитать радиус (r) молекулы

$$r = \sqrt[3]{3R / (4\pi N_A)},$$

где $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6.02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$ – постоянная Авогадро.

Правило аддитивности молярной рефракции используют для установления строения молекул. Для этого необходимо сравнить экспериментальное значение R , с рассчитанной по уравнению для предлагаемой структуры молекулы. В случае равенства рефракций делают вывод о структуре молекулы вещества.

Пример. Вычислить радиус молекулы метилового спирта по величине молярной рефракции, рассчитанной на основании экспериментальных данных: показатель преломления $n = 1.3286$ при $T = 293 \text{ К}$, плотность $\rho = 791.5 \text{ кг/м}^3$. Определить молярную рефракцию по правилу аддитивности. Молярная масса метилового спирта равна 32 кг/кмоль (г/моль).

Решение. По уравнению

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

вычисляем молярную рефракцию по экспериментальным данным

$$R = \frac{1,3286^2 - 1}{1,3286^2 + 2} \cdot \frac{32}{791,5} = 8,22 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Радиус молекулы равен

$$r = \sqrt[3]{3R / (4\pi N_A)} = \sqrt[3]{3 \cdot 8,22 \cdot 10^{-3} / (4 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{26})} = 1,48 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

При расчете рефракции по правилу аддитивности рефракции атомов, групп, связей и циклов воспользуемся таблицей атомных рефракций (приложение 3).

$$R = R_C + 4R_H + R_O,$$

где R_C, R_H и R_O – рефракции атомов углерода, водорода и кислорода соответственно.

$$R = (2.591 + 4 \cdot 1.028 + 1.525) \cdot 10^{-3} = 8.228 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}.$$

Основные термины:

1. Аддитивность (от лат. *additivus* – прибавляемый, прибавленный) – свойство некоторых физических и геометрических величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значе-

ний величин, соответствующих его частям при любом разбиении объекта на части.

2. Поляризация – состояние вещества, при котором элементарный объем диэлектрика приобретает электрический момент.

3. Молярная рефракция – электронная поляризация 1 моль вещества.

4. Поляризуемость – деформируемость (относительное смещение ядер и электронов) ионов и молекул в электрическом поле.

Цель лабораторной работы: научиться рефрактометрическим методом проводить идентификацию межклассовых изомеров органического вещества.

Задания по работе:

1. Измерить показатели преломления заданных жидкостей.

2. Определить плотности жидких органических веществ с заданной молекулярной формулой.

3. Рассчитать экспериментальные значения молярной рефракции каждой жидкости.

4. Вычислить молярные рефракции данных веществ по правилу аддитивности.

5. Сравнить экспериментальные значения молярных рефракций, исследуемых жидкостей, с величинами рефракций, вычисленных по свойству аддитивности.

6. Установить структуру молекул исследуемых веществ.

7. Вычислить «радиус» молекулы CCl_4 .

Необходимые приборы, оборудование и реактивы:

1. Рефрактометр ИРФ-454Б2М (рисунок 2.1).

2. Электронные весы (рисунок 2.2).

3. Пикнометр (рисунок 2.3).

4. Пипетка для заполнения пикнометра.

5. Химический стакан на 50 мл

6. Фильтровальная бумага.

7. Спиртоэфирные смеси для промывки призм.

8. Исследуемые жидкости: муравьиная кислота, изоамиловый спирт, глицерин, толуол, четыреххлористый углерод, этиловый спирт, пропиловый спирт, бутиловый спирт, жидкость № 1, жидкость № 2 (рисунок 2.4).

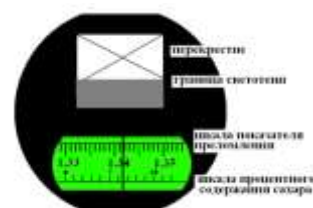


Рисунок 2.1. Рефрактометр ИРФ-454Б2М



Рисунок 2.2. Электронные весы Scout Pro SPS402F



Рисунок 2.3. Пикнометры



Рисунок 2.4. Пузырьки с исследуемыми веществами.

Стандартный пикнометр представляет собой небольшой стеклянный сосуд с горлышком и крышкой-колпачком (мерная колба). В верхней части прибора находится метка. Пикнометр можно использовать для определения показателя плотности различных веществ, в том числе и жидкостей. Определение плотности жидкостей с помощью пикнометра дает очень точные результаты. Если исследование было произведено в строгом соответствии с установленными требованиями – точность результатов составит $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$.

Ход выполнения работы:

1. Определение показателя преломления на рефрактометре ИРФ-454Б2М.

1.1. Откидывают призму и аккуратно промывают поверхности обеих призм.

1.2. На нижнюю призму помещают 1–2 капли исследуемого раствора и верхнюю призму ставят на место.

1.3. Систему призм поворачивают так, чтобы в поле зрения окуляра появилась граница свет-тень.

1.4. Вращением компенсатора устраняют дисперсию и добиваются более резкой границы света и тени в окуляре.

1.5. Границу света и тени совмещают с перекрестием в окуляре и отсчитывают на шкале показатель преломления.

1.6. Измерения повторяют 3 раза.

1.7. По окончании отсчета поверхности призм протирают ильтровальной бумагой, промывают спирто-эфирной смесью.

1.8. Данные измерений занести в таблицу 2.2.

Таблица 2.2. Показатели преломления и рефракции исследуемых веществ, $t = _ \text{ } ^\circ\text{C}$.

Вещество	Показатель преломления				M, г/моль	d^{20}_D , кг/м ³	$R_{оп}$, м ³ ·кмоль ⁻¹ ₁	$R_{теор}$, м ³ ·кмоль ⁻¹
	n_1	n_2	n_3	$n_{ср}$				
Вода						998		
Муравьиная кислота						122		
Изоамиловый спирт						810		
Глицерин						1260		
Толуол						866.9		
Четыреххлористый углерод						159.5		
Жидкость № 1 – C ₄ H ₁₀ O								
Жидкость № 2 – C ₄ H ₁₀ O								

2. Определение плотности жидкостей.

2.1. Взвесить сухой пикнометр (рисунок 2.5.).



Рисунок 2.5. Взвешивание пикнометра

2.2. Заполнить пикнометр дистиллированной водой до метки и взвесить.

2.3. Вылить из пикнометра дистиллированную воду, оставшиеся капли удалить с помощью фильтровальной бумаги, заполнить пикнометр исследуемой жидкостью и взвесить на тех же весах.

Данные измерений занести в таблицу 2.3.

Таблица 2.3. Экспериментальные данные для расчета плотности исследуемых изомеров с молекулярной формулой $C_4H_{10}O$, температура опыта $t = _ \text{ } ^\circ\text{C}$.

Вещество	Масса пустого пикнометра m_0 , г	Масса пикнометра с водой m_1 , г	Масса пикнометра m_2 с исследуемой жидкостью, г	Плотность, г/см^3
№ 1				
№ 2				

Примечание. Возможные изомеры: $C_2H_5 - O - C_2H_5$ – диэтиловый эфир; $C_4H_9 - OH$ – бутанол.

2. 4. Вычислить плотности исследуемых жидкостей по формуле

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot d_{H_2O}^{20},$$

где m_0 – масса пустого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с водой, г; m_2 – масса пикнометра с жидкостью № 1 или № 2, г; $d_{H_2O}^{20}$ – плотность воды при 20°C или при другой температуре опыта. Результаты расчетов занести в таблицу 2.3.

3. Вычислить опытное значение молярной рефракции по формуле

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

4. Записать структурные формулы всех возможных изомеров. Вычислить их молярную рефракцию по правилу аддитивности (Приложение 3).

$$R = \sum_1^k n_i R_{\text{ат}} + \sum_1^l n_i R_{\text{св}} + \sum_1^m n_i R_{\text{ц}}$$

5. Сравнить опытные значения рефракций со значениями, рассчитанными по правилу аддитивности.

6. Вычислить «радиус» молекулы CCl_4 по формуле

$$r = \sqrt[3]{3R / (4\pi N_A)}.$$

Выводы:

1. Определили опытные значения рефракций исследуемых жидкостей.
2. Вычислили значения рефракций по аддитивности жидкостей.
3. Установили, что жидкость № 1 – _____; жидкость № 2 – _____.
4. Определили радиус молекулы CCl_4 _____.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Какие величины нужно измерять при выполнении лабораторной работы?
2. На каком приборе измеряют показатель преломления?
3. Каким образом измеряют плотность жидкостей?

4. Какие жидкости берутся для исследования?
5. Как рассчитывают рефракцию?
6. Как выполняют измерение показателя преломления?

Контрольные вопросы (при защите лабораторной работы):

1. Какие молекулы называются полярными и неполярными?
2. Что называется молярной рефракцией?
3. Как по показателю преломления жидкости можно определить строение и полярность молекулы?
4. Что такое показатель преломления? Как его можно измерить?
5. Почему поляризация и молярная рефракция являются аддитивными величинами?
6. Что такое аддитивность молярной рефракции?

Лабораторная работа № 2

**Установление структуры молекулы органического вещества
сталагмометрическим методом**

Теоретическое введение:

Парахор является эмпирической функцией, выражающей связь между молярной массой, плотностью и поверхностным натяжением ассоциированной индивидуальной жидкости. Он используется для исследования строения молекул органических веществ. Парахор не зависит от температуры, чувствителен к изменениям в структуре молекулы, в природе химической связи, обладает свойством аддитивности, т. е. парахор молекулы равен сумме парахоров атомов, связей и циклов.

Экспериментальное значение парахора может быть рассчитано по формуле:

$$P = \frac{\sigma^{\frac{1}{4}} \cdot M}{d},$$

где M – молярная масса, г/моль; σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; d – плотность жидкости при температуре опыта, кг/м³.

Парахор может быть рассчитан аддитивным методом:

$$P = \sum_1^i n_i P_{ат} + \sum_1^i n_j P_{св} + \sum_1^i n_k P_{ц},$$

где $P_{ат}$ – парахоры атомов или групп атомов, Дж^{1/4} · м^{5/2} · кмоль⁻¹; $P_{св}$ – парахоры связей; $P_{ц}$ – парахоры циклов; n_i , n_j , n_k – количество данных атомов, связей и циклов в молекуле соответственно.

Пример. Расчет парахора и его использование для определения строения молекулы вещества.

Исследуется углеводород, имеющий молекулярную формулу C_6H_{12} . Необходимо выяснить, является ли этот углеводород гексеном или имеет циклическое строение. Опытным путем нашли плотность вещества $d = 778.5 \text{ кг/м}^3$ и поверхностное натяжение $\sigma = 22,36 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Определяем экспериментальное значение парахора: $P_{\text{эксп}} = 0.047 \text{ Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Используя свойство аддитивности парахора и справочные данные, вычисляем парахор $P = 6 \cdot 4,8 + 12 \cdot 16,36 + 33,78 + 1,42 = 0.0463 \text{ Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$. Значения близки, следовательно, исследуемый углеводород является циклогексеном.

Основные термины:

1. Аддитивность (от лат. *additivus* – прибавляемый, прибавленный) – свойство некоторых физических и геометрических величин, состоящее в том, что значение величины, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям при любом разбиении объекта на части. Такими свойствами обладают длины линий, площади поверхностей, объемы тел, масса и вес тела, рефракция, парахор.

2. Парахор – эмпирическая функция, выражающей связь между молярной массой, плотностью и поверхностным натяжением ассоциированной (имеются группы молекул – комплексы, проявляющие себя как одно целое индивидуальной жидкости). Парахор – комплексное физико-химическое свойство вещества, связывающее поверхностное натяжение жидкости с плотностью жидкости и пара.

Цель лабораторной работы: научиться сталагмометрическим методом проводить идентификацию межклассовых изомеров органического вещества.

Задания по работе:

1. Определить с помощью сталагмометра поверхностное натяжение исследуемых жидкостей.

2. Определить плотности исследуемых жидкостей № 1 и 2.

3. Рассчитать экспериментальные значения парахоров каждой жидкости.

4. Вычислить парахоры, исследуемых жидкостей по правилу аддитивности.

5. Сравнить экспериментальные значения парахоров, исследуемых жидкостей, с величинами парахоров, вычисленных по свойству аддитивности.

6. Установить структуру молекул жидкостей № 1 и 2.

Необходимые приборы, оборудование и реактивы:

1. Электронные весы.

2. Пикнометр.

3. Сталагмометр (рисунок 2.6) – стеклянная трубка с расширением, переходящим в капилляр.
4. Штатив.
5. Резиновая груша.
6. Спиртоэфирные смеси для промывки сталагмометра.
7. Химический стакан на 50 мл – 2 шт.
8. Фильтровальная бумага.
9. Пипетка для заполнения пикнометра.
10. Исследуемые жидкости: муравьиная кислота, изоамиловый спирт, глицерин, толуол, четыреххлористый углерод, этиловый спирт, пропиловый спирт, бутиловый спирт, жидкость № 1, жидкость № 2.

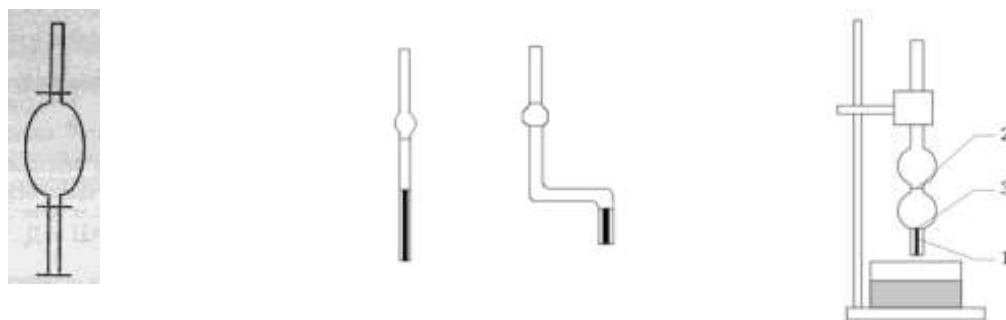


Рисунок 2.6. Схемы сталагмометров. Устройство:
1– капилляр; 2– верхняя метка; 3 – нижняя метка

Сталагмометрический метод применяется для определения поверхностного натяжения жидкостей путем счета капель, вытекающих из сталагмометра.

Ход выполнения работы:

1. Порядок выполнения работы на сталагмометре

1.1. Промыть сталагмометр. Для этого с помощью резиновой груши набрать воду до метки и дать возможность вытечь свободно или для ускорения выдуть грушей. В случае необходимости промыть сталагмометр спиртоэфирной смесью.

1.2. Набрать исследуемую жидкость до верхней метки и подсчитать количество капель жидкости, вытекающей из сталагмометра до нижней метки. Измерение повторить 3 раза. Результаты измерений записать в таблицу 2.4.

2. Рассчитать поверхностное натяжение жидкости по формуле

$$\sigma = \sigma_{H_2O} \cdot \frac{d \cdot n_{H_2O}}{d_{H_2O} \cdot n},$$

где n_{H_2O} и n – число капель воды и исследуемой жидкости соответственно; d_{H_2O} и d – плотность воды и исследуемой жидкости соответственно.

Таблица 2.4. Экспериментальные ($P_{оп}$) и рассчитанные ($P_{теор}$) значения параворов, $t = \underline{\hspace{2cm}}$ °С

Вещество	Число капель				M , г/моль	d , кг/м ³	$\sigma \cdot 10^3$ Дж/м ²	$P_{оп}$	$P_{теор}$
	n_1	n_2	n_3	$n_{ср}$					
Вода						997.3			
1. Этиловый спирт						789.5			
2. Пропиловый спирт						803.5			
3. Бутиловый спирт						808.6			
4. Изоамиловый спирт						812.9			
5. №1 (C ₄ H ₁₀ O)									
6. № 2 (C ₄ H ₁₀ O)									

2. Определение плотности жидкостей

2.1. Взвесить на весах сухой пикнометр.

2.2. Заполнить пикнометр дистиллированной водой до метки и взвесить.

2.3. Вылить из пикнометра дистиллированную воду, оставшиеся капли удалить с помощью фильтровальной бумаги, заполнить пикнометр исследуемой жидкостью и взвесить. Данные измерений занести в таблицу 2.5.

Таблица 2.5. Плотности исследуемых веществ с молекулярной формулой C₄H₁₀O, $t = \underline{\hspace{2cm}}$ °С

Вещество	Масса пустого пикнометра m_0 , г	Масса пикнометра с водой m_1 , г	Масса пикнометра с исследуемой жидкостью m_2 , г	Плотность, г/см ³
№ 1				
№ 2				

Примечание. Возможные изомеры: C₂H₅ – O – C₂H₅ – диэтиловый эфир; C₄H₉ – OH – бутанол.

2.4. Вычислить плотности исследуемых жидкостей по формуле

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot d_{H_2O},$$

где m_0 – масса пустого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с водой, г; m_2 – масса пикнометра с жидкостью № 1 или № 2, г; d_{H_2O} – плотность воды при температуре опыта, г/см³.

3. Рассчитать значение парахора по данным опыта.

4. Рассчитать значение парахора по аддитивности (теоретическое), приложение 4. Значения парахора занести в таблицу 2.4.

5. Сравнить опытные и теоретические значения парахора.

Выводы:

1. Вычислили опытные значения парахоров исследуемых жидкостей.

2. Рассчитали значения парахоров исследуемых жидкостей по аддитивности.

3. Установили, что жидкость № 1 – _____; жидкость № 2 – _____.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. В чем сущность сталагмометрического метода?

2. Что представляет собой сталагмометр?

3. Как рассчитывают поверхностное натяжение сталагмометрическим методом?

4. Как рассчитывают парахор?

5. Каким образом измеряют плотность жидкостей?

6. Какие жидкости берутся для исследования?

Контрольные вопросы (при защите лабораторной работы):

1. Какие молекулы называются полярными и неполярными?

2. Что называется парахором?

3. Что такое аддитивность парахора?

4. Как устанавливается структура молекулы изомера по значению парахора?

Тема II. Термохимия

Раздел химической термодинамики, который изучает тепловые эффекты химических реакций, а также энергетические эффекты процессов перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое или из одной кристаллической формы в другую, называется термохимией.

Закон Гесса: тепловой эффект изобарного ($p = \text{const}$) или изохорного ($V = \text{const}$) процессов не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Закон Гесса применительно к процессу растворения соли: тепловой эффект растворения сухой соли равен сумме тепловых эффектов образования кристаллогидрата из сухой соли и теплоты растворения кристаллогидрата.

Энергетика физико-химических процессов

При растворении соли в воде протекают три процесса:

- 1) разрушение кристаллической решетки соли – требует затрат энергии;
- 2) диффузия ионов по всему объему раствора – требует затрат энергии;
- 3) гидратация ионов – сопровождается выделением энергии.

В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов процесс растворения соли может быть как экзотермическим (выделение теплоты – нагревание раствора), так и эндотермическим (поглощение теплоты – охлаждение раствора).

Тепловые эффекты многих химических и физико-химических процессов определяют опытным путем с помощью калориметров. Теплоту, потраченную на изменение температуры калориметра, можно учесть, зная его теплоёмкость – количество теплоты, необходимое на изменение температуры калориметра на 1 градус.

Лабораторная работа № 3 Определение теплоты растворения соли

Теоретическое введение:

Тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моль твердого вещества в жидкости, называют молярной (или удельной) теплотой растворения.

Теплота растворения зависит от концентрации раствора. Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения.

Интегральной теплотой растворения называют тепловой эффект растворения 1 моль вещества в некотором количестве растворителя. Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально.

Дифференциальной теплотой растворения называют тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Дифференциальные теплоты растворения находят расчетным путем.

Основные термины:

1. Теплота растворения – тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моль твердого вещества в жидкости, который называют молярной (или удельной) теплотой растворения.

2. Интегральная теплота растворения – тепловой эффект растворения 1 моль вещества в некотором количестве растворителя.

3. Дифференциальная теплота растворения – тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

4. Экзотермический процесс – процесс, протекающий с выделением теплоты.

5. Эндотермический процесс – процесс, протекающий с поглощением теплоты.

6. Калориметр — прибор для измерения количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся в каком-либо физическом, химическом или биологическом процессе.

7. Теплоёмкость – количество теплоты, которая поглощается телом при нагревании на 1 градус.

8. Метастатический – перемещаемый.

Цель лабораторной работы: научиться калориметрическим методом определять теплоту растворения соли в воде.

Задания по работе:

1. Измерить температуру воды при растворении солей.

2. Построить и обработать графики зависимости температуры воды от длительности растворения соли.

3. Определить тепловую постоянную калориметра.

4. Определить интегральную теплоту растворения заданной соли.

5. Рассчитать абсолютную и относительную погрешности измерения.

Необходимые оборудование, посуда и реактивы:

1. Калориметр.

2. Лабораторный термометр.

3. Термометр Бекмана.

4. Электронные весы Scout Pro SPS402F.

5. Секундомер.

6. Мерный цилиндр на 250 см³.

7. Стеклянная трубка с пробкой – 2 шт.

8. Стеклянная палочка 2 шт.

9. Поднос со льдом.

10. Используемые соли: KNO_3 – стандартная соль – тепловой эффект известен – $35.02 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; K_2SO_4 , KCl , NH_4NO_3 и NH_4Cl , – исследуемые соли.

Ход выполнения работы

1. Взвесить две соли: нитрат калия (KNO_3) и соль заданную преподавателем (X). Масса навески каждой соли должна находиться в интервале от 2.80 до 3.20 г. Значения навесок занести в тетрадь.

2. Каждую соль высыпать в отдельную стеклянную трубку, закрытую с одной стороны резиновой пробкой.

3. Во внутренний стакан калориметра налить 200 см^3 дистиллированной воды, охлажденной на 1–2 градуса по сравнению с комнатной.

4. Проверить настройку термометра Бекмана, опустив его во внутренний стакан калориметра с водой. В случае необходимости довести температуру воды до такой, чтобы столбик ртути установился примерно посередине шкалы.

Примечание. Метастатический термометр Бекмана служит для определения небольших изменений температуры (рисунок 2.7). Термометр имеет два резервуара: 1 нижний – основной и верхний 2 – запасной, соединённые капилляром 3. Термометр имеет шкалу 4 длиной 30 см. разделённую на $5\text{--}6^\circ$. Цена деления шкалы 0.01° .

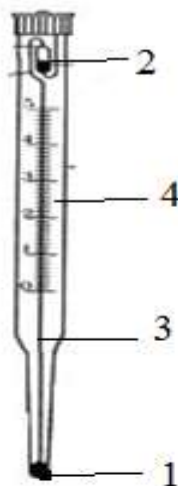


Рис. 2.7. Термометр Бекмана:

1 – нижний резервуар с ртутью; 2 – верхний резервуар с ртутью;
3 – капилляр; 4 – основная шкала

5. Собрать калориметр (рисунок 2.8): стакан с водой установить во внутренний стакан, опустив в него термометр Бекмана, магнитный элемент и стеклянную трубку с солью.

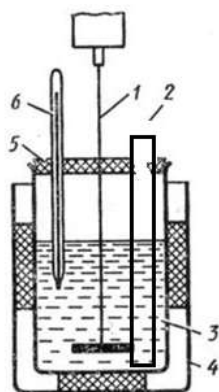


Рис. 2.8. Устройство калориметра:

1 – мешалка; 2 – трубка с солью; 3 – внутренний стакан с водой; 4 – внешний стакан; 5 – крышка; 6 – термометр Бекмана

6. Включить магнитную мешалку, фиксируя каждую минуту температуру воды. Через 6 мин вытолкнуть стеклянной палочкой пробку и высыпать соль. После полного растворения соли (начинается рост температуры) фиксировать температуру еще 6-8 мин. Данные занести в таблицу 2.6.

Таблица 2.6. Изменение температуры воды при растворении солей

Время от начала опыта, мин	Температура, °С	
	KNO_3	X
0		
1		
2		
3		
...		
...		
14		
15		

7. Построить графики изменения температуры воды при растворении солей KNO_3 и X в координатах температура – время (см. образец рисунка 2.9). Графический метод определения температуры ΔT заключается в следующем: через точки, фиксирующие равномерное изменение температуры предварительного и заключительного периодов АВ и CD, проводят линии, соединяющие эти точки. За начало главного периода принимают момент начала растворения соли, после которого начинается резкое изменение температуры, а за конец главного периода – точку, которая первой ложится на прямую CD. Точки В и С проектируют на ось ординат, получают отрезок mn. Находят середину отрезку mn на

оси ординат и проводят линию kr , параллельную оси абсцисс до пересечения с кривой BC , точку пересечения обозначают через g . Через точку g проводят вертикальную линию, параллельную оси ординат. Экстраполируют линейные участки прямых AB и CD до пересечения с вертикальной линией в точках E и F . Отрезок EF соответствует изменению температуры Δt в калориметрическом опыте с учетом поправки на теплообмен.

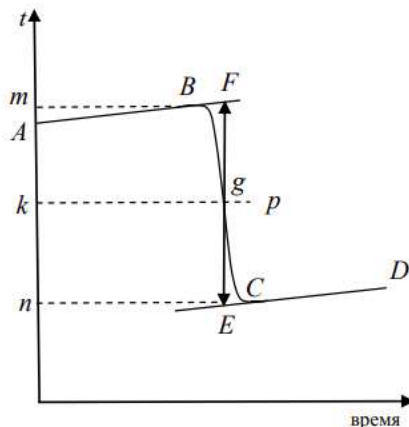


Рисунок 2.9. Температурная кривая процесса растворения соли KNO_3

8. Вычислить молярную концентрацию (моль/кг) соли X в растворе

$$C = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(H_2O)},$$

где $m(X)$ – масса соли, г; $m(H_2O)$ – масса воды, кг; $M(X)$ – молярная масса, г/моль. В справочнике найти значение теплоты $\Delta H(X)$ растворения соли X (теоретическое) при данной концентрации.

9. Рассчитать тепловую постоянную калориметра:

$$K = \frac{\Delta H(KNO_3) \cdot m(KNO_3)}{\Delta t(KNO_3) \cdot M(KNO_3)},$$

где $\Delta H(KNO_3) = 35,02$ кДж/моль – известная теплота растворения соли; $m(KNO_3)$ – масса соли, г; $M(KNO_3)$ – молярная масса соли, г/моль; $\Delta t(KNO_3) = t_2 - t_1$ – изменение температуры воды в калориметре при растворении соли.

10. Рассчитать интегральную теплоту растворения заданной соли X по формуле

$$\Delta H(X) = \frac{\Delta t(KNO_3) K \cdot M(X)}{m(X)}.$$

11. Рассчитать абсолютную и относительную погрешности.

Абсолютная погрешность: $\Delta H = |H_m - H_{\text{опыт}}|$. H_m – табличное значение теплового эффекта растворения соли X .

Относительная погрешность: $\varepsilon = \frac{\Delta H}{H_m} 100\%$.

Выводы:

1. Освоили калориметрический метод определения теплоты растворения соли.

2. Определили тепловую постоянную калориметра $K = \underline{\hspace{2cm}}$.

3. Вычислили интегральную теплоту растворения соли X

$$\Delta H(X) = (Y \pm \Delta) \text{ кДж/моль}$$

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Чему равен объем воды в калориметре?
2. Чему равна масса навески соли?
3. С какой точностью можно измерить температуру воды с помощью термометра Бекмана?
4. В каком диапазоне температур пригоден термометр Бекмана?
5. Чему равна начальная температура воды в калориметре?
6. В течение какого времени нужно вести процесс растворения соли?
7. Что называется тепловым эффектом растворения соли?
8. Как экспериментально определить теплоту растворения?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы)

1. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
2. Что такое теплоемкость?
3. Виды термодинамических функций.
4. Какая функция является функцией состояния? Приведите примеры.
5. Формулировки первого закона термодинамики.
6. Закон Гесса, следствия из него.
7. Зависимость теплового эффекта от температуры. Дифференциальная и интегральная форма закона Кирхгофа.
8. Формулировки второго закона термодинамики.
9. Вывод уравнения объединяющего первый и второй законы термодинамики.
10. Критерии направленности самопроизвольного протекания процессов и термодинамического равновесия.
11. Третий закон термодинамики.
12. Понятие об энтропии. Вычисление энтропии при фазовых переходах.
13. Макро- и микросостояния. Энтропия и вероятность. Уравнение Больцмана.

Тема III. Фазовые равновесия и растворы. Взаимная растворимость жидкостей

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, а свойства одинаковы в любой точке, называется гомогенной. Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит резкое изменение свойств, то система называется гетерогенной. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем химическим и физическим свойствам, а так же отграниченных от других частей некоторой видимой или невидимой поверхностью. Например, в системе, состоящей из жидкой воды и льда, все куски льда образуют одну фазу, а вода – другую фазу. Фазовое равновесие – это равновесие в гетерогенной системе при постоянной температуре и давлении, в которой нет химического взаимодействия между компонентами, а возможны только переходы веществ из одной фазы в другую. Примером фазовых равновесий являются процессы фазовых переходов: плавление, испарение, возгонка (сублимация), растворение. Условием гетерогенного равновесия является равенство химических потенциалов i -го компонента во всех фазах, т.е. $\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i''' = \dots$. Компонент – это вещество, входящее в состав системы, которое может быть выделено из нее и существовать длительное время вне системы. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются вода H_2O и хлорид натрия $NaCl$. Число компонентов системы (число независимых компонентов системы) – наименьшее количество веществ, с помощью которых можно охарактеризовать состав любой фазы системы. Число независимых компонентов равно числу компонентов системы за вычетом числа возможных химических уравнений (связей, ограничений), связывающих концентрации этих веществ. Такими ограничениями могут быть: химические реакции, идущие в системе.

Растворы

Все жидкости по растворимости друг в друге можно разделить на три типа:

- 1) практически нерастворимые: вода-бензол, вода-ртуть;
- 2) неограниченно растворимые:

Неограниченно растворяются в воде все жидкие неорганические кислоты (HNO_3 , $HClO_4$, HCN , $HNCS$, и др.), простейшие органические кислоты (муравьиная, уксусная и др.), простейшие спирты и кетоны (метилловый и этиловый спирт, ацетон и др.);

- 3) ограниченно растворимые (вода – фенол, вода – никотин, вода – анилин).

Жидкости, растворимость которых зависит от условий растворения, называются ограниченно растворимыми. В пределах определенных концентраций растворы образуют гомогенную фазу. В другой области концентраций и температур система становится гетерогенной. По характеру зависимости взаимной растворимости от температуры жидкости делят на следующие типы:

- жидкости с верхней критической температурой растворения (рисунок 2.10);
- с нижней критической температурой растворения (триэтиламин-вода, диэтиламин-вода) (рисунок 2.11);
- с верхней и нижней критической температурой растворения (никотин-вода) (рисунок 2.12).

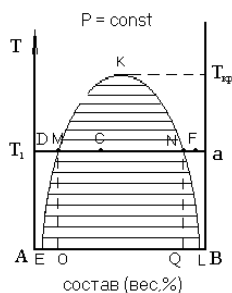


Рисунок 2.10. Диаграмма ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей с верхней критической температурой растворимости

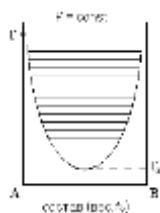


Рисунок 2.11. Диаграмма ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей с нижней критической температурой растворимости

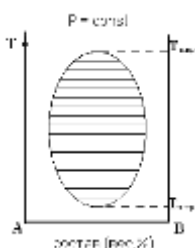


Рисунок 2.12. Диаграмма ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей с верхней и нижней критическими температурами растворимости

На каждой из трёх диаграмм заштрихованные области являются гетерогенными, здесь имеются две фазы. Кривая, ограничивающая гетерогенную область, называется кривой расслоения (бинодальная кривая). Область, расположенная за пределами кривой расслоения, является гомогенной.

Критическая температура – это температура, выше которой на диаграммах с верхней критической температурой и ниже которой на диаграммах с нижней критической температурой, жидкости неограниченно растворимы друг в друге.

Лабораторная работа № 4

Построение диаграммы состояния системы из двух жидкостей с ограниченной растворимостью

Теоретическое введение:

Диаграмма растворимости системы фенол-вода представлена на рисунке 2.13. Как видно, это диаграмма ограниченной взаимной растворимости с верхней критической температурой растворимости.

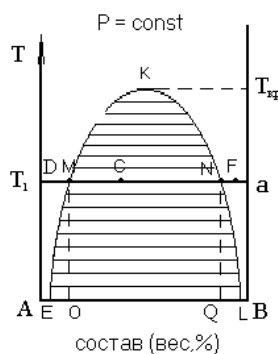


Рисунок 2.13. Фазовая диаграмма взаимной растворимости фенола и воды

Фенол и вода растворяются друг в друге ограниченно, поэтому происходит их расслаивание с образованием двух жидких фаз, причем фаза с большей плотностью будет находиться внизу (рисунок 2.14). Соприкасающиеся слои жидкостей (сопряженные фазы) находятся в фазовом равновесии, и каждый слой представляет собой насыщенный раствор одной жидкости в другой при данной температуре.



Рисунок 2.14. Запаянная ампула со смесью фенола и воды:
1 – слой раствора воды в феноле; 2 – слой раствора фенола в воде

Любой точке под кривой EMKNL (например, точке С, рисунок 2.13) соответствует гетерогенная (двухфазная) система. Чтобы найти состав фаз, находя-

щихся в равновесии, через точку С проводят прямую параллельно оси Х. Линия (MN), соединяющая точки сопряженных (равновесных между собой) фаз, называется нодой (коннодой). Точка С называется фигуративной и отражает состав двухкомпонентной системы. Массу сопряженных фаз, на которые распадается гетерогенная система в точке С, можно рассчитать по правилу рычага:

$$\frac{m_p}{m_q} = \frac{CN}{MC},$$

где m_p и m_q массы сопряженных фаз в фигуративных точках М и N соответственно.

Основные термины:

1. Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем химическим и физическим свойствам, а так же отграниченных от других частей некоторой видимой или невидимой поверхностью.

2. Гомогенная система – система, между частями которой нет поверхностей раздела, а свойства одинаковы в любой точке.

3. Гетерогенная система – система, состоящая из нескольких фаз. На поверхностях раздела фаз происходит резкое изменение свойств.

4. Фазовое равновесие – это равновесие в гетерогенной системе при постоянной температуре и давлении, в которой нет химического взаимодействия между компонентами, а возможны только переходы веществ из одной фазы в другую.

5. Сопряженные фазы – фазы, находящиеся в равновесии между собой в гетерогенной системе.

6. Критическая температура – это температура, выше которой на диаграммах с верхней критической или нижней (могут быть и два случая одновременно) температурой жидкости неограниченно растворимы друг в друге.

7. Фигуративная точка – любая точка фазовой диаграммы, характеризующая состояние и условия существования системы.

8. Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) – графическая зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы.

9. Внешние условия - температура, давление, напряженность магнитного поля, гравитация и т. д.

10. Состояние системы – характеристика (совокупность всех физических и химических свойств) системы на данный момент ее функционирования.

11. Равновесное состояние – состояние системы, при котором остаются неизменными во времени макроскопические величины этой системы в условиях изолированности от окружающей среды.

Цель: Исследовать взаимную растворимость фенола и воды, научиться строить и анализировать фазовые диаграммы.

Задание по работе:

1. Определить температуру растворения фенола и воды в зависимости от их соотношения.

2. Построить диаграмму растворимости (диаграмму фазового состояния) системы фенол-вода в координатах температура – состав.

3. Определить критическую температуру растворения в данной системе, пользуясь правилом Алексеева.

4. Определить массу и состав сопряженных фаз системы фенол-вода для заданной фигуративной точки на фазовой диаграмме.

Оборудование, посуда и реактивы:

1. Электрическая плитка.

2. Термометр лабораторный.

3. Стакан на 300 мл.

4. Шесть запаянных ампул со смесью фенола ($m(\text{ф})$) с водой ($m(\text{в})$) общей массой $m(\text{ф}) + m(\text{в}) = 5 \text{ г}$.

5. Составы систем в ампулах (таблицы 2.7, 2.8).

Таблица 2.7. Составы ампул, вариант № 1

Номер ампулы	Масса, г		Массовая доля фенола, %
	Фенола	Воды	
1	0.6	4.4	
2	1.0	4.0	
3	1.5	3.5	
4	2.0	3.0	
5	2.5	2.5	
6	3.0	2.0	

Таблица 2.8. Составы ампул, вариант № 1а

Номер ампулы	Масса, г		Массовая доля фенола, %
	Фенола	Воды	
1	0.8	4.2	
2	1.2	3.8	
3	1.7	3.3	
4	2.2	2.8	
5	2.6	2.4	
6	3.0	2.0	

Ход выполнения работы:

1. В стакан с водой, снабженный термометром и мешалкой, поместить пробирку № 1 (вариант задается преподавателем), держа ее рукой за верхнюю часть. Стакан очень медленно нагревать, пробирку периодически встряхивать,

до образования гомогенной мутно-белой смеси, которая при определенной температуре становится прозрачной. Отмечают температуру, при которой смесь становится прозрачной (однофазной, гомогенной). Эту температуру фиксируют (делают запись в таблице 2.9) и продолжают нагревать еще на 5–6 градусов. Затем стакан снимают с плитки и медленно охлаждают, ампулу и пробирку встряхивают в бане и отмечают температуру, при которой смесь становится мутной (двухфазной, гетерогенной). Температура гомогенизации и температура гетерогенизации должны различаться не более, чем на 1–2 градуса. Если разность температур больше, то опыт надо повторить. С каждой смесью опыт проводят три раза и определяют три температуры гомогенизации и три температуры гетерогенизации. Для построения диаграммы растворимости берут среднюю температуру $t_{cp} = \frac{t_1 + t_2}{2}$ из шести значений температуры, полученных в опыте (см. таблицу данных опыта). Таким путем определяют искомую температуру для остальных пяти смесей. Данные занести в таблицу 2.9.

Таблица 2.9. Зависимость температуры растворения от состава системы фенол-вода

№ пробирки	Состав смеси, %		Температура просветления t_1 , °С	Температура помутнения t_2 , °С	Средняя температура между помутнением и просветлением раствора
	Фенол	Вода			
1					
2					
3					
4					
5					
6					

2. Рассчитать массовую долю фенола в системе по формуле

$$w(\phi) = \frac{m_{\phi}}{m_{\phi} + m_{\text{в}}},$$

где m_{ϕ} и $m_{\text{в}}$ – масса фенола и воды соответственно. Рассчитанные величины занести в таблицы 2.7–2.9.

3. Построить по данным опыта диаграмму состояния системы фенол-вода в координатах температура растворения – состав системы в массовых долях (см. образец рисунка 2.13).

4. Определить по диаграмме, используя правило Алексева, критическую температуру растворимости, характерную для смеси фенол-вода.

Примечание. Правило В. Ф. Алексеева (правило прямолинейного диаметра): если состав системы выражен в массовых процентах, то середины коннод, соединяющих составы равновесных жидких фаз при разных температурах, лежат на одной прямой, пересекающей кривую расслоения в точке, отвечающей критической температуре растворимости.

5. Вычислить для фигуративной точки (точка С на фазовой диаграмме, изображающая состояние системы), заданной на диаграмме преподавателем, массу (m_p и m_q) и состав сопряженных фаз и системы в целом. Для этого необходимо решить систему уравнений (длину отрезков Np и Nq можно выразить, например, в мм)

$$\begin{aligned} m_p + m_q &= 5 \\ \frac{m_p}{m_q} &= \frac{Nq}{Np} \end{aligned}$$

Состав сопряженных фаз р (т. М) и q (т. N) соответствует проекциям точек М и N на ось X (рисунок 2.13).

Выводы:

1. По экспериментальным данным построили диаграмму состояния двух ограниченно растворимых жидкостей – фенола и воды.

2. Определили критическую температуру растворения по правилу Алексеева $T_{кр} = _ \text{ } ^\circ\text{C}$.

3. Определили по правилу рычага массу и состав сопряженных фаз для точки N:

$$m_q = _ ; m_p = _ ; \omega_p (\text{фенол}) = _ \% ; \omega_q = _ \%$$

4. По фазовой диаграмме определили состав системы в целом для точки N: $\omega (\Phi) = _ \% ; T_N = _ \text{ } ^\circ\text{C}$.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Как определяют температуру растворения фенола в воде при разных концентрациях?

2. Какие жидкие фазы находятся в запаянной ампуле?

3. Какие процессы происходят в запаянной ампуле при нагревании?

4. Как строят фазовую диаграмму?

5. Что такое нода?

6. Какая точка на фазовой диаграмме называется фигуративной?

7. Запишите правило рычага.

8. Как определяется критическая температура по фазовой диаграмме?

9. Какую информацию можно получить по расположению фигуративной точки на фазовой диаграмме?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Фазовые равновесия. Общие понятия: фаза, компонент, число независимых компонентов, число термодинамических степеней свободы.
2. Общие термодинамические условия равновесия в гетерогенных системах и критерий направления процессов в гетерогенных системах.
3. Анализ правила фаз Д. У. Гиббса.
4. Что понимается под критической температурой растворимости.
5. Какие фазы называются сопряженными? Дайте их характеристику.
6. Что происходит в системе фенол-вода при ее нагревании. Показать изменения на фазовой диаграмме. Как при этом изменяется состав и масса сопряженных фаз?
7. Что происходит в системе фенол-вода при ее охлаждении. Как при этом изменяется состав и масса сосуществующих фаз?

Лабораторная работа № 5

Изучение процесса экстрагирования из растворов

Теоретическое введение:

Экстракция – это процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя, который не смешивается с первым и, как правило, растворяет извлекаемое вещество в большем количестве, чем первый. Этот процесс является одним из методов разделения веществ. Экстрагировать можно как твердые тела, так и жидкие, представляющие собой раствор какого-либо вещества или трудноразделимую смесь, а также различные соединения из растительного материала.

В качестве растворителей применяют различные вещества. Вода может служить для извлечения из смеси тех твердых веществ, которые растворимы в ней. Различные органические растворители (диэтиловый эфир, этиловый спирт, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензин и др.) чаще используют в лабораторной практике при экстракции органических соединений, но нередко и неорганических веществ.

Растворитель для экстрагирования должен обладать следующими свойствами:

- 1) мало растворяться в другом растворителе, который содержит экстрагируемое вещество;
- 2) заметно лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется;
- 3) быть сравнительно безопасным;
- 4) не должен химически взаимодействовать ни с экстрагируемым веществом, ни с растворителем, в котором оно растворено;
- 5) легко удаляться при выделении из него вещества.

Если в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей ввести третий компонент, то после установления равновесия этот третий компонент окажется присутствующим в обеих жидкостях (рисунок 2.15). Когда величина молекулы третьего компонента в обеих жидкостях одинакова, (отсутствуют явления диссоциации и ассоциации), то увеличение количества третьего компонента вызывает пропорциональное увеличение его в этих жидкостях.



Рисунок 2.15. Запаянная ампула со смесью диэтилового эфира, воды и уксусной кислоты:

1 – слой раствора кислоты в воде; 2 – слой раствора кислоты в эфире

Этот пример является частным случаем общей закономерности, которая носит название закона распределения Нернста–Шилова: отношение активностей (концентраций) вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями или газами, является при каждой данной температуре величиной постоянной:

$$\frac{C_1}{C_2} = K,$$

где C_1 – равновесная концентрация распределяющегося вещества в первой фазе; C_2 – равновесная концентрация распределяющегося вещества во второй фазе; K – константа, или коэффициент распределения.

В некоторых системах распределяющееся вещество вследствие диссоциации или ассоциации его молекул обладает неодинаковой средней величиной частиц в разных растворителях. В таких случаях соотношение неприменимо, а закон распределения принимает вид

$$\frac{C_1^n}{C_2} = K,$$

где $n = M_2/M_1$; M_1 – средняя молярная масса распределяющегося вещества в первой фазе; M_2 – средняя молярная масса распределяющегося вещества во второй фазе.

При распределении третьего вещества между несмешивающимися жидкостями возможен случай, когда степень диссоциации распределяющегося вещества в разных растворителях отличается. Обозначим степень диссоциации распределяющегося вещества в первом растворителе через α_1 , а во втором – α_2 . Тогда закон распределения примет вид

$$\frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)} = K.$$

Закон распределения широко используется при экстрагировании вещества из раствора. После n экстрагирований в исходном растворе останется экстрагируемое вещество массой m_n , которое можно вычислить по уравнению

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n,$$

где $m_0 = C_0MV_1$ – начальная масса экстрагируемого вещества; m_n – масса вещества, остающаяся в первоначальном растворе после 1, 2... n -го экстрагирования; V_1 – объем раствора, в котором находится экстрагируемое вещество; V_2 – объем растворителя, употребляемый для одного экстрагирования; K – коэффициент распределения экстрагируемого вещества условился обозначать отношением концентрации раствора, из которого экстрагируется распределяющееся вещество, к концентрации раствора, которым производится экстрагирование.

Примечание. $m_0 = C_0MV_1$.

Пример. Вода – уксусная кислота – диэтиловый эфир.

В воде уксусная кислота находится в виде молекул CH_3COOH (пренебрегаем очень малой степенью диссоциации этой кислоты в воде), молярная масса ее $M_1 = 60$ г/моль, концентрация в воде C_1 . В эфире уксусная кислота находится в виде простых молекул, следовательно, $M_2 = 60$ г/моль, концентрация в эфире будет C_2 , тогда: $n = M_1/M_2 = 60/60 = 1$ и $C_1/C_2 = K$.

Основные термины:

1. Экстракция (от позднелат. *extractio* – извлечение) – это процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя, который не смешивается с первым и, как правило, растворяет извлекаемое вещество в большем количестве, чем первый.

2. Закон распределения – отношение активностей (концентраций) вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, является при каждой данной температуре величиной постоянной.

Цель: научиться проводить экстрагирование.

Задание по работе:

1. Определить коэффициент распределения уксусной кислоты в системе эфир-вода.

2. Провести двукратную экстракцию уксусной кислоты из воды эфиром.

3. Вычислить теоретическое и практическое количество экстрагированной кислоты при двукратном экстрагировании.

Необходимое оборудование, посуда и реактивы:

1. Колбы с притертыми пробками на 100 мл – 4 шт..

2. Колбы конические на 100 мл – 2 шт.

3. Пипетки на 10 мл – 2 шт.

4. Пипетки на 2 мл – 2 шт.
5. Мерный цилиндр на 25 мл.
6. Бюретка на 25 мл.
7. Делительная воронка на 50 мл.
8. Резиновая груша.
9. Растворы уксусной кислоты: 0.25 н; 0.5 н; 1.0 н.
10. Раствор щелочи 0,25 н.
11. Диэтиловый эфир.
12. Раствор фенолфталеина.

Ход выполнения работы

1. Определение коэффициента распределения.

1.1. В три колбочки на 100 см³ наливают по 10 см³ (отмерить точно) водных растворов уксусной кислоты: 1 н; 0,5 н; 0,25 н. В каждую колбочку добавляют затем по 5 см³ эфира (отмерить пипеткой), колбы плотно закрывают пробками и встряхивают смесь в течение 15 минут. При встряхивании колб пробки следует придерживать и время от времени осторожно приоткрывать, выпуская избыток пара (иначе выскочит пробка). После этого колбы оставляют спокойно стоять до полного расслоения жидкостей (не менее 20 мин). В течение этого времени определяют концентрации исходных растворов уксусной кислоты. Для этого берут пробы по 2 см³ каждого из исходных растворов, переносят их в 3 конические колбы и титруют 0.25 н раствором NaOH в присутствии фенолфталеина (1 капля). Титрование повторяют до получения трёх сходящихся (различающихся не более чем на 0.1 мл) результатов. Результаты занести в таблицу 2.10.

Таблица 2.10. Результаты титрования исходного раствора уксусной кислоты

Концентрация исходного раствора уксусной кислоты, н	Количество щелочи, израсходованное на титрование аликвоты уксусной кислоты из водного раствора, мл			
	V_1^0	V_2^0	V_3^0	Среднее значение V^0
0.25				
0.5				
1.0				

1.2. После того, как приготовленные вначале смеси отстоятся, определяют концентрацию уксусной кислоты, оставшейся в водной фазе. Для этого из каждой колбы пипеткой на 2 см³ берут пробы (аликвоты) из водного слоя, переносят в конические колбы и оттитровывают щелочью, как описано выше. Поскольку водный слой находится внизу, для предотвращения попадания в пипетку верхнего слоя (эфирного), верхний конец пипетки закрывают пальцем и,

опустив пипетку до дна колбы, отбирают пробу. Затем проводят титрование по п. 1.1. Результаты титрования занести в таблицу 2.11.

Таблица 2.11. Результаты титрования раствора уксусной кислоты после однократного титрования

Номинальная концентрация исходного раствора уксусной кислоты, н	Количество щелочи, израсходованное на титрование аликвоты уксусной кислоты из водного раствора после однократного экстрагирования, мл			
	V ₁	V ₂	V ₁	Среднее значение
0.25				
0.5				
1.0				

1.3. По результатам титрования рассчитать концентрации исходных растворов и растворов уксусной кислоты после экстрагирования, используя формулу $C_k V_k = C_{щ} V_{щ}$: где C_k и $C_{щ}$ – концентрации кислоты и щелочи; V_k и $V_{щ}$ – объемы кислоты и щелочи соответственно. Результаты расчетов занести в таблицу 2.12.

Таблица 2.12. Характеристика растворов уксусной кислоты после однократного экстрагирования

Номинальная концентрация исходного раствора уксусной кислоты, н	Концентрация исходного раствора уксусной кислоты C_0 , н	Концентрация уксусной кислоты в воде после однократного экстрагирования C_1 , н	Коэффициент распределения К	Среднее значение коэффициента распределения
0.25				
0.5				
1.0				

1.4. Рассчитать коэффициент распределения для каждой концентрации по формуле

$$K = \frac{C_1}{C_2} = C_1 V_2 / (V_1 (C_0 - C_1)),$$

где C_0 – начальная концентрации уксусной кислоты в водном растворе; C_1 и C_2 – концентрации уксусной кислоты в водном растворе и в эфире соответственно после однократного экстрагирования; V_1 и V_2 – объемы водного раствора уксусной кислоты и эфира соответственно.

Вычислить среднее значение коэффициента распределения

$$K = (K_1 + K_2 + K_3) / 3.$$

2. Двукратное экстрагирование уксусной кислоты эфиром из водного раствора.

2.1. Для экстрагирования берут 20 см³ 0.25 н раствора СН₃СООН, эфира – 2 раза по 5 см³.

Порядок проведения опыта следующий. В колбу на 100 см³ наливают 20 см³ 0.25 н раствора СН₃СООН и к этому раствору добавляют 5 см³ эфира. Колбу закрывают пробкой и встряхивают в течение 15 мин, как и при определении коэффициента распределения. Затем содержание колбы переливают в делительную воронку и оставляют до полного расслоения жидкостей (ждать около 20 мин). После этого водный (нижний) слой сливают обратно в колбу, добавляют туда же вторую порцию эфира (5 см³), колбу закрывают пробкой и вновь встряхивают смесь в течение 15 мин, а затем содержание колбы переливают в делительную воронку и оставляют до полного расслоения жидкостей (ждать около 20 мин). После этого нижний слой сливают в колбу, из которой берут пипеткой три пробы по 2 см³ раствора, переносят в конические колбы и оттитровывают щелочью. Результаты титрования записывают в таблицу 2.13.

Таблица 2.13. Результаты титрования после двукратного экстрагирования 0.25 н раствора СН₃СООН

Раствор	Количество щелочи, израсходованное на титрование аликвоты уксусной кислоты из водного раствора, мл				Концентрация уксусной кислоты, н С
	V ₁	V ₂	V ₁	V _{ср.}	
Исходный раствор уксусной кислоты					
Раствор уксусной кислоты после двукратного экстрагирования					

2.2. Рассчитать массу кислоты в исходном растворе по формуле $m_0 = C_0 M V_1$, результат занести в таблицу 2.14.

2.3. Рассчитать массу кислоты в водном растворе после двукратного экстрагирования по результатам титрования по формуле $m_2 = C M V_1$, результат занести в таблицу 2.14.

2.4. Рассчитать массу кислоты в водном растворе после двукратного экстрагирования по результатам титрования по формуле

$$m_2 = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2,$$

где $V_1 = 20$ мл (объём исходного водного раствора уксусной кислоты), $V_2 = 5$ мл (объём диэтилового эфира). Результат занести в таблицу 2.14.

Таблица 2.14. Результаты двукратного экстрагирования уксусной кислоты из 0.25 н раствора

Концентрация исходного раствора уксусной кислоты	Масса уксусной кислоты в исходном растворе (m_0), г	Масса уксусной кислоты в растворе после двукратного экстрагирования (m_2), г	Расчетная масса уксусной кислоты в растворе после двукратного экстрагирования ($m_2^{теор}$), г

2.5. Вычислить степень извлечения кислоты из водного раствора по формуле

$$\eta = \frac{m_0 - m_2}{m_0} \cdot 100\%.$$

Выводы:

1. Определили коэффициент распределения уксусной кислоты в системе эфир-вода $K = \underline{\hspace{2cm}}$.
2. Провели двукратную экстракцию уксусной кислоты CH_3COOH из воды эфиром.
3. Вычислили теоретическое и практическое количество уксусной кислоты в результате извлечения ее путем двукратного экстрагирования: $m_2^{теор} = \underline{\hspace{2cm}}$; $m_2^{он} = \underline{\hspace{2cm}}$.
4. Рассчитали степень извлечения кислоты из водного раствора $\eta = \underline{\hspace{2cm}}$.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется экстракцией?
2. Сущность экстрагирования для системы диэтиловый эфир-вода.
3. Какие растворители применяются в данной работе?
4. Какие измерения нужно провести для расчета коэффициента распределения?
5. Как провести двукратное экстрагирование?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Приведите закон распределения Нернста-Шилова для разных систем.

2. Как вычисляется коэффициент распределения?
3. Что характеризует коэффициент распределения?
4. Каким требованиям должны удовлетворять растворители, применяемые при проведении экстрагирования?
5. Каковы оптимальные условия экстрагирования?
6. С какой целью проводят многократное экстрагирование?

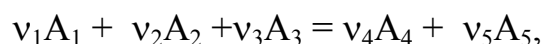
Тема IV. Химическая кинетика

Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором рассматривается зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, температуры, свойств среды, электромагнитного излучения и других факторов. Химическая кинетика позволяет не только рассчитать время достижения заданной степени превращения исходных веществ, но и найти условия, при которых это время будет минимальным, выбрать наиболее эффективные факторы воздействия на скорость протекания реакции.

Механизмом реакции называют совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция. Если реакция протекает путем прямого превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, то такая реакция называется элементарной. Большинство химических реакций не являются элементарными, а включают несколько элементарных стадий (актов) химического превращения. Такие реакции называются сложными.

Скорость химической реакции

Для реакций, описываемых стехиометрическим уравнением:



истинная скорость v выражается соотношением

$$V = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_1}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dC_2}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_3} \frac{dC_3}{d\tau} = \frac{1}{\nu_4} \frac{dC_4}{d\tau} = \frac{1}{\nu_5} \frac{dC_5}{d\tau}, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

где C_i – молярные концентрации веществ A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 .

Скорость – величина положительная, поэтому в случае ее расчета по изменению концентраций исходных веществ перед формулой ставится минус.

Основной закон химической кинетики

Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих веществ, возведенных в определенные степени.

Для вышеприведенной реакции закон действия масс запишется следующим образом:

$$V = k C_1^p C_2^q C_3^r,$$

где k – константа скорости химической реакции, представляет собой скорость реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ; p, q и r – числа, указывающие частный порядок реакции по компонентам A_1, A_2 и A_3 соответственно, определяются экспериментально. Полный (общий) порядок реакции (n) равен:

$$n = p + q + r.$$

Порядок реакции является экспериментальной величиной, он связан с опытной зависимостью скорости данной реакции от концентрации исходных

реагирующих веществ. Для простых (элементарных) реакций, протекающих в полном соответствии с их стехиометрическим уравнением (в одну стадию), он совпадает с молекулярностью. В гомогенной среде порядок реакции обычно принимает значения от 0.5 до 4.

Кинетическая классификация реакций

Все химические реакции формально делятся на реакции нулевого, первого, второго порядка и т. д.

1) Формы кинетических уравнений для реакции нулевого порядка имеют вид: дифференциальная – $-\frac{dc}{d\tau} = k$, интегральная – $k = \frac{C_0 - C}{\tau}$, где C_0 – исходная концентрация реагента; C – концентрация к моменту времени τ .

2) Формы кинетических уравнений для реакции первого порядка имеют вид: дифференциальная – $-\frac{dC}{d\tau} = kC$, интегральная – $k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C}$,

3) Для реакции второго порядка, если начальные концентрации реагентов одинаковы ($C_{0,1} = C_{0,2} = C_{0,3} = C$), дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид

$$-\frac{dc}{d\tau} = kC^2,$$

а интегральная форма кинетического уравнения такой

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right).$$

Вместо концентрации реагирующих веществ удобно пользоваться убылью их концентрации x . Если начальные концентрации реагирующих веществ обозначить через a и b , то их концентрации в каждый данный момент времени будут $a-x$ и $b-x$, и математическое выражение закона действия масс примет вид:

для реакции первого порядка-

$$-\frac{dx}{d\tau} = k \cdot (a - x), \quad (1)$$

для реакции второго порядка -

$$-\frac{dx}{d\tau} = k \cdot (a - x) \cdot (b - x). \quad (2)$$

В случае же, когда $a = b$, математическое выражение основного закона химической кинетики для реакции второго порядка будет иметь вид:

$$-\frac{dx}{d\tau} = k \cdot (a - x)^2 \quad (3)$$

При исследованиях той или иной реакции основной задачей является определение порядка реакции или, при известном порядке реакции, определение величины константы скорости реакции. На практике обычно пользуются интегральной формой приведенных выше выражений. Применяя интегральные уравнения, измеряют не скорость реакции, а концентрации реагирующих веществ или концентрации образующихся веществ в определенный момент времени.

Интегрируя уравнение (1), получим общее кинетическое уравнение первого порядка:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k\tau \quad \text{или} \quad K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (2), получаем общее кинетическое уравнение второго порядка:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k\tau \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{\tau(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (5)$$

Для частного случая, когда $a = b$ интегрированием уравнения (2), получаем следующее кинетическое уравнение второго порядка:

$$\frac{x}{a(a-x)} = k\tau \quad \text{и} \quad k = \frac{x}{\tau a(a-x)} \cdot$$

Зависимость скорости химической реакции от температуры

Зависимость скорости гомогенной реакции от температуры может быть приближенно выражена правилом Вант-Гоффа: при увеличении температуры на 10° скорость химических реакций возрастает в 2–4 раза. Правило Вант-Гоффа в математической формулировке можно представить в следующем виде

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}},$$

где k_{T_1} и k_{T_2} - константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, $\gamma = 2 \div 4$.

Отклонение от этого правила наблюдается для гетерогенных реакций, так как скорость их мало изменяется с температурой, и для биохимических реакций, для которых повышение температуры на один градус увеличивает скорость реакций в десятки и сотни раз.

Более точно и научно обоснованно влияние температуры на скорость реакции описывает теория активных столкновений, основы которой предложены шведским учёным С. Аррениусом. Суть этой теории отражена в следующих положениях:

1. Для того чтобы прореагировать, молекулы реагентов должны столкнуться.

2. Чтобы столкновения частиц действительно привели к химическому превращению, избыточная энергия сталкивающихся молекул должна превышать энергию активации (E), т. е. молекулы реагентов должны преодолеть некий потенциальный барьер.

Молекулы, имеющие избыточную энергию, больше, чем энергия активации, называются активными молекулами. В зависимости от доли активных молекул, скорость реакции может быть больше или меньше.

Зависимость константы (k) скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

и в интегральной форме $\ln k = -\frac{E}{RT} + const$, где E – энергия активации – избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой они должны обладать, чтобы вступить в реакцию; T – абсолютная температура; R – молярная газовая постоянная.

Записав уравнение Аррениуса для двух температур, легко получить выражение для расчета энергии активации

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

Молекулы перед столкновением должны быть сориентированы друг относительно друга определённым образом. Нужный вариант относительной ориентации приводит к реакции, в противном случае взаимодействия не происходит.

Основные термины:

1. Химическая кинетика – раздел физической химии, в котором рассматривается зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов, температуры и других факторов.

2. Скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

3. Молекулярность – число молекул, участвующих в элементарном акте.

4. Порядок реакции по данному веществу – степень, в которой концентрация данного вещества входит в уравнение скорости реакции.

5. Порядок реакции – число, равное сумме показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении.

6. Гомогенные реакции – реакции, протекающие в одной фазе (в смеси газов, жидком растворе или твердой фазе).

7. Гетерогенные реакции – реакции, протекающие на границе раздела двух фаз: твердое – твердое, твердое – жидкость, твердое – газ, жидкость – жидкость, жидкость – газ.

8. Энергия активации – избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой они должны обладать, чтобы вступить в реакцию.

Лабораторная работа № 6

Изучение кинетики растворения мрамора в минеральных кислотах

Цель работы: изучить химическую кинетику реакции растворения мрамора в растворе соляной кислоты, научиться определять порядок реакции и записывать уравнение кинетики в интегральном виде.

Задания по работе:

1. Определить константу скорости растворения мрамора (CaCO_3) в растворе HCl с концентрацией 0.1 н.

2. Записать уравнение кинетики изученной реакции в интегральном виде с учетом константы скорости реакции.

3. Построить график в координатах $\ln \frac{C_0}{C_0 - x} - \tau$.

4. Определить константу скорости растворения мрамора в растворе HCl графическим методом.

5. Определить константу скорости растворения мрамора в растворе HCl аналитическим методом.

6. Определить порядок реакции.

Необходимые оборудование и реактивы:

1. Параллелепипед из мрамора.

2. Медная проволока.

3. Штатив.

4. Стеклянная палочка.

5. Стеклянный мерный стакан на 100 мл.

6. Пипетка на 10 мл.

7. Бюретка.

8. 0.1н раствор HCl .

9. 0.1н раствор щелочи NaOH .

Ход выполнения работы:

1. Рассчитать площадь поверхности параллелепипеда из мрамора:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6, \text{ см}^2.$$

Примечание. Если форма отличается от параллелепипеда, то вычисляется площадь поверхности каждой грани.

2. Привязать параллелепипед медной проволокой к стеклянной палочке и поместить его в стеклянный стакан.

3. Определить титрованием начальную концентрацию раствора соляной кислоты.

4. Вылить в стакан с параллелепипедом 100 мл раствора соляной кислоты. Это приведет к реакции



5. Через 3 мин отобрать первую пробу (10 мл) для титрования щелочью. Далее пробы необходимо брать с интервалом в 2 минуты, предварительно перемешав раствор. Экспериментальные данные занести в таблицу 2.15.

Таблица 2.15. Результаты титрования раствора соляной кислоты и расчета константы (K) скорости реакции

Момент взятия пробы от начала реакции, мин	Объем щёлочи, пошедшей на титрование пробы, мл				$\ln \frac{C_o}{C} = \ln \frac{V_{и}^o}{V_{и}}$	K
	V ₁	V ₂	V ₃	V _{ср}		
0						-
3						
5						
7						
9						
11						

6. Рассчитать константу скорости гетерогенной реакции аналитическим методом для каждого момента времени по формуле

$$k = \frac{1}{S\tau} \ln \frac{C_o}{C} = \frac{1}{S\tau} \ln \frac{V_{и}^o}{V_{и}},$$

где S – площадь поверхности параллелепипеда, см²; τ – момент взятия пробы от начала реакции, мин; C_o – начальная концентрация кислоты, C – текущая концентрация кислоты. Расчеты занести в таблицу 2.16.

Примечание. При расчетах учесть, что $C_o/C = V_{и}^o/V_{и}$

7. Рассчитать среднее значение константы скорости реакции

$$K = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5}{5}.$$

8. Построить график в координатах $\ln \frac{V_o}{V} - \tau$, используя данные таблицы 2.16. Сделать вывод о порядке реакции.

Таблица 2.16. Данные для построения графика

τ	3	5	7	9	11
$\ln \frac{V_0}{V}$					

9. Вычислить угловой коэффициент: $tg\alpha = \frac{\Delta Y}{\Delta X}$

10. Вычислить константу скорости реакции по формуле $K = \frac{tg\alpha}{s}$.

Выводы:

1. Определили константу скорости растворения $CaCO_3$ в HCl аналитическим методом: $K = \frac{cm}{c}$.

2. Определили константу скорости растворения $CaCO_3$ в растворе HCl графическим методом $K = \frac{cm}{c}$.

3. Сделать вывод о порядке химической реакции.

4. Записать уравнение кинетики в интегральном виде с учетом константы скорости реакции.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Какой объем кислоты необходимо взять для проведения опыта?
2. В какой момент времени нужно налить раствор кислоты в стакан с мрамором?
3. Почему необходимо экспериментально определить начальную концентрацию кислоты?
4. В течение какого времени нужно проводить растворение мрамора?
5. С каким интервалом необходимо брать пробы кислоты?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Приведите формулировку основного закона химической кинетики. Запишите математическое выражение этого закона.
3. Физический смысл константы скорости реакции? Какие факторы влияют на ее величину?
4. Что называется молекулярностью химической реакции?
5. Когда порядок химической реакции совпадает с молекулярностью реакции?
6. Вывод уравнения для вычисления константы скорости реакции первого порядка.
7. Как можно определить порядок реакции?

Лабораторная работа № 7

Изучение кинетики реакции гидролиза сахарозы

Цель работы: Изучить кинетику реакции инверсии сахарозы, научиться определять порядок реакции и записывать уравнение кинетики в интегральном виде.

Задания по работе:

1. Определить константу скорости реакции инверсии сахарозы.
2. Записать уравнение кинетики изученной реакции в интегральном виде с учетом константы скорости реакции.

3. Построить график в координатах $\ln\left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha_\infty}\right) - \tau$. Определить по графику константу скорости реакции инверсии сахарозы.

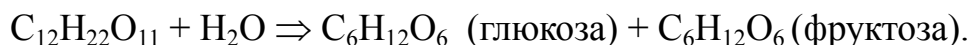
4. Определить порядок реакции.

Приборы, оборудование и реактивы:

1. Поляриметр круговой СМ-3.
2. Термостат.
3. Кювета для измерений,
4. Реакционный сосуд – колба на 50 мл,
5. Пипетки на 20 мл,
6. Сахароза, мелкокристаллическая.
7. Раствор HCl ~ 20 %,

Теоретическое введение:

При гидролизе сахарозы образуется глюкоза и фруктоза:



Все три вещества обладают асимметричным атомом углерода и являются оптически деятельными. Водный раствор сахарозы вращает плоскость поляризации проходящего света вправо ($[\alpha] = +66.55^\circ$), а раствор продуктов реакции – влево ($[\alpha]$ глюкозы равняется $+52.5^\circ$, фруктозы – -91.9°). По мере течения реакции правое вращение сменяется левым. Поэтому приведенную реакцию называют инверсией сахарозы.

Реакция гидролиза сахарозы при наличии избытка воды протекает как реакция первого порядка, т. е. скорость ее выражается уравнением (1)

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC, \quad (1)$$

а константа скорости – уравнением (2)

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}. \quad (2)$$

В ходе реакции концентрация сахарозы уменьшается, и плоскость поляризации постепенно поворачивается влево, так как образующаяся фруктоза об-

ладает левым оптическим вращением, более сильным, чем правое вращение глюкозы. Таким образом, за время течения реакции плоскость поляризации изменится от величины α_0 до величины α_∞ , т. е. на величину $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, пропорциональную исходной концентрации раствора сахара. Концентрация же сахарозы в каждый момент времени пропорциональна величине $(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$. Поэтому за ходом реакции удобно следить по изменению угла вращения плоскости поляризации света, вызванного раствором сахарозы. Величина угла вращения плоскости поляризации пропорциональна концентрации сахарозы в растворе:

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C, \quad (3)$$

где α – угол вращения; $[\alpha]$ – удельное вращение (угол вращения плоскости поляризации при прохождении луча через раствор толщиной слоя 1 дм и концентрацией 1 г/мл при 20 °С); l – толщина слоя раствора; C – концентрация сахарозы.

При неизменных во время опыта значениях $[\alpha]$ и l , обозначая через $k = 1/([\alpha] \cdot l)$ и $C = k\alpha$, имеем

$$C_0 = k[\alpha_0 - \alpha_\infty]; \quad C = k[\alpha_\tau - \alpha_\infty]. \quad (4)$$

С учетом (4) уравнение (2) принимает вид

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty} \right). \quad (5)$$

Порядок выполнения работы:

Измерение угла вращения плоскости поляризации проводят на круговом поляриметре СМ-3 (рисунок 2.16).



Рисунок 2.16. Поляриметр СМ-3:

1 – измерительный винт; 2 – окуляр; 3 – шкала

1. Перед началом измерений необходимо хорошо промыть кювету (рисунок 2.17) дистиллированной водой.

2. Найти нулевое положение анализатора. Для этого поляриметрическую трубку (кювету) наполнить дистиллированной водой и вложить в камеру прибора.

Кювета наполняется водой или раствором до тех пор, пока на верхнем её конце не появится выпуклый мениск жидкости. Мениск сдвигается в сторону при помощи покровного стекла. Затем на покровное стекло положить резиновую прокладку, прижать втулкой и затянуть гайкой, которую необходимо затянуть так, чтобы не было напряжений в покровных стёклах, и кювета не подтекала.

После наполнения кюветы исследуемым раствором покровные стёкла с наружной стороны должны быть тщательно протёрты мягкой салфеткой. В кювете не должно оставаться пузырьков воздуха. Если они имеются, то их необходимо наклонами завести в утолщённую часть кюветы, чтобы они не мешали наблюдению.



Рисунок 2.17. Кювета поляриметра

Вращением расположенного снизу винта (1) (см. рисунок 2.16) добиваются равной освещённости обоих полей светового круга (рисунок 2.18).

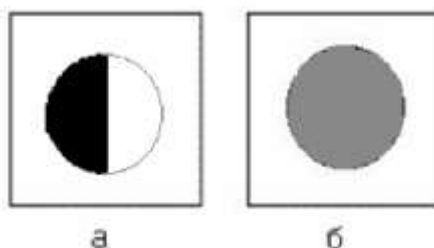


Рисунок 2.18. Вид поля зрения после ввода кюветы с водой или раствором (а), вид поля зрения после установки равной освещённости (б)

Отсчет на шкале произвести с помощью нониуса (рисунок 2.19).

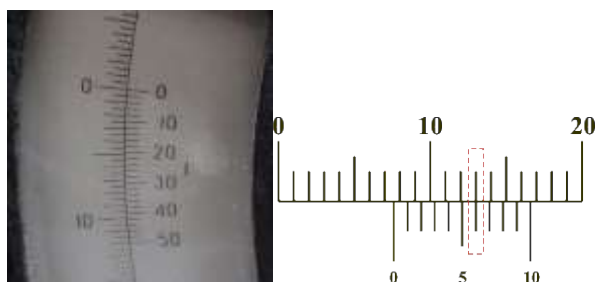


Рисунок 2.19. Шкала поляриметра с нониусом (справа нижняя шкала – нониус)

Примечание. Нониус (рисунок 2.19) – вспомогательная шкала, устанавливаемая на различных измерительных приборах и инструментах, служащая для более точного определения количества долей делений основной шкалы.

На рисунке 2.19 нониус показывает 7 целых 6 десятых деления основной верхней шкалы. Целая часть обычно определяется по показаниям нулевого деления нониуса, а дробная часть определяется по номеру того деления нониуса, которое точно совпадает с делением основной шкалы (обведено красным пунктиром). Замечают, какому делению шкалы это соответствует. Полученный результат записывают. Если условие одинаковой освещённости полей светового круга не соответствует нулю на шкале прибора, за нуль следует принять найденное экспериментальное значение, называемое поправкой (b). Значение углов вращения плоскости поляризации следует определять с учётом этой поправки.

Если раствор в кювете поляриметра вращает плоскость поляризации вправо, то угол вращения равен отсчёту по шкале прибора за вычетом нулевой поправки.

Если раствор в кювете левовращающий, то угол вращения равен отсчёту по шкале прибора минус нулевая поправка, минус 360° .

3. В мерной колбе ёмкостью 50 мл приготовить 10–20% -ный раствор сахарозы (по указанию преподавателя). Из этой колбы пипеткой отбирают 20 мл раствора сахарозы, вливают раствор в сухую колбу на 50 мл и смешивают его с 20 мл 20%-ного раствора соляной кислоты.

Приготовленную смесь быстро наливают в поляриметрическую трубку, устанавливают трубку в поляриметр и делают первое измерение (вид шкалы поляриметра приведён на рисунке 2.19), записав время. Второе измерение нужно сделать через 5 мин от начала опыта, далее измерения делать в соответствии с таблицей 2.17.

4. Оставшуюся в колбе смесь раствора сахарозы и кислоты сразу же начинают нагревать с обратным холодильником в термостате при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ (при температурах выше 70°C сахароза разрушается и раствор бурлит). При этом за 30 мин (знак «∞» в таблице 2.17) реакция инверсии пройдёт практически до конца. Охладив раствор до комнатной температуры, вливают его в поляриметрическую трубку и делают последнее измерение.

Все результаты измерений занести в таблицу 2.17.

Таблица 2.17. Результаты измерения угла вращения плоскости поляризации в процессе протекания реакции инверсии сахарозы. Температура опыта $t = \underline{\hspace{2cm}}$ °C

№	Время от начала реакции, мин	Измеренный угол вращения α_t'	Угол с поправкой α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k_t	k_{cp}
1	0						
2	5						
3	10						
4	20						
5	30						
6	45						
7	∞						

5. Вычислить значения величин, приведенных в таблице 2.17, с учетом поправки b_{cp} . Учитывая, что раствор сахарозы разбавляется раствором кислоты как 1:1, начальный угол вращения плоскости поляризации необходимо рассчитать по формуле

$$\alpha_o = \frac{\alpha^1 \pm b_{cp}}{2}.$$

Угол вращения плоскости поляризации α с учетом поправки рассчитывается по формуле $\alpha = \alpha' \pm b_{cp}$

6. Рассчитать для каждого момента времени константу скорости, а затем среднее значение (k_{cp}).

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right).$$

7. Построить график в координатах $\ln \left(\frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) - \tau$ (см. образец рисунка 2.20).

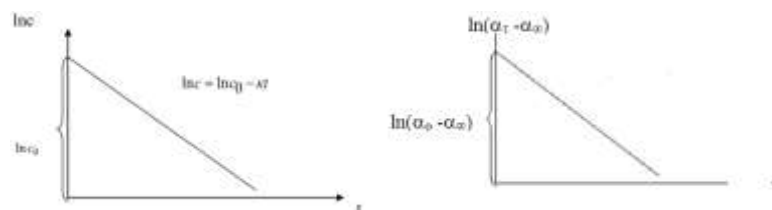


Рисунок 2.20. Зависимость $\ln(C-C_0)$ или $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ от времени

8. Определить угловой коэффициент (тангенс угла наклона графика), который равен константе скорости инверсии сахарозы $k = \text{tg } \beta$.

9. Рассчитать время полураспада сахарозы по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{cp}} .$$

Выводы:

1. Определили константу скорости реакции инверсии сахарозы аналитическим методом: $k = \frac{cM}{c}$.
2. Определили константу скорости реакции инверсии сахарозы графическим методом $k = \frac{cM}{c}$.
3. Сделать вывод о порядке химической реакции.
4. Записать уравнение кинетики в интегральном виде с учетом константы скорости реакции.
5. Определили период полураспада сахарозы $\tau_{1/2} = \dots$.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Порядок работы на поляриметре.
2. Какой объем раствора сахарозы нужно приготовить?
3. Какой объем раствора кислоты необходимо взять для разбавления раствора сахарозы?
4. В течение какого времени нужно проводить измерение вращения плоскости поляризации?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Приведите формулировку основного закона химической кинетики. Запишите математическое выражение этого закона.
3. Физический смысл константы скорости реакции? Какие факторы влияют на ее величину?
4. Что называется молекулярностью химической реакции?
5. Когда порядок химической реакции совпадает с молекулярностью реакции?
6. Вывести уравнение для вычисления константы скорости реакции первого порядка.
7. Как можно определить порядок реакции?

Лабораторная работа № 8

Изучение кинетики реакции омыления сложного эфира гидроксид-ионами

Цель лабораторной работы: изучить кинетику реакции второго порядка, научиться определять порядок реакции и записывать уравнение кинетики в интегральном виде.

Задание по работе:

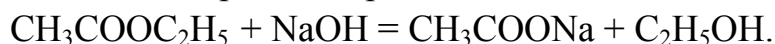
1. Провести реакцию омыления уксусноэтилового эфира при двух температурах.
2. Определить константы скорости реакции омыления эфира при двух температурах опыта.
3. Вычислить энергию активации реакции омыления уксусноэтилового эфира.
4. Записать уравнение кинетики изученной реакции в интегральном виде с учетом константы скорости реакции.
5. Построить график в координатах $\ln \frac{V\tau}{V\tau - V_\infty} - \tau$.

Необходимые оборудование, посуда, реактивы:

1. Термостат.
2. Мерные колбы на 50 см³ – 4 шт.
3. Пипетка на 10 см³.
4. Колбы на 250 см³ – 3 шт.
5. Обратный холодильник.
6. Колбы для титрования – 2 шт.
7. Мерный цилиндр на 50 см³.
8. Водяная баня.
9. Стакан для охлаждающей смеси на 200 см³.
10. Раствор уксусноэтилового эфира 0.02 н.
11. Раствор едкого натрия 0.025 н.
12. Раствор соляной кислоты 0.02 н.
13. Раствор фенолфталеина.

Теоретическое введение:

В реакционной смеси протекает реакция



Обозначим через V_0 , V_τ и V_∞ объем кислоты, идущей на нейтрализацию щелочи в пробе (10 см³) до начала реакции, в момент времени τ и по окончании реакции. Если начальная концентрация раствора NaOH в реакционной смеси – a , то справедливо равенство

$$10 \cdot a = V_0 C_k \quad \text{и} \quad a = V_0 \cdot C_k / 10.$$

Так как на 1 моль эфира расходуется при омылении 1 моль щелочи, то начальная концентрация эфира (b) в пробе определяется разностью между исходным и конечным количеством щелочи, т. е.

$$10(a - b) = V_{\infty}C_K \quad \text{и} \quad (a - b) = V_{\infty}C_K / 10.$$

Отсюда $b = (V_0 - V_{\infty}) C_K / 10$.

Аналогично $10(a - x) = V_{\tau}C_K$ и $a - x = V_{\tau}C_K / 10$.

Отсюда $x = (V_0 - V_{\tau})C_K / 10$ и $b - x = (V_{\tau} - V_{\infty}) C_K / 10$,

где x – расход эфира (или щелочи); (a – x) и (b – x) – текущие концентрации щелочи и эфира соответственно.

Константа скорости реакции рассчитывается по формуле (см. теоретическое введение)

$$K = \frac{1}{\tau(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}.$$

Подставляя в эту формулу полученные выше величины, получим:

$$K = \frac{10}{V_{\infty} \cdot C_K \cdot \tau} \cdot \ln \frac{(V_0 - V_{\infty}) \cdot V_{\tau}}{(V_{\tau} - V_{\infty}) \cdot V_0}, \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1}.$$

Энергия активации (E, Дж/моль) вычисляется по формуле:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1},$$

где R = 8.314 Дж/моль, молярная газовая постоянная; K₁ и K₂ – константы скорости реакции при температурах T₁ и T₂ соответственно (T = 273 + t °C).

Ход выполнения работы:

1. В две мерные колбы на 50 см³ налить до метки 0.02 н раствор уксусно-этилового эфира, в две другие – 0.025 н раствор NaOH (берется в избытке).

2. Две колбы, одну с эфиром, другую с щелочью, а также колбу, в которой будет протекать реакция, поместить в термостат при температуре не менее 310 К (температуру фиксировать точно) на 20 минут.

3. Охладить до 2–3 °C 250 см³ дистиллированной воды. Для этого колбу с водой поместить в сосуд, содержащий смесь воды и льда.

4. За время выдерживания растворов в термостате определить количество кислоты (V_K), идущей на нейтрализацию щелочи, содержащейся в пробе до начала реакции. Для этого взять пипеткой из склянки 10 см³ щелочи, перенести в колбочку для титрования, добавить 20 см³ дистиллированной воды и 1–2 капли раствора фенолфталеина и оттитровать 0.02 н раствором соляной кислоты. Определение провести 3 раза и вычислить среднее количество кислоты, пошедшее на титрование данного объема раствора щелочи. Поскольку в

10 см³ реакционной смеси (эфира и щелочи) объемом 10 см³ будет содержаться 5 см³ раствора щелочи, то, очевидно, что $V_0 = V_K/2$ – объем кислоты, пошедшей на титрование реакционной смеси до реакции.

5. Растворы эфира и щелочи, выдержанные в термостате, вылить в реакционную колбу на 250 см³ и тщательно перемешать. Отметить момент слияния растворов с точностью до 0.5 мину, который является началом реакции. После этого колбу с реакционной смесью поместить в термостат.

6. Спустя 5 мин после начала реакции взять пипеткой 10 см³ реакционной смеси и перенести в колбу для титрования. Для замедления реакции в эту же колбу добавить 20 см³ дистиллированной воды, охлажденной примерно до 1–2 °С, затем добавить 1–2 капли фенолфталеина и быстро оттитровать кислотой. Следующие пробы взять через 10, 20 и 40 мин от начала реакции.

7. Чтобы реакцию быстро довести до конца, колбу с оставшейся реакционной смесью снабдить обратным холодильником (во избежание улетучивания эфира) и нагревать на водяной бане (температура около 100 °С) в течение 30 мин (в таблицах 2.18 и 2.19 соответствует символ «∞»). После этого смесь охладить и оттитровать 3 раза.

8. Параллельно необходимо проводить опыты при комнатной температуре в соответствии с п. 6. Результаты титрования занести в таблицы 2.18 и 2.19.

Таблица 2.18. Результаты титрования при определении концентрации щелочи. Температура опыта $T_1 = \underline{\quad}$ °С

№ пробы	Время от начала опыта τ , мин	Объем кислоты V_τ , пошедшей на титрование, мл				$V_\tau - V_\infty$	К	ΔK
		V_1	V_2	V_3	$V_{cp.}$			
0	0					-	-	-
1	5							
2	10							
3	20							
4	40							
5	∞							

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Запишите уравнение реакции омыления эфира.
2. Что называется порядком реакции?
3. Как определяется начальная концентрация щелочи в реакционной смеси?
4. Почему щелочь берется в избытке?
5. При каких температурах проводится реакция омыления эфира?
6. Зачем при титровании добавляется холодная вода?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Напишите уравнение кинетики для реакции второго порядка в дифференциальном виде.
2. Почему изменяется скорость химических реакций при изменении температуры?
3. Сформулируйте правило Вант–Гоффа.
4. Сделайте анализ уравнения Аррениуса.
5. Что называется энергией активации химической реакции?
6. Что такое катализатор? На чем основано действие катализатора на изменение скорости реакции?
7. Какое состояние называется химическим равновесием? Почему химическое равновесие называется динамическим и подвижным?
8. В чем состоит физический смысл константы химического равновесия?
9. Сформулируйте принцип Ле Шателье.

Тема V. Электрохимия

Электропроводность растворов электролитов

Электролитами называют вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью. Соответственно, различают твердые электролиты, расплавы и растворы электролитов. В более узком смысле электролитами называют вещества, молекулы которых в растворе способны распадаться на ионы в результате процесса электролитической диссоциации. Растворы электролитов также часто называют электролитами.

По способности к электролитической диссоциации электролиты условно разделяют на сильные и слабые. Сильные электролиты в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы. Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично. Доля диссоциированных молекул электролита называется степенью диссоциации ($\alpha = n/N$). Степень диссоциации α электролита связана с константой диссоциации K законом разбавления Оствальда, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

где C – молярная концентрация электролита.

Способность растворов электролитов проводить электрический ток обусловлена ионами, образующимися при диссоциации электролитов. Экспериментальное изучение электропроводности растворов (кондуктометрия) является одним из важных направлений физико-химического анализа и позволяет получать информацию о различных свойствах растворов - определять степени и константы диссоциации электролитов, растворимость труднорастворимых солей и т. п. Применяют также кондуктометрическое титрование, в котором точки эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора.

Электропроводность g раствора - величина, обратная его сопротивлению R :

$$g = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l},$$

где ρ – удельное сопротивление; S - площадь электродов; l – расстояние между электродами; $\chi = 1/\rho$ – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (сименс: $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

Удельной электропроводностью χ («каппа») раствора называется электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Зависимость удельной электропроводности растворов электролитов от молярной концентрации представлена на рисунке 2.21.

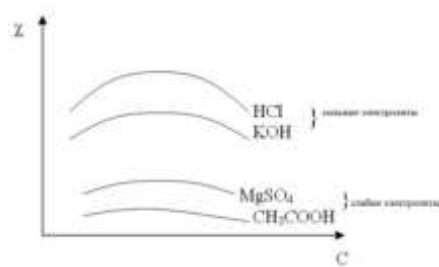


Рисунок 2.21. Зависимость удельной электропроводности растворов электролитов от молярной концентрации

Анализ графических зависимостей сильных электролитов: с увеличением C величина χ возрастает за счет увеличения количества ионов в растворе; дальнейшее увеличение C приводит к уменьшению χ за счет уменьшения скорости движения ионов вследствие их большого количества и межионного взаимодействия.

Анализ графических зависимостей слабых электролитов: с увеличением C величина χ возрастает незначительно за счет увеличения количества ионов в растворе; дальнейшее увеличение C приводит к уменьшению χ за счет того, что с ростом C степень диссоциации падает и количество ионов уменьшается.

Эквивалентная электропроводность λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\chi}{C},$$

где C – молярная концентрация раствора моль/ м^3 .

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, содержащего 1 моль эквивалентов растворенного электролита и находящегося между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Эквивалентная электропроводность λ растворов электролитов возрастает с ростом разбавления раствора (рисунок 2.22) и при бесконечном разбавлении (бесконечно малой концентрации) асимптотически приближается к предельному λ^0 , которое называется предельной эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении, соответствующем отсутствию межионного взаимодействия. Для слабых электролитов предельного значения λ^0 экспериментально достичь не удастся.

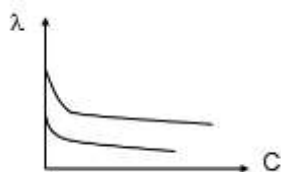


Рисунок 2.22. Зависимость эквивалентной электропроводности разбавленных растворов от концентрации

В разбавленных растворах сильных электролитов выполняется эмпирический уравнение Кольрауша:

$$\lambda = \lambda^\circ - A\sqrt{C},$$

где λ и λ° – эквивалентная электропроводность раствора при концентрации C и при бесконечном разведении соответственно, A – константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя.

Строя график зависимости λ от \sqrt{C} (рисунок 2.23) и экстраполируя ее на нулевую концентрацию, из отсекаемого на оси ординат отрезка можно установить значение λ° .

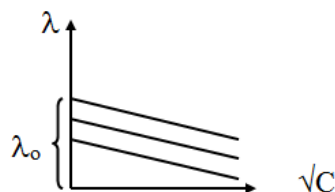


Рисунок 2.23. Зависимость эквивалентной электропроводности разбавленных растворов сильных электролитов от \sqrt{C}

Для слабых электролитов такая экстраполяция невозможна из-за нелинейности получаемой зависимости.

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов в растворе. Скорость движения v_i [$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$] иона в растворе пропорциональна напряженности приложенного электрического поля E [$\text{В}\cdot\text{м}^{-1}$]:

$$v_i = u_i E.$$

Коэффициент пропорциональности u_i [$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}\text{В}^{-1}$] называется абсолютной подвижностью иона. Произведение $u_i F$ ($F=96500$ Кл/моль – постоянная Фарадея) называется подвижностью иона λ_i , [$\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$]:

$$\lambda_i = u_i F.$$

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется предельной подвижностью иона и обозначается λ_i° . Согласно закону Кольрауша о независимой миграции ионов эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катионов и анионов:

$$\lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ.$$

Физический смысл закона заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

$$\lambda = F(V_+ + V_-) = F(v_+ + v_-).$$

Для нахождения предельной подвижности отдельного иона необходимо знать вклад каждого вида ионов в общую электропроводность раствора. Доля тока, переносимая данным ионом, называется числом переноса t_i иона. Для бинарного электролита

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda^i}$$

и

$$t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda^i},$$

где I_+ и I_- – слагаемые общего тока, связанные с катионами и анионами.

Если в растворе содержится несколько электролитов, то число переноса t_i иона равно

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i},$$

причем по определению $\sum t_i = 1$. Зная числа переноса катиона и аниона, по закону Кольрауша можно рассчитать предельную подвижность отдельного иона. Поскольку в общем случае подвижности катиона и аниона изменяются от концентрации неодинаково, то числа переноса зависят от концентрации раствора. Кроме того, числа переноса для одной и той же соли в разных растворителях различаются, что объясняется разной сольватацией катионов и анионов в разных растворителях.

Так как передача электричества через раствор осуществляется движением ионов, то удельная электропроводность раствора тем выше, чем больше концентрация ионов и чем больше их абсолютные скорости: она будет пропорциональна сумме количества электричества, переносимого обоими ионами, т. е. их концентрации, умноженной на сумму $(V_+ + V_-)$ скоростей их движения. Если его степень диссоциации α , то для удельной электропроводности можно получить выражение:

$$\chi = C \cdot \lambda = \alpha \cdot C \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) = \alpha \cdot C \cdot F(V_+ + V_-)$$

где C – молярная концентрация, моль/м³. Если C выразить в моль/л, то формула принимает вид

$$\chi = \frac{\alpha \cdot C}{1000} \cdot F(V_+ + V_-).$$

Сильные электролиты в растворах любой концентрации полностью диссоциированы на ионы, т.е. для них $\alpha=1$. Таким образом, если бы скорости движения ионов оставались непостоянными, то удельная электропроводность сильного электролита линейно возросла бы с концентрацией раствора. Это имеет место лишь при небольших концентрациях электролита, где взаимодействие ионов незначительно. Однако с увеличением концентрации раствора скорость движения ионов падает, поскольку движение иона каждого отдельно взятого тормозят ионы противоположного знака, и чем больше их число в единице объема, тем сильнее эффект торможения. В результате на кривой зависимости удельной электропроводности от концентрации может наблюдаться плоский максимум (рисунок 2.23) эффект торможения становится настолько сильным,

что при дальнейшем увеличении концентрации раствора удельная электропроводность падает.

В растворах слабых электролитов λ и λ^0 связаны со степенью диссоциации α электролита уравнением:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}.$$

Кроме того, выполняется закон разведения Оствальда, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)},$$

где K – константа диссоциации слабого электролита. Предельные подвижности ионов приводятся в справочниках. Их можно использовать для нахождения предельных электропроводностей электролитов, основываясь на законе Кольрауша. Особенно это важно в случае слабых электролитов. Для сильных электролитов отношение λ / λ_0 называют коэффициентом электропроводности

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(\frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_{0+} + \lambda_{0-}} \right).$$

Следовательно, коэффициент электропроводности сильного электролита в данном растворе равен отношению суммы подвижностей ионов при данной концентрации к сумме предельных подвижностей ионов.

Основные термины:

1. Электролит – вещество, которое проводит электрический ток вследствие диссоциации на ионы, что происходит в растворах и расплавах.
2. Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул в растворе или расплаве электролита на ионы.
3. Степень электролитической диссоциации ($\alpha = n/N$) – доля молекул электролита распавшихся на ионы.
4. Электропроводность — способность тела (среды) проводить электрический ток под воздействием электрического поля.
5. Удельная электропроводность раствора – электропроводность объема раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.
6. Эквивалентная электропроводность – электропроводность объема раствора, содержащего 1 моль эквивалентов растворенного электролита и находящегося между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.
7. Число переноса – доля тока, переносимая ионом данного вида.

Электродные потенциалы

Электрод – это металлическая пластина, погруженная в раствор электролита.

Потенциал электрода или электродный потенциал металла – это разность потенциалов, которая возникает на границе раздела фаз металл-раствор при погружении металла в раствор электролита в результате взаимодействия поверхностных ион-атомов металла, находящихся в узлах кристаллической решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. Это связано с образованием двойного электрического слоя (ДЭС), т. е. несимметричного распределения заряженных частиц у границы раздела фаз. Иначе говоря, электродный потенциал – разность потенциалов в ДЭС.

Результатом установившегося динамического равновесия является возникновение двойного электрического слоя (рисунок 2.24), который напоминает плоский конденсатор, одна из обкладок которого представлена поверхностью металла, а другая – слоем ионов, находящихся в растворе. Однако ионный слой не весь сосредоточен у поверхности металла, а вследствие теплового движения частично размыт в растворе.

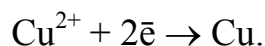


Рисунок 2.24. Двойной электрический слой на границе раздела фаз металл – раствор

Рассмотрим контакт цинковой пластины с электролитом, содержащим катионы Zn^{2+} . В этом случае ионы Zn^{2+} начинают переходить в раствор (рисунок 2.25) до установления равновесия окислительно-восстановительной реакции:



На поверхности медной пластины (рисунок 2.25) происходит аналогичный процесс



Вследствие того, что атомы цинка уходят в виде положительно заряженных ионов, на цинковой пластине образуется избыток свободных электронов и она заряжается отрицательно, а в слое жидкости вблизи поверхности цинка образуется избыток положительных ионов и, следовательно, этот слой заряжается положительно (рисунок 2.25,а). Таким путем на границе жидкости и металла возникает двойной электрический слой из пространственно разделенных зарядов противоположного знака. Эти заряды будут противодействовать дальнейшему переходу металла в раствор – отрицательные пластины удерживают положительный ион металла, а положительный заряд электролита отталкивает

ион металла назад на пластину. Иными словами, электрическое поле двойного слоя на границе металл – жидкость противодействует дальнейшему переходу ионов металла в раствор. Устанавливается равновесие между химическими по своей природе силами стремления металла перейти в раствор и электрическими силами, им противодействующими. Аналогичный процесс идет вблизи медной пластины (рисунок 2.25, б).



Рисунок 2.25. Образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз:

металл – раствор электролита. а – за счет выхода ионов из металла Zn^{2+} ;
б – за счет адсорбции ионов Cu^{2+} на поверхности металла

Схематическая запись электродов: цинкового – Zn^{2+}/Zn (Ox_1/Red_1) и медного – Cu^{2+}/Cu (Ox_2/Red_1); Ox (металл) и Red (катион) окисленная и восстановленная формы соответственно. Электродный потенциал вычисляется по уравнению Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}},$$

где φ_0 – стандартный электродный потенциал – потенциал, возникающий на границе металл - раствор при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л и температуре 298 К; $R = 8.31$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹ – молярная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; $F = 96500$ Кл · моль⁻¹; z – число электронов, участвующих в электродной реакции; $a_{Me^{z+}} = f_{Me^{z+}} \cdot C_{Me^{z+}}$ – активность ионов металла; $f_{Me^{z+}}$ – коэффициент активности иона; $C_{Me^{z+}}$ – концентрация ионов металла.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить принципиально невозможно, поэтому измеряют разность потенциалов, составляя электрохимическую цепь (гальванический элемент) из данного электрода и электрода сравнения, потенциал которого известен (потенциал стандартного водорода электрода условно принят равным нулю).

Гальванический элемент – это устройство, составленное из двух электродов, в котором окислительно-восстановительные реакции осуществляются на

электродах, а химическая энергия непосредственно превращается в электрическую энергию.

Например, если из окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu составить электрохимическую цепь (цинковую и медную пластинки поместить соответственно в растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$, разделенные диафрагмой или электролитическим мостиком), то получим гальванический элемент Даниэля–Якоби (рисунок 2.26).

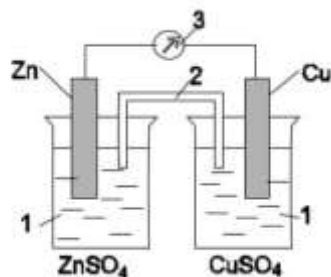
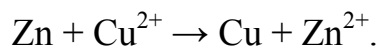


Рисунок 2.26. Гальванический элемент Даниэля-Якоби:

1 – растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$; 2 – электролитический мостик; 3 – потенциометр

Для внешней цепи этой электрохимической системы цинковый электрод станет отрицательным полюсом ($\varphi_0 = -0.76$ В), а медный – положительным ($\varphi_0 = +0.34$ В). Если замкнуть внешнюю цепь, то вследствие разности потенциалов цинка и меди, часть электронов с цинковой пластины перейдет на медную пластину. Это нарушит равновесие в двойном слое у цинка (его потенциал повысится) и у меди (ее потенциал понизится). Изменение потенциала связано с изменением концентрации катионов металла у электродов. Обе системы Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu снова стремятся к равновесию за счет окисления цинка ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) и восстановления меди ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$). Этими процессами сохраняется разность потенциалов пластинок, обеспечивающая электрический ток в цепи. Во внутреннем участке цепи анионы SO_4^{2-} перемещаются от медного электрода, где их избыток, к цинковому, а катионы Zn^{2+} и Cu^{2+} – в обратном направлении, обеспечивая протекание ионного тока в растворе. Суммарный процесс выражается тем же уравнением реакции, что и при непосредственном взаимодействии окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu :



Электрический ток в гальваническом элементе возникает за счет окислительно-восстановительной реакции, протекающей так, что окислительный и восстановительный процессы оказываются разделенными пространственно: на положительном электроде (катоде) происходит процесс восстановления, а на отрицательном (аноде) – процесс окисления. Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов электродов.

При схематической записи гальванического элемента, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода

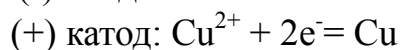
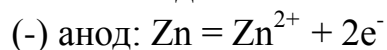
(металлом) и проводником 2-го рода (электролитом) обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами. Схема элемента Даниэля-Якоби, например, записывается в виде



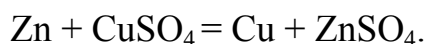
Для упрощения в таких схемах обычно опускается внешняя цепь. Разность равновесных окислительно-восстановительных потенциалов катода и анода определяет электродвижущую силу (ЭДС) E° гальванического элемента, для элемента Даниэля-Якоби она равна ($E = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}}$; катод – электрод с большим потенциалом)

$$E^{\circ} = \varphi_{\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}}^{\circ} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ В.}$$

На цинковом электроде (аноде) происходит потеря электронов – процесс окисления цинка; на медном электроде (катоде) происходит присоединение электронов – восстановление ионов меди:



Суммарно в молекулярном виде



В результате окислительно-восстановительной реакции цинковый электрод постепенно растворяется, а на медном электроде выделяется металлическая медь.

Хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl) широко применяется на практике и может быть легко изготовлен в лабораторных условиях. По своим характеристикам он приближается к абсолютно неполяризуемому электроду. Строение хлоридсеребряного электрода изображено на рисунке 2.27. Основой электрода служит металлическое серебро с припаянным и изолированным соединительным проводом. Снаружи серебро покрыто осаждённой солью AgCl. Эта соль малорастворима в воде, поэтому электрод не разрушается со временем. Электрод погружен в электролит, основным анионом в котором является Cl^{-} . Для наилучшего результата раствор электролита должен быть насыщен AgCl, чтобы уменьшить всякую вероятность растворения поверхностной плёнки электрода.

Реакция, протекающая на электроде



Уравнение Нернста для хлоридсеребряного электрода $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl}$ записывается в следующем виде

$$\varphi_{\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{Cl}^{-}} = 0,222 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^{-}}.$$

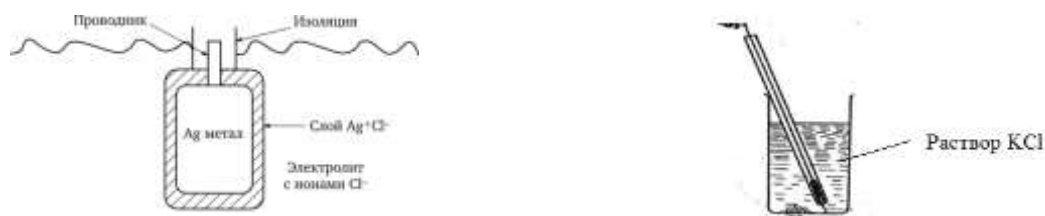


Рисунок 2.27. Схема хлоридсеребряного электрода

Хингидронный электрод (Pt/хингидрон, H^+ , рисунок 2.28) представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, (поскольку хингидрон малорастворимое в воде вещество, раствор получается насыщенным), затем в раствор помещают гладкую платиновую проволочку (или пластинку) способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:

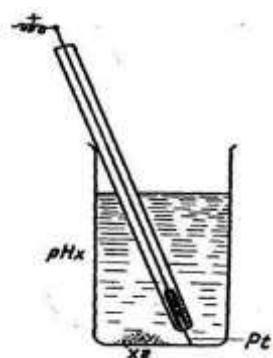
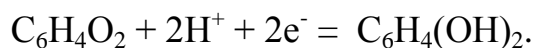


Рисунок 2.28. Устройство хингидронного электрода

Хингидронный электрод относится к окислительно-восстановительным, т. е. таким, у которых металл не принимает участия в электродной реакции, а является проводником электронов. Хингидронный электрод используется для измерения рН в интервале от 0 до 6; в буферных растворах в отсутствие сильных окислителей в интервале от 0 до 8.5.

Зависимость электродного потенциала хингидронного электрода от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$\varphi_{ХГ} = \varphi_{ХГ}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X \cdot a_{H^+}^2}{a_{ГХ}} = \varphi_{ХГ}^0 + 0.000198 \cdot T \cdot \lg \frac{a_X \cdot a_{H^+}}{a_{ГХ}}$$

Стандартный потенциал $\varphi_{ХГ}^0 = 0,699$ В. Зависимость от температуры задается выражением

$$\varphi_{ХГ}^0 = 0.6992 - 7.4 \cdot 10^{-4} (t - 25).$$

В кислых растворах степень диссоциации гидрохинона ничтожно мала, и поэтому активности хинона и гидрохинона можно считать равными друг другу ($a_x = a_{xг}$). В этом случае потенциал хингидронного электрода будет зависеть лишь от активности ионов водорода, т.е. от рН ($pH = -\lg a_{H^+}$) раствора

$$\varphi_{xг} = \varphi_{xг}^0 + 0.000198 \cdot T \cdot \lg a_{H^+} = \varphi_{xг}^0 - 0.000198 \cdot T \cdot pH .$$

К недостаткам хингидронного электрода следует отнести то, что он применим только в кислой среде и слабощелочной. В щелочной среде диссоциация гидрохинона становится заметной (образуется соль гидрохинона) и отношение активностей хинона и гидрохинона не равно единице. Хингидронный электрод удобен в работе и позволяет определять рН кислых и слабощелочных растворов с достаточной точностью. В щелочных растворах (при $pH > 8$) он не дает точных показаний из-за диссоциации гидрохинона, в результате чего концентрация гидрохинона меняется.

Если собрать гальванический элемент на основе хингидронного и хлоридсеребряного электродов, то ЭДС этой цепи будет равна

$$E = \varphi_{xг} - \varphi_{Ag|AgCl,Cl^-} = \varphi_{xг}^0 - 0.000198 \cdot T \cdot pH - \varphi_{Ag|AgCl,Cl^-} .$$

После преобразований этого выражения получим

$$pH = \frac{\varphi_{xг}^0 - \varphi_{AgCl} - E}{0,000198T} .$$

Основные термины:

1. Электрод – устройство, состоящее из металлической пластины, погруженной в раствор электролита.

2. Электродный потенциал – это разность потенциалов, которая возникает на границе раздела фаз металл –раствор при погружении металла в раствор электролита.

3. Стандартный электродный потенциал – потенциал, возникающий на границе металл – раствор при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1.0 моль/л и температуре 298 К.

4. Двойной электрический слой – слой ионов, образующийся на поверхности твёрдого тела в результате адсорбции из раствора ионов, диссоциации поверхностного соединения или ориентирования полярных молекул на границе раздела фаз.

5. Гальванический элемент – устройство, составленное из двух электродов, в котором окислительно-восстановительные реакции осуществляются на электродах, а химическая энергия непосредственно превращается в электрическую энергию.

Лабораторная работа № 9

Изучение электропроводности сильных и слабых электролитов

Цель: изучить электрохимические свойства сильных и слабых электролитов, научиться определять электропроводность растворов электролитов.

Задание по работе:

1. Измерить электропроводность сильного электролита – ацетата натрия.
2. Измерить электропроводность слабого электролита – уксусной кислоты.
3. Построить графики в координатах: а) $\chi - C$; б) $\lambda - C$; в) $\lambda - \sqrt{C}$.
4. Определить по графику в координатах $\lambda - \sqrt{C}$ значение предельной эквивалентной электропроводности λ_0 для сильного электролита.
5. Вычислить коэффициенты электропроводности сильного электролита.
6. Вычислить степень диссоциации слабого электролита.
7. Вычислить константу диссоциации слабого электролита.

Приборы, посуда, реактивы:

1. Кондуктометр – прибор для измерения электропроводности.
2. стакан на 100 см³.
3. Цилиндр на 75 см³.
4. Растворы: 0.1 н CH₃COONa и 0.1 н CH₃COOH.

Ход выполнения работы:

Измерить с помощью кондуктометра (рисунок 2.29) удельную электропроводность растворов электролитов. Для этого в стакан на 100 мл налить 70 мл раствора, опустить датчик в раствор, снять показания и занести их в таблицы 2.20 и 2.21. Записать уравнения электролитической диссоциации.



Рисунок 2.29. Внешний вид кондуктометра

1. Слабый электролит.

- 1.1. Записать уравнение электролитической диссоциации уксусной кислоты.

1.2. Измерение проводить по следующей схеме. В стакан объемом на 100 мл налить 50 мл исходного 0.1 н раствора CH_3COOH , погрузить в него датчик, выдержать его в растворе до установления равновесия и снять показания. Далее отобрать из сосуда 25 см^3 раствора, а к оставшемуся раствору (которого должно остаться тоже 25 см^3) добавить 25 см^3 дистиллированной воды. Тщательно перемешать раствор (концентрация которого будет 0.05 н) и измерить удельную электропроводность, как описано выше. Аналогично приготовить растворы с концентрацией 0.025, 0.0125, 0.00625 и 0.003125 н и измерить их электропроводность. Все измерения занести в таблицу 2.20.

Таблица 2.20. Результаты измерения электропроводности слабого электролита; температура опыта $T = \text{---}^\circ\text{C}$

№ опыта	C , моль/л	\sqrt{C}	χ , мкСм/см	λ , Ом·м ² ·моль ⁻¹	α	K
0	0	0		-	-	-
1	0.1					
2	0.05					
3	0.025					
4	0.0125					
5	0.00625					
6	0.003125					
7	0.0015625					
8	0.00078125					
$K_{\text{ср}}$						

1.3. Вычислить:

а) эквивалентную электропроводность

$$\lambda = \frac{\chi}{C},$$

б) степень электролитической диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0},$$

в) константу диссоциации

$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}.$$

Вычисления занести в таблицу 2.20.

Рассчитать среднее значение константы диссоциации.

1.4. Построить графики в координатах: $\lambda - \sqrt{C}$; $\lambda - C$; $\chi - C$. Объяснить ход графиков.

2. Сильный электролит.

2.1. Записать уравнение электролитической диссоциации ацетата натрия.

2.2. В стакан объемом на 100 мл налить 50 мл исходного 0.1 н раствора CH_3COONa , погрузить в него датчик, выдержать его в растворе до установления равновесия и снять показания. Далее отобрать из сосуда 25 см^3 раствора, а к оставшемуся раствору (которого должно остаться тоже 25 см^3) добавить 25 см^3 дистиллированной воды. Тщательно перемешать раствор (концентрация которого будет 0,05 н) и измерить удельную электропроводность, как описано выше. Аналогично приготовить растворы с концентрацией 0.025, 0.0125, 0.00625 н и т. д. в соответствии с таблицей 2.21 и измерить их электропроводность. Все измерения занести в таблицу 2.21.

Таблица 2.21. Результаты измерения электропроводности сильного электролита; температура опыта $T = \underline{\quad}$ °С

№ опыта	C , моль/л	\sqrt{C}	χ , мкСм/см	λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	f_λ
1	0.1				
2	0.05				
3	0.025				
4	0.0125				
5	0.00625				
6	0.003125				
7	0.0015625				
8	0.00078125				

2.3. Вычислить эквивалентную электропроводность

$$\lambda = \frac{\chi}{C}$$

2.4. Вычислить коэффициенты электропроводности

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(\frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_{0+} + \lambda_{0-}} \right)$$

Вычисления по пп. 2.3 и 2.4 занести в таблицу 2.21.

2.5. Построить графики в координатах: $\lambda - \sqrt{C}$; $\lambda - C$; $\chi - C$.

2.6. Определить по графику λ^0 . Рассчитать значение λ^0 по справочным данным.

Выводы:

1. Измерена электропроводность слабого и сильного электролитов.

2. Степень диссоциации слабого электролита с увеличением концентрации ...

3. Константа диссоциации уксусной кислоты составляет _____ .

4. Опытное значение эквивалентной электропроводности ацетата натрия при бесконечном разведении равно $\lambda_0 = \underline{\quad}$.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется электролитом?
2. Что называется электролитической диссоциацией?
3. Физический смысл степени электролитической диссоциации?
4. Какие электролиты относятся к слабым? Приведите примеры.
5. Какие электролиты относятся к сильным? Приведите примеры.
6. Что называется электропроводностью?
7. Какие электролиты исследуются в данной работе?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Что называется удельной электропроводностью растворов электролитов.
2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации. Объяснить ход графика для сильных и слабых электролитов.
3. Эквивалентная электропроводность растворов электролитов: определение, зависимость от концентрации. Графическая зависимость от концентрации для сильных и слабых электролитов.
4. Связь между удельной и эквивалентной электропроводностью.
5. Зависимость степени диссоциации слабых электролитов от концентрации. Закон разбавления Оствальда.
6. Что такое абсолютная скорость ионов, подвижность ионов, числа переноса?
7. Закон независимого движения ионов Кольрауша для слабых электролитов.
8. Закон Кольрауша для сильных электролитов.
9. Определение λ_0 для сильных электролитов.
10. Определение степени и константы электролитической диссоциации слабых электролитов по величине электропроводности.

Лабораторная работа № 10

Измерение электродвижущих сил гальванических элементов

Цель работы: Ознакомиться с электрохимическими процессами, протекающими при работе гальванических элементов, научиться составлять гальванические элементы и измерять их ЭДС.

Задания к работе:

1. Приготовить гальванические элементы:

- 1.1. $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 (0.01\text{н}) | \text{KCl}(\text{нас}) | \text{CuSO}_4 (0.01\text{н}) | \text{Cu}$.
- 1.2. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (0.01\text{н}) | \text{KCl}(\text{нас.}) | \text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})|$.
- 1.3. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})|\text{KCl}(\text{нас.})|\text{CuSO}_4 (0.01\text{н})| \text{Cu}$.
- 1.4. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (1.0 \text{ н}) | \text{KCl} (\text{нас.}) | \text{CuSO}_4 (1.0 \text{ н}) | \text{Cu}$.
- 1.5. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (1\text{н}) | \text{KCl}(\text{нас.}) | \text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})|$.
- 1.6. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})|\text{KCl}(\text{нас.})|\text{CuSO}_4 (1\text{н})| \text{Cu}$.

2. Измерить ЭДС гальванических элементов.

3. По экспериментальным данным вычислить электродные потенциалы медного и цинкового электродов.

4. Рассчитать электродные потенциалы медного и цинкового электродов по уравнению Нернста.

5. Рассчитать ЭДС по рассчитанным значениям медного и цинкового электродов.

Приборы, оборудование, посуда и реактивы:

1. Потенциометр.
2. Растворы ZnSO_4 0.01 и 1.0 н
3. Растворы CuSO_4 0.01 и 1.0 н.
4. Насыщенный раствор KCl .
5. Цинковый электрод.
6. Медный электрод.
7. Хлоридсеребряный электрод.
8. Два стакана на 150 мл.
9. Соединительные провода.

Ход выполнения работы:

1. Составьте гальванический элемент под номером № 1 (таблица 2.22) и измерьте ЭДС. Затем замените последовательно медный и цинковый электроды на хлоридсеребряный. Результаты занесите в таблицу 2.22. Аналогично измерьте ЭДС гальванических элементов под номерами 2, 3, 4, 5 и 6.

Растворы электролитов соедините электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром.

Примечание. Электролитический мостик – П-образная стеклянная трубка – необходим, чтобы свести к минимуму диффузионный потенциал, возникающий на границе соприкосновения растворов двух солей.

Таблица 2.22. Результаты измерения и расчета ЭДС электрохимической цепи и электродных потенциалов

№ п/п	Схема цепи	$E_{\text{изм}}$, В	$\Phi_{\text{оп}}$, В	$E_{\text{оп}}^*$, В	$\Phi_{\text{теор}}$, В	$E_{\text{теор}}$, В
1	Zn ZnSO ₄ (0.01н) KCl (нас.) CuSO ₄ (0.01н) Cu	+	-			
2	Zn ZnSO ₄ (0.01н) KCl (нас.) Ag AgCl KCl (нас.)	+	+			
3	Ag AgCl KCl (нас.) KCl (нас.) CuSO ₄ (0.01н) Cu	+	+			
4	Zn ZnSO ₄ (1.0 н) KCl (нас.) CuSO ₄ (1.0 н) Cu	+	-			
5	Zn ZnSO ₄ (1н) KCl (нас.) Ag AgCl KCl(нас.)	+	+			
6	Ag AgCl KCl (нас.) KCl (нас.) CuSO ₄ (1н) Cu	+	+			

Примечание. Знак «+» означает, что ячейка заполняется. Знак «-» означает, что ячейка не заполняется.

2. Запишите электрохимическую схему медно-цинкового гальванического элемента, электронные уравнения электродных процессов и суммарное уравнение реакции.

3. Рассчитайте экспериментальные значения электродных потенциалов исходя из уравнений

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}}^{\text{оп}} &= E_{\text{изм}} + \varphi_{\text{Ag}|\text{AgCl},\text{Cl}^-}, \\ \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^{\text{оп}} &= \varphi_{\text{Ag}|\text{AgCl},\text{Cl}^-} - E_{\text{изм}}.\end{aligned}$$

4. Рассчитайте теоретические значения электродных потенциалов, используя уравнение Нернста ($a_{\text{Me}^{z+}} = f_{a_{\text{Me}^{z+}}} \cdot C_{\text{Me}^{z+}}$)

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}},$$

где $a_{\text{Me}^{z+}} = f_{a_{\text{Me}^{z+}}} \cdot C_{\text{Me}^{z+}}$; $f_{a_{\text{Me}^{z+}}}$ – коэффициент активности, см. таблицу 2.23.

Таблица 2.23. Значения коэффициентов активности.

Электролит	Концентрация электролита, моль/кг		
	0.01	0.1	1.0
CuSO ₄	0.398	0.054	0.0015
ZnSO ₄	0.398	0.054	0.0015

5. Рассчитайте экспериментальные значения ЭДС элемента Даниэля-Якоби по уравнению

$$E_{on} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^{on} - \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^{on}.$$

6. Рассчитайте теоретические значения ЭДС элемента Даниэля-Якоби.

$$E_{теор} = \varphi_{Cu|Cu^{2+}}^{теор} - \varphi_{Zn|Zn^{2+}}^{теор}.$$

Данные расчетов занесите в таблицу 2.22.

7. Сравните теоретические значения ЭДС и потенциалов с экспериментальными значениями.

Выводы:

1. Собрали 6 гальванических элементов, комбинируя цинковый, медный и хлоридсеребряный электроды.
2. Измерили ЭДС гальванических элементов.
3. Рассчитали опытные и теоретические значения цинкового и медного электродов.
4. Вычислили теоретические значения ЭДС гальванических элементов.
5. Установили, что теоретические и экспериментальные значения ЭДС и потенциалов отличаются?

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется электродом?
2. Как устроен цинковый электрод?
3. Как устроен медный электрод?
4. Как устроен хлоридсеребряный электрод?
5. Что такое электродный потенциал?
6. Что называется гальваническим элементом?
7. Какие гальванические элементы используются в данной работе?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Что понимается под электродным потенциалом?
2. Как возникает двойной электрический слой?
3. Как можно измерить электродный потенциал?
4. От каких факторов зависит электродный потенциал?
5. Проанализируйте уравнение Нернста?
6. Что такое гальванический элемент? Опишите принцип работы элемента Даниэля-Якоби.
7. Как вычисляется ЭДС гальванического элемента?
8. Какие гальванические элементы называют концентрационными? Как рассчитать ЭДС таких элементов?

Лабораторная работа № 11

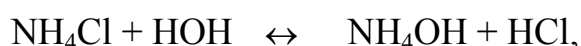
Потенциометрическое определение степени и константы гидролиза соли

Теоретическое введение:

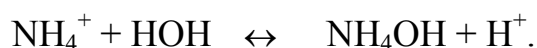
Сущность потенциометрического метода заключается в измерении величины ЭДС гальванического элемента, построенного из стандартного электрода (электрода сравнения), потенциал которого должен быть известен, и исследуемого электрода, потенциал которого должен зависеть от активности определяемого иона. Этот метод с успехом используют для определения растворимости и произведений растворимости солей, для определения констант нестойкости комплексных ионов, для определения рН растворов и пр.

Для определения рН кислых растворов часто используется хингидронный электрод. Для приготовления хингидронного электрода в испытываемый раствор прибавляют при помешивании небольшое количество кристаллического хингидрона (поскольку хингидрон малорастворимое в воде вещество, раствор получается насыщенным), затем в раствор помещают гладкую платиновую проволочку, впаянную в стеклянную трубку.

Гидролизом называется реакция обменного взаимодействия ионов соли с водой. Запишем уравнение гидролиза соли NH_4Cl в водном растворе в молекулярном виде



в ионном –



В растворе накапливается избыток ионов водорода, и раствор приобретает кислую реакцию. Константа гидролиза данной реакции рассчитывается по следующему выражению

$$K_{\Gamma} = \frac{a_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{\beta^2 m \gamma}{1 - \beta}.$$

Степень гидролиза β определяется выражением $\beta = \frac{a_{\text{H}^+}}{C_m \cdot \gamma}$. Если $\beta \ll 1$, то

$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot C_m \cdot \gamma$, где C_m - молярная концентрация, γ - коэффициент активности.

Таким образом, степень и константу гидролиза можно вычислить, если известен рН водного раствора этой соли.

Цель: Ознакомиться с потенциометрическим методом исследования, научиться по измерению ЭДС гальванического элемента, включающего в себя хингидронный электрод, рассчитывать константу гидролиза соли.

Задание по работе:

1. Приготовить гальванический элемент из хингидронного и хлоридсеребряного электродов.

2. Измерить ЭДС составленного гальванического элемента при разных концентрациях соли NH_4Cl .

3. Определить степень гидролиза соли NH_4Cl в водных растворах при концентрациях: 0.004; 0.02; 0.1; и 0.50 моль/л.

4. Рассчитать константу гидролиза соли NH_4Cl .

Необходимые приборы, посуда, реактивы.

1. Потенциометр.

2. Хлоридсеребряный электрод (насыщенный).

3. Платиновый электрод (гладкий).

4. Стакан на 50 мл.

5. Электролитический мостик.

6. Стеклянная палочка.

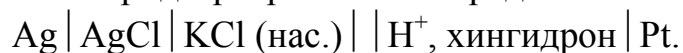
7. Шпатель.

8. Хингидрон (кристаллический).

9. Водные растворы NH_4Cl : 0.004, 0.02, 0.1 и 0.5 и М.

Ход выполнения работы:

1. Для определения рН раствора нужно составить гальванический элемент из хингидронного и хлоридсеребряного электродов:



2. С помощью потенциометра определить ЭДС гальванического элемента.

2.1. Подключить к соответствующим клеммам потенциометра гальванический элемент.

2.2. Отметить температуру опыта.

2.3. Налить в стакан на 50 мл некоторое количество (примерно 15-20 мл) исследуемого раствора № 1 (0.004 моль/л) и посредством электролитического мостика соединить этот раствор с раствором KCl хлоридсеребряного электрода.

2.4. В стакан с исследуемым раствором добавить небольшое количество (на кончике шпателя) кристаллического хингидрона, размешать, а потом в раствор погрузить платиновый электрод.

2.5. После установления равновесия (3–4 мин) в исследуемом растворе измерить ЭДС гальванического элемента.

2.6. Вылить исследуемый раствор, ополоснуть стакан дистиллированной водой и перейти к исследуемому раствору № 2. Выполнить действия по п. 2.3

2.7. Аналогичные действия произвести с остальными растворами.

Результаты измерений ЭДС. занести в таблицу 2.24.

Примечание. При измерении ЭДС необходимо замыкать цепь на короткое время, так как при длительной работе гальванического элемента изменяется ЭДС вследствие поляризации электродов.

Таблица 2.24. Результаты измерения ЭДС гальванического элемента. Температура опыта $T = \text{---} \text{ } ^\circ\text{C}$

№ п/п	Концентрация раствора, моль /л	ЭДС гальванического элемента, В			
		E_1	E_2	E_3	$E_{\text{ср}}$
1	0.004				
2	0.02				
3	0.10				
4	0.50				

2.8. Рассчитать водородный показатель

$$pH = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{AgCl}} - E}{0,000198T} .$$

Потенциал хлоридсеребряного электрода $\varphi_{\text{AgCl}} = 0.222 \text{ В}$. Стандартный потенциал хингидронного электрода $\varphi_{\text{хг}}^0 = 0.699 \text{ В}$.

2.9. Рассчитать активность ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 10^{-pH}$.

2.10. Рассчитать степень гидролиза $\beta = \frac{a_{\text{H}^+}}{C_m \cdot f}$. Коэффициенты активности f представлены в таблице 2.26.

2.11. Рассчитать константу гидролиза для каждой концентрации $K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot C_m \cdot f$.

Расчеты по пп. 2.8–2.11 занести в таблицу 2.25.

Таблица 2.25. Результаты расчета pH, степени и константы гидролиза соли NH₄Cl

№ п/п	Концентрация раствора, моль/л	Коэффициент активности электролита γ	ЭДС, В	pH	a_{H^+} , моль/л	Степень гидролиза β	Константа гидролиза K_r
1	0.004						
2	0.02						
3	0.10						
4	0.20						
5	0.50						

2.12. Рассчитать среднее значение константы гидролиза:

$$K_{cp} = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + K_4}{4}.$$

2.13. Рассчитать теоретическое значение константы гидролиза по формуле:

$$K_z = \frac{K_{H_2O}}{K_{осн.}}$$

Таблица 2.26. Средние ионные коэффициенты активности NH₄Cl

Концентрация раствора, моль/кг	0.004	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
Коэффициент активности	0.95	0.90	0.86	0.81	0.77	0.72	0.65	0.60

Выводы:

1. Измерили ЭДС гальванического элемента, составленного из хингидронного и хлоридсеребряного электродов.
2. Рассчитали pH растворов при различных концентрациях соли NH₄Cl.
3. Рассчитали степень гидролиза соли NH₄Cl в водных растворах при концентрациях 0.004; 0.02; 0.1 и 0.5 моль/л: $\beta_1 = _$, $\beta_2 = _$, $\beta_3 = _$, $\beta_4 = _$, $\beta_5 = _$.
4. Рассчитали константу гидролиза соли NH₄Cl по опытным данным – $K_r = _$.
5. Рассчитали теоретическое значение константы гидролиза $K_r = _$.

6. Сравнить значения константы гидролиза, полученные опытным и теоретическим путем . . .

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется электролитом?
2. Что называется гидролизом?
3. Какие соли подвергаются гидролизу?
4. Запишите уравнение гидролиза хлорида аммония.
5. Что называется водородным показателем?
6. Как устроен хингидронный электрод?
7. Что называется гальваническим элементом?
8. Из каких электродов собирают гальванический элемент в данной работе?
9. Какую величину измеряют при выполнении опыта?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. В чем заключается сущность потенциометрического определения рН растворов?
2. Какие электроды можно использовать в качестве индикаторных для определения рН растворов?
3. Устройство водородного электрода.
4. Запишите электродную реакцию, протекающую в водородном электроде.
5. Запишите уравнение Нернста для водородного электрода.
6. Почему водородный электрод редко используют на практике?
7. Окислительно-восстановительные электроды. От чего зависит величина их потенциала?
8. Хингидронный электрод: устройство, электродная реакция, уравнение Нернста.
9. В каких растворах можно использовать хингидронный электрод для определения рН?

Тема VI. Поверхностные явления и адсорбция

На границе раздела различных фаз проявляются особые свойства систем, которые называют поверхностными явлениями. К ним относятся, например, смачивание жидкостями поверхности твердых тел и адсорбция. Поверхностные явления имеют место на границе раздела твердое тело – газ (жидкость), жидкость – жидкость, жидкость – газ. Причиной проявления поверхностных явлений оказывается избыточная энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз.

Атомы и молекулы жидкости или твердого тела, находящиеся на поверхности, обладают большей энергией, чем внутри конденсированных фаз; они появляются на поверхности в результате разрыва определенных связей, благодаря чему и обладают большей потенциальной энергией. Дополнительную энергию, обусловленную особым состоянием «поверхностных» молекул называют поверхностной энергией. При $P, T = \text{const}$ поверхностная энергия системы (G_s) равна произведению поверхностного натяжения (σ) на площадь поверхности раздела фаз (s): $G_s = \sigma \cdot s$.

Самопроизвольное стремление к уменьшению поверхностной энергии может быть реализовано за счет уменьшения межфазной поверхности при постоянном поверхностном натяжении, либо поверхностного натяжения при неизменной межфазной поверхности. С точки зрения термодинамики поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности (s) при постоянстве естественных переменных и состава системы:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S, P, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P, n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i}.$$

где s – площадь межфазной поверхности; P – давление; V – объем; H – энтальпия; F – энергия Гельмгольца; G – энергия Гиббса; U – внутренняя энергия; T – температура; n_i – количества вещества (число молей компонента).

Поверхностная энергия является частью свободной энергии системы в целом. В самопроизвольных процессах эта энергия может быть снижена либо за счет уменьшения площади поверхности и изменения ее формы, либо за счет снижения поверхностного натяжения.

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, ибо условия $P, T = \text{const}$ легко осуществимы экспериментально:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{P, T}$$

Уменьшение поверхностной энергии возможно за счет концентрирования какого-либо вещества на поверхности раздела фаз. Этот процесс называется ад-

сорбцией. Вещество, способное поглощать (адсорбировать) другое вещество на своей поверхности, называется адсорбентом (например, активированный уголь). Процесс адсорбции является самопроизвольным и сопровождается уменьшением свободной энергии за счет снижения поверхностного натяжения.

В технике и химической технологии чаще всего встречается абсорбция (поглощение, растворение) газов жидкостями. Но известны и процессы абсорбции газов и жидкостей кристаллическими и аморфными телами (например, абсорбция водорода металлами, абсорбция низкомолекулярных жидкостей и газов цеолитами, абсорбция нефтепродуктов резинотехническими изделиями и т. п.). Часто в процессе абсорбции происходит не только увеличение массы абсорбирующего материала, но и существенное увеличение его объема (набухание), а также изменение его физических характеристик – вплоть до агрегатного состояния.

На практике абсорбция чаще всего применяется для разделения смесей, состоящих из веществ, имеющих различную способность к поглощению подходящими адсорбентами. При этом целевыми продуктами могут быть как абсорбировавшиеся, так и не абсорбировавшиеся компоненты смесей.

Адсорбция ПАВ на границе раздела твердое тело – раствор

При введении адсорбентов в растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) их молекулы адсорбируются на границе вода – твердая поверхность. Адсорбционная способность ПАВ в этом случае зависит от полярности поверхности адсорбента и среды. Согласно правилу уравнивания полярности Ребиндера процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей. Отсюда следует, что, как правило, полярный адсорбент преимущественно адсорбирует полярный компонент из неполярного раствора. А неполярный адсорбент преимущественно адсорбирует неполярный компонент из полярного раствора. Подобное уравнивание разности полярностей в межфазной поверхности возможно, когда полярность третьего компонента (адсорбата) оказывается промежуточной между полярностями двух других компонентов. Особенно полное сглаживание полярностей происходит при адсорбции дифильных молекул (ПАВ). Так, на границе раздела между водным раствором органического ПАВ и неполярным твердым телом (парафин, сажа, активированный уголь) образуются адсорбционные слои, в которых углеводородные цепи ориентированы к поверхности твердой фазы, а полярные группы находятся в воде (см. рисунок 2.30). Наоборот, при погружении полярных твердых тел (оксидов, силикатов, алюмосиликатов) в неполярную среду (бензол) происходит образование адсорбционного слоя, в котором полярные группы расположены у поверхности твердого тела, а углеводородные цепи находятся в неполярной среде (рисунок 2.30).



Рисунок 2.30. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела: активированный уголь (неполярный адсорбент) – вода (полярный растворитель); силикагель (полярный адсорбент SiO_2) – бензол (неполярный растворитель)

Зависимость адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества в растворе при данной температуре выражается эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$\Gamma = \frac{X}{m} = \beta c^{\frac{1}{n}}, \quad (1)$$

где Γ – адсорбция (количественная мера адсорбции); X – количество адсорбируемого вещества, находящегося в равновесии с раствором; m – масса адсорбента; C – равновесная концентрация; β и $1/n$ – эмпирические константы.

Уравнение легко спрямляется в логарифмических координатах, что позволяет исключать ошибки опыта и определять константы β и $1/n$.

$$\lg \Gamma = \lg \frac{X}{m} = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C. \quad (2)$$

На рисунках 2.31, 2.32 представлены изотермы, построенные по уравнениям (1) и (2).

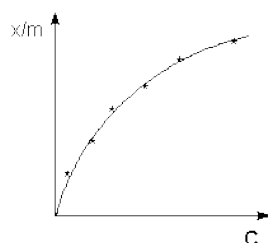


Рисунок 2.31. Изотерма адсорбции

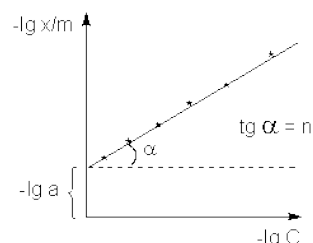


Рисунок 2.32. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах

По истечении определенного времени в системе адсорбент – водный раствор ПАВ устанавливается равновесие между количеством молекул поверхностно-активного вещества, перешедших на поверхность адсорбента, и их объемной равновесной концентрацией.

Адсорбция ПАВ на границе раздела газ – раствор

Экспериментальные исследования влияния различных веществ на поверхностное натяжение растворов показали, что в зависимости от природы растворенного вещества и растворителя возможно как понижение, так и повышение

ние поверхностного натяжения с увеличением концентрации раствора (рисунок 2.33). Вещества, введение в систему которых приводит к понижению поверхностного натяжения, называются поверхностно-активными (ПАВ) (рисунок 2.33, кривая 1). В соответствии с уравнением Гиббса адсорбция таких веществ положительна ($\Gamma > 0$), т. е. их концентрация в поверхностном слое выше объемной концентрации. Вещества, введение которых в систему приводит к повышению поверхностного натяжения, называются поверхностно – инактивными (ПИН) (рисунок 2.33, кривая 2). Для таких веществ $\Gamma < 0$, т. е. поверхностный слой обеднен растворенным веществом по сравнению с объемом раствора.

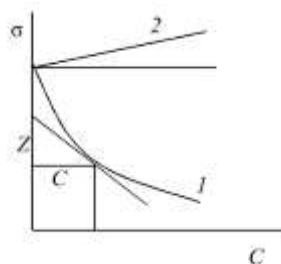


Рисунок 2.33. Изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных (1) и поверхностно-инактивных (2) веществ

Поверхностно-активные вещества образуют адсорбционные слои с повышенной концентрацией. К ним относятся полярные органические соединения: карбоновые и сульфокислоты и их соли, соли алкиловых эфиров серной кислоты (алкилсульфаты), спирты, амины и их соли и т. д. Поверхностно-активные свойства таких веществ обусловлены наличием в их молекулах двух различных по природе (полярности) частей, которые сообщают им сродство к различным по полярности фазам.

При концентрациях растворенного вещества вплоть до 0.1 моль/л широко используется уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc},$$

где Γ – величина адсорбции растворенного вещества; C – равновесная концентрация раствора; σ – поверхностное натяжение раствора; R – молярная газовая постоянная; T – абсолютная температура. Поскольку поверхностное натяжение сравнительно легко определяется для границы раздела газ – жидкость, то уравнение Гиббса используют в основном для расчета величины адсорбции в системах, имеющих границу раздела газ – жидкость.

Зависимость величины адсорбции от концентрации ПАВ выражается уравнением Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где K – константа адсорбционного равновесия, являющаяся мерой адсорбционной активности; Γ_{\max} – предельная величина адсорбции.

Уравнение Ленгмюра легко преобразовать к виду

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} K} + \frac{c}{\Gamma_{\max}}$$

Построив графические зависимости $\Gamma - C$ и $C/\Gamma = f(c)$ (см. образец рисунки 2.34, 2.35), находят Γ_{\max} и K .

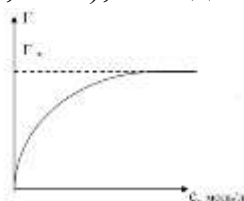


Рисунок 2.34. Изотерма адсорбции

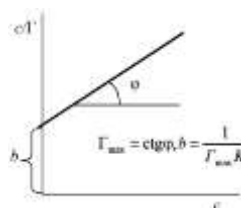


Рисунок 2.35. График для определения величины максимальной адсорбции (Γ_{\max}) и константы адсорбционного равновесия (K)

Основные термины:

1. Поверхностное натяжение – избыточная энергия приходящаяся на единицу площади поверхности раздела фаз.

2. ПАВ (поверхностно-активные вещества) – вещества, которые самопроизвольно концентрируются на поверхности раздела фаз и снижают межфазовое поверхностное натяжение. К ним относятся спирты, амины, карбоновые кислоты и другие органические вещества, имеющие дифильное строение.

3. ПИВ (поверхностно-инактивные вещества) – вещества, которые самопроизвольно уходят из поверхностного слоя раздела фаз и увеличивают межфазовое поверхностное натяжение. К ним относятся минеральные кислоты и их соли, а также их соли.

4. ПНВ (поверхностно-неактивные вещества) - вещества, не изменяющие поверхностное натяжение водных растворов.

5. Адсорбат – вещество, адсорбируемое на поверхности соприкасающихся фаз.

6. Адсорбент – вещество, на которое адсорбируется другое вещество (активированный уголь, силикагели, активный оксид алюминия, цеолиты (природные и синтетические), пористые стекла, природные глинистые материалы).

7. Адсорбтив – адсорбируемое вещество, находящееся в объеме одной из соприкасающихся фаз.

8. Адсорбция – концентрирование (сгущение) вещества на поверхности раздела фаз.

9. Адсорбция физическая – взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей.

10. Адсорбция химическая (хемосорбция) – взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет химической связи.

11. Абсорбция (лат. absorptio от absorbere – поглощать) – поглощение сорбата (адсорбата) всем объемом сорбента (адсорбента).

12. Десорбция (от де... и лат. sorbeo – поглощаю) – удаление адсорбированного вещества с поверхности адсорбента. Десорбция обратна адсорбции и происходит при уменьшении концентрации адсорбируемого вещества в среде, окружающей адсорбент, а также при повышении температуры.

13. Изотерма адсорбции – зависимость количества адсорбированного вещества (величины адсорбции) от парциального давления этого вещества в газовой фазе или концентрации раствора при постоянной температуре.

Лабораторная работа № 12

Исследование процесса адсорбции ПАВ на границе твердое тело – раствор

Цель лабораторной работы: изучить адсорбцию уксусной кислоты на активированном угле, научиться определять константы адсорбции.

Задания по работе:

1. Приготовить серию растворов уксусной кислоты с заданными концентрациями.

2. Определить равновесную концентрацию при адсорбции на активированном угле для каждого из растворов.

3. Построить графики изотермы адсорбции в обычных и логарифмических координатах.

4. Определить коэффициенты уравнения Фрейндлиха.

Ход выполнения работы:

Исследование адсорбции уксусной кислоты активированным углем сводится к определению концентрации раствора до и после адсорбции.

1. Разбавлением 0.2 н раствора уксусной кислоты приготовить в 5 колбах растворы разной концентрации в соответствии с таблицей 2.27.

Таблица 2.27. Составы растворов для изучения адсорбции на активированном угле. Температура опыта –

№ колбы	Объем 0.2 н CH_3COOH , мл	Объем H_2O , мл	Общий объем, мл
1	40	-	40
2	30	10	40
3	20	20	40
4	10	30	40
5	5	35	40

2. Взвесить пять навесок активированного угля (m) массой 0.5 г каждая.
3. В 5 конических колб для титрования перенести пипеткой по 10 мл приготовленных растворов.
4. В оставшиеся растворы объемом 30 мл внести по 0.5 г активированного угля, перемешать суспензию и поставить колбы на механический встряхиватель на 15 мин.
5. Определить начальное содержание уксусной кислоты в каждой колбе путем титрования 10 мл кислоты 0.1 н раствором щелочи NaOH.
6. Через 15 мин после встряхивания растворы с активированным углем профильтровать через складчатые фильтры (первую порцию фильтрата необходимо слить, чтобы устранить погрешность, вносимую адсорбцией кислоты на фильтровальной бумаге).
7. Из фильтрата каждой колбы отобрать пробы такого же объема (10 мл), что и ранее, протитровать их раствором щелочи. Результаты титрования занести в таблицу 2.28.

Таблица 2.28. Объем раствора щелочи, пошедшего на титрование проб растворов уксусной кислоты

№ колбы	Объем раствора щелочи $V_{щ}$, мл							
	До адсорбции				После адсорбции			
	V_1	V_2	V_3	V_{cp}	V_1	V_2	V_3	V_{cp}
1								
2								
3								
4								
5								

7. Рассчитать концентрацию растворов кислоты до (C_0) и после адсорбции (C) по формуле

$$C_k = \frac{C_{щ}V_{щ}}{V_k},$$

где C_k и $C_{щ}$ – концентрации кислоты и щелочи соответственно; V_k и $V_{щ}$ – объемы кислоты и щелочи соответственно.

8. Рассчитать изменение концентрации кислоты в растворах после адсорбции

$$X = C_0 - C.$$

9. Рассчитать количество уксусной кислоты Δn (число молей), адсорбированной на активированном угле из растворов объемом $V = 0.030$ л (30 мл) $\Delta n = X \cdot V$, моль

Расчеты по пп. 7–9 занести в таблицу 2.29.

Таблица 2.29. Результаты исследования адсорбции уксусной кислоты на активированном угле при температуре опыта $T = _ \text{ } ^\circ\text{C}$

№ колбы	Концентрация уксусной кислоты до адсорбции C_0 , моль/л	Концентрация уксусной кислоты после адсорбции C , моль/л	Изменение концентрации уксусной кислоты в растворе в результате адсорбции X , моль/л	Δn , моль	$\Delta n/m$, моль/г	$\lg(\Delta n/m)$	$\lg C$
1							
2							
3							
4							
5							

10. По данным, представленным в таблице 2.29, построить графики в координатах $\Delta n/m - C$ и $\lg(\Delta n/m) - \lg C$, общий вид которых представлен на рис. 2.31 и 2.32.

11. По графику аналогичному на рисунке 2.32 вычислить угловой коэффициент $\frac{1}{n}$ ($\frac{1}{n} = \text{tg}\alpha$) и β ($\beta = 10^{OB}$).

Выводы:

1. Изучили адсорбцию уксусной кислоты из водного раствора на активированном угле.

2. Построили графики изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле в разных координатах.

3. Определили эмпирические константы: $\beta = _ _ _$, $1/n = _ _$.

4. Составили уравнение Фрейндлиха для адсорбции уксусной кислоты на активированном угле:

$$\frac{x}{m} = \beta c^{1/n}.$$

Примечание. Записать уравнение с указанием численных значений β и $1/n$.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется адсорбцией?
2. Что называется адсорбентом?
3. Какой адсорбент используется в работе?
4. Какие вещества являются поверхностно-активными?
5. Какие растворы надо приготовить для выполнения эксперимента?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Что называется адсорбцией?
2. Причина адсорбции.
3. Чем отличается адсорбция от хемосорбции?
4. Что понимается под абсорбцией?
5. Что называется адсорбтивом, адсорбатом? Приведите примеры.
6. Рассмотрите процесс адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
7. Какие адсорбенты применяются для очистки воды от органических примесей?
8. Анализ уравнения Фрейндлиха.
9. Анализ уравнения Гиббса.

Лабораторная работа № 13

Исследование адсорбции ПАВ на границе раздела раствор - воздух

Цель лабораторной работы: Исследовать адсорбцию масляной кислоты на границе раздела раствор – воздух, научиться определять константы адсорбции и рассчитывать размеры молекул ПАВ.

Задания по работе:

1. Измерить поверхностное натяжение водных растворов масляной кислоты.
2. Построить график зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации в координатах $\sigma - C$.
3. Построить изотерму адсорбции ПАВ на поверхности водного раствора в координатах $\Gamma - C$.
4. Построить изотерму адсорбции ПАВ на поверхности водного раствора в координатах $\frac{C}{\Gamma} - C$.
5. Определить длину молекулы ПАВ и площадь ее поперечного сечения.

Теоретическое введение:

Поверхностно-активные вещества на границе раздела раствор-воздух образуют адсорбционные слои с повышенной концентрацией, т. е. происходит адсорбция, которая описывается уравнением адсорбции Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}.$$

Если известна экспериментальная зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора, выражаемая изотермой поверхностного натяжения, то применяя уравнение адсорбции Гиббса, можно рассчитать величину ад-

сорбции Γ . Это делают следующим образом. Берут точку на изотерме поверхностного натяжения и проводят через неё касательную (рисунок 2.36).

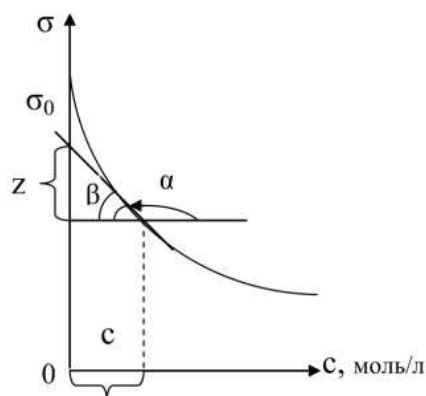


Рисунок 2.36. Проведение касательной на изотерме поверхностного натяжения

Угол наклона касательной α . Согласно геометрическому смыслу производной

$$\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -\frac{z}{C}.$$

С учетом этого уравнение адсорбции Гиббса принимает вид

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = \frac{z}{RT}.$$

Отрезок z определяется на оси ординат с учетом масштаба.

Подставив z в уравнение Гиббса, получим

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = \frac{z}{RT}.$$

Кроме того, адсорбция на границе раздела раствор – воздух может быть описана уравнением Ленгмюра

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{A\Gamma_{\infty}} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}},$$

из которого следует, что $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \operatorname{ctg} \alpha$.

Ход выполнения работы:

Метод измерения поверхностного натяжения основан на том, что при повышении давления внутри пузырька он будет расти до тех пор, пока не будет достигнуто определенное предельное давление, пропорциональное поверхностному натяжению жидкости. В этот момент пузырек отрывается от кончика капилляра, касающегося поверхности жидкости, и давление в пузырьке падает до нуля. При повторном нагнетании воздуха в капилляр пузырек снова образуется и растет. Если P – давление отрыва пузырька, то $\sigma = K \cdot P$, где K – постоянная капилляра, зависящая от радиуса капилляра и не зависящая от природы

жидкости. Поэтому K можно определить опытом с водой, поверхностное натяжение которой известно.

1. Подготовить прибор Ребиндера (рисунок 2.37). Для этого налить воды в аспиратор (5) примерно на 2/3.

2. Подготовить ячейку (3). С этой целью промыть капилляр и ячейку дистиллированной водой. Налить в ячейку до метки дистиллированной воды столько воды, чтобы капилляр едва касался поверхности воды.

3. Открыть кран аспиратора (5) так, чтобы за счет разницы давлений между давлением внутри аспиратора и атмосферным воздушный пузырек отрывался от капилляра со скоростью 1–2 пузырька за секунду.

4. В момент проскакивания пузырька давление манометра будет максимальным – его надо зафиксировать – затем давление упадет. Установившееся максимальное давление надо занести в таблицу 2.30. Сменить воду в ячейке еще 4 раза и провести аналогичные измерения.

5. Измерить давление отрыва пузырьков для различных концентраций раствора масляной кислоты, результаты занести в таблицу 2.30.

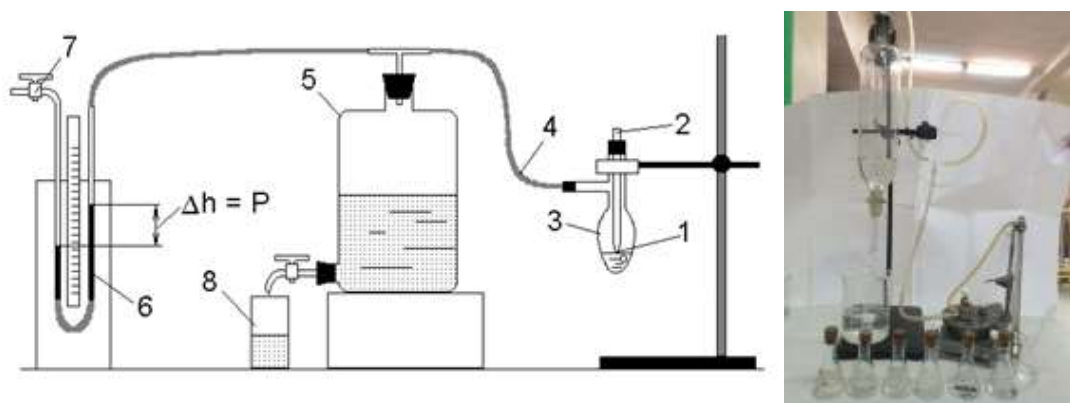


Рисунок 2.37. Прибор Ребиндера:

1 – жидкость; 2 – капилляр; 3 – ячейка; 4 – соединительная трубка; 5 – аспиратор; 6 – регулятор уровня манометрической жидкости; 7 – трехходовой кран; 8 – приемник. Справа общий вид установки

Таблица 2.30. Давление отрыва воздушного пузырька от капилляра в условных единицах

Концентрация раствора ПАВ, моль/л	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2
Высота столба (H) манометрической жидкости при отрыве пузырька, мм							
1							

Концентрация раствора ПАВ, моль/л	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1	0.2
2							
3							
4							
5							
Среднее значение Н, мм							
Поверхностное натяжение растворов σ , Н/м							

6. Рассчитать константу капилляра К по величине поверхностного натяжения дистиллированной воды

$$K = \frac{\sigma_0}{H_0},$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды при температуре опыта (см. приложение 7); H_0 – давление отрыва от капилляра воздушного пузырька в воде.

7. Рассчитать поверхностное натяжение растворов

$$\sigma = K \times H.$$

Результаты расчета занести в таблицу 2.31.

8. Построить изотерму поверхностного натяжения в координатах $\sigma - C$.

9. Обработать график. Для этого провести ряд (не менее пяти) касательных до пересечения с осью ординат. Измерить длину отрезка z между касательной и проведенной через ту же точку горизонтальной прямой. Значения z и C занести в таблицу 2.31.

10. Рассчитать величину адсорбции Γ по уравнению Гиббса

$$\Gamma = \frac{z}{RT}.$$

Результаты расчетов по п.п. занести в таблицу 2.31.

Таблица 2.31. Результаты обработки изотермы поверхностного натяжения

C , моль/л	$Z \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	$\frac{C}{\Gamma} \cdot 10^{-4}$, м ² /л
C_1			
C_2			
C_3			
C_4			
C_5			

11. Построить изотерму адсорбции в координатах $\Gamma - C$. По графику определить приближенное значение предельной адсорбции Γ_{∞} .

12. Построить изотерму адсорбции в координатах $C/\Gamma - C$. Рассчитать по графику значение предельной адсорбции Γ_{∞} .

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{tg\alpha}$$

13. Рассчитать длину молекулы масляной молекулы

$$\delta = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{\rho},$$

где M – молярная масса масляной кислоты, г/моль; $\rho = 960 \text{ кг/м}^3$ – плотность масляной кислоты; Γ_{∞} – предельная адсорбция.

14. Рассчитать площадь поперечного сечения молекулы (площадь адсорбента, приходящаяся на одну молекулы)

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\infty}},$$

где $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – постоянная Авогадро.

Выводы:

1. Определили поверхностное натяжение растворов ПАВ – масляной кислоты.

2. Построили изотермы адсорбции.

3. Рассчитали предельную адсорбцию исследуемого ПАВ на поверхности раздела «Раствор - газ». $\Gamma_{\infty} = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/м².

4. Определили длину молекулы $\delta = \underline{\hspace{2cm}}$ м и площадь поперечного сечения молекулы $S_0 = \underline{\hspace{2cm}}$ м².

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Как устроен прибор Ребиндера?

2. Сколько раствора надо налить в ячейку?

3. Какие вещества называются поверхностно-активными?

4. Какое ПАВ исследуется в работе?

5. Какая величина измеряется на приборе Ребиндера?

6. Какие величины рассчитываются по экспериментальным данным?

7. Какие графики надо построить?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Какие уравнения описывают адсорбцию ПАВ на границе раздела жидкость – газ?

2. Что такое поверхностное натяжение? Единицы измерения.

3. Почему поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры?
4. Что называется изотермой поверхностного натяжения?
5. Потенциальная энергия, каких молекул выше – находящихся на поверхности раздела жидкой фазы или внутри жидкой фазы? Почему?
6. Что такое дифильность молекулы ПАВ?
7. Как ориентируются молекулы ПАВ на поверхности раздела фаз?
8. Запишите уравнение Гиббса, сделайте его анализ.
9. Запишите уравнение Ленгмюра, сделайте его анализ.
10. Какие вещества называются инактивными, приведите примеры?
11. Запишите уравнение Шишковского. Сделайте его анализ.
12. Сформулируйте правило Дюкло–Траубе. Что называется поверхностной активностью?

Тема VII. Дисперсные системы

Дисперсная система – это гетерогенная система, в которой одно (или несколько веществ) в мелко раздробленном состоянии распределено в объёме другого вещества. Частицы вещества, находящиеся в раздробленном состоянии, называются дисперсной фазой. Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, называется дисперсионной средой.

Грубодисперсные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет 10^{-6} – 10^{-5} м (1–10 мкм) – суспензии, эмульсии, пены.

Коллоидные системы – высокодисперсные системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет 10^{-9} – 10^{-7} м (1–100 нм).

Коллоидные системы (коллоидные растворы, золи) характеризуются гетерогенностью, т. е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значительный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у коллоидных систем особых, присущих только им, свойств.

По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы подразделяются на лиофильные (от греческого *lyo* – растворяю; *philia* – люблю) и лиофобные (*phobos* – страх, нелюбовь). Лиофильные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой. Если дисперсионной средой лиофильной системы является вода, то такие системы называют гидрофильными. Например, растворы мыл, некоторых белков и т. д.

В лиофобных системах почти полностью отсутствует взаимодействие между молекулами среды и частицами дисперсной фазы. Лиофобные системы, в которых дисперсионной средой является вода, называются гидрофобными системами. Например, многие металлы в коллоидном состоянии, эмульсии масел в воде и др.

Методы получения лиофобных коллоидных систем

Коллоидные системы (золи) по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно - или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением (диспергирования) частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем. Еще одним необходимым для получения зольей условием, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

Дисперсионные методы

Процесс диспергирования осуществляется в основном следующими методами: механическим размалыванием вещества в коллоидных мельницах,

электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

Методы конденсации

Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим – методом замены растворителя. Коллоидные растворы можно получать методом химической конденсации, основанном на проведении химических реакций, которые сопровождаются образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – ионного обмена, разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т. д.

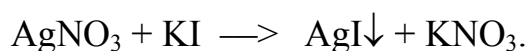
В основе методов конденсации, помимо химических процессов, могут лежать и процессы физические, главным образом явления конденсации паров.

Состав лиофобных золей

Всякий лиофобный (гидрофобный) коллоидный раствор состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Мицеллы - это отдельные коллоидные частицы, которые в совокупности составляют дисперсную фазу золя, а интермицеллярная жидкость — это дисперсионная среда того же золя, включающая помимо растворителя все другие растворенные в нем вещества (электролиты и неэлектролиты), которые не входят в состав мицелл.

Строение коллоидной мицеллы

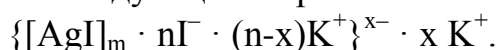
В коллоидной мицелле различают две основные части: внутреннюю – нейтральную, обычно называемую ядром, и внешнюю – ионогенную, в свою очередь, состоящую из двух слоев (двух ионных сфер). Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – мицеллы – может быть показано лишь схематически (рисунок 2.38), поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и йодида калия:



Коллоидная мицелла золя иодида серебра (рис. 2.38) образована микрокристаллом иодида серебра (ядро), который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или йодид-ионов. Если реакция проводится в избытке йодида калия, то кристалл будет адсорбировать йодид-ионы (потенциалопределяющие ионы); при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаемые ему этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл – ядром мицеллы. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электриче-

ский слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя так называемый адсорбционный слой противоионов. Ядро вместе с противоионами адсорбированными на нем называют коллоидной частицей или гранулой. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов; противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы Γ^- , противоионы – ионы K^+) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:

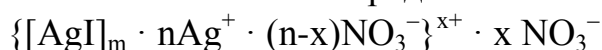


Рисунок 2.38. Строение коллоидной мицеллы $\{[AgI]_m \cdot n\Gamma^- \cdot (n-x)K^+\}^{x-} \cdot x K^+$: $[AgI]_m$ – ядро; $[AgI]_m \cdot n\Gamma^-$ – агрегат; $\{[AgI]_m \cdot n\Gamma^- \cdot (n-x)K^+\}^{x-}$ – частица (гранула); $n\Gamma^-$ – потенциалопределяющие ионы; K^+ – противоионы; $(n-x)K^+$ – противоионы адсорбционного слоя; $x K^+$ – противоионы диффузного слоя

В процессе образования гидрофобного золя рост ядра в той или иной стадии может быть приостановлен созданием так называемого адсорбционного слоя из ионов стабилизатора. Ионная сфера вокруг ядра коллоидной мицеллы состоит из двух слоев (или двух сфер) – адсорбционного и диффузного. Адсорбционный слой складывается из слоя потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности ядра и сообщающих ему свой заряд, и части противоионов, проникших за плоскость скольжения и наиболее прочно связанных электростатическими силами притяжения. Вместе с ядром эта ионная атмосфера образует как бы отдельный гигантских размеров многозарядный ион – катион или анион, называемый гранулой. Диффузный слой, расположенный за плоскостью скольжения, в отличие от адсорбционного, не имеет в дисперсионной среде резко очерченной границы. Он состоит из противоионов, общее число которых равняется в среднем разности между всем числом потенциалопреде-

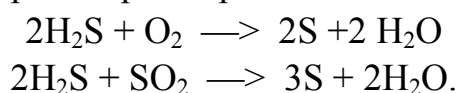
ляющих ионов и числом противоионов, находящихся в адсорбционном слое. Гранула вместе с диффузным слоем противоионов составляет коллоидную частицу – мицеллу. Мицелла всегда электронейтральна. Необходимо отметить, что противоионами могут служить любые ионы тех электролитов, которые участвуют в реакциях при образовании данного золя или же присутствуют как посторонние примеси.

Правила построения мицеллы:

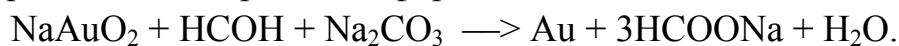
1. Ядром мицеллы является труднорастворимое вещество $(AgI)_n$
2. На поверхности ядра адсорбируются ионы, называемые потенциалобразующими ионами, удовлетворяющие двум условиям:
 - а) ионы должны быть в строении вещества, которое находится в реакции в избытке или является стабилизатором;
 - б) ионы должны быть подобны ионам, находящимся в агрегате (правило Панета–Фаянса: на кристаллической поверхности агрегата адсорбируются те ионы, которые могут достроить её кристаллическую структуру).
3. Противоионами и ионами, образующими диффузный слой, являются оставшиеся ионы вещества, которое находится в реакции в избытке или является стабилизатором.
4. Коэффициенты m , n , $(n-x)$, x являются постоянными для любой мицеллы и численно не определены.

Получение лиозолей методами химической конденсации

Метод окисления – основан на реакциях окисления, в результате которых одно из веществ может быть получено в коллоидном состоянии. Так, золь серы может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе или действием на сероводород сернистого газа:

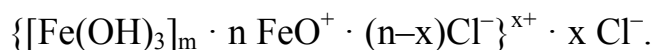


Метод восстановления. Наиболее распространенные химические методы получения коллоидных растворов различных металлов основаны на реакциях восстановления. Ионы, восстанавливаясь, т. е. присоединяя электроны и превращаясь в нейтральные атомы, конденсируются затем в коллоидные частицы. В качестве примера рассмотрим реакцию получения золя золота путем восстановления пероксидом водорода или формальдегидом:



Реакции ионного обмена. В результате реакций ионного обмена выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, золь йодида серебра.

Гидролиз различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, золь гидроксида железа(III), имеющий следующее строение:



Получение лиозолей методами физической конденсации

Замена растворителя. При замене растворителя вещество, ранее находившееся в растворенном состоянии, выделяется из раствора в виде высокодисперсной фазы, нерастворимой в данном растворителе. Так, если спиртовой раствор канифоли (который представляет собой истинный раствор) небольшими порциями прибавлять в воду, образуется коллоидный раствор канифоли в воде. В данном случае спирт хорошо смешивается с водой, а канифоль очень мало в ней растворяется и поэтому выделяется в виде высокодисперсной фазы. Кроме канифоли этим методом можно готовить золи серы, фосфора, мастики и т. п. путем вливания их спиртовых растворов в воду.

Метод пептизации

Пептизация – переход свежеполученного осадка в золь под влиянием диспергирующих веществ – пептизаторов: электролитов, ПАВ, ВМС; или в результате промывания осадка. При этом из незаряженных или имеющих очень малый заряд коллоидных частиц осадка удаляется (вымывается) часть ионов или, напротив, на них адсорбируются ионы пептизатора, что ведет к увеличению заряда частиц и преодолению сил притяжения между ними. Ставшие свободными частицы под влиянием теплового движения распределяются равномерно во всем предоставляемом им объеме жидкости.

Таким образом, пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции.

Оптические свойства коллоидных растворов

По оптическим свойствам коллоидные растворы существенно отличаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ, а также от грубодисперсных систем. Наиболее характерными оптическими свойствами коллоиднодисперсных систем являются опалесценция, эффект Фарадея–Гиндаля и окраска. Все эти явления обусловлены рассеянием и поглощением света коллоидными частицами.

В зависимости от длины волны видимого света и относительных размеров частиц дисперсной фазы рассеяние света принимает различный характер. Если размер частиц превышает длину световых волн, то свет от них отражается по законам геометрической оптики. При этом часть светового излучения может проникать внутрь частиц, испытывать преломление, внутреннее отражение и поглощаться.

Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света; свет как бы обходит (огibt) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде

волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы.

Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название опалесценции. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в появлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете.

Окраска в отраженном свете, как правило, сдвинута в сторону большей частоты видимой части спектра. Так, белые золи (золь хлорида серебра, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

Дифракционное рассеяние света впервые было замечено М. В. Ломоносовым. Позднее, в 1857 г., это явление наблюдал Фарадей в золях золота. Наиболее детально явление дифракции (опалесценции) для жидких и газовых сред было изучено Тиндалем (1868).

Если взять один стакан с раствором хлорида натрия, а другой – с гидрозо-лем яичного белка, трудно установить, где коллоидный раствор, а где истинный, так как на вид обе жидкости бесцветны и прозрачны (рисунок 2.39). Однако эти растворы можно легко различить, проделав следующий опыт. Если на пути луча света поставить оба стакана, в стакане с золем увидим световую дорожку (конус), в то время как в стакане с хлоридом натрия луч почти не заметен. По имени ученых, впервые наблюдавших это явление, светящийся конус в жидкости был назван конусом (или эффектом) Фарадея–Тиндаля. Этот эффект является характерным для всех коллоидных растворов. Появление конуса Фарадея–Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером.



Рисунок 2.39. Светящийся конус в коллоидном растворе

Длины волн видимой части спектра находятся в интервале 0.76–0.38 мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея–Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу. Таким образом, эффект Фарадея–Тиндаля – явление, идентичное опалесценции, и отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы.

Основные термины

1. Дисперсная система – это гетерогенная система, в которой одно (или несколько веществ) в мелко раздробленном состоянии (дисперсная фаза) распределено в объеме другого вещества (дисперсионная среда).

2. Грубодисперсные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет 10^{-6} – 10^{-5} м (1–10 мкм) – суспензии, эмульсии, пены.

3. Коллоидные системы (золи) – дисперсные системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет 10^{-9} – 10^{-7} м (1–100 нм).

4. Лиофильные дисперсные системы – системы, характеризующиеся интенсивным взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой, термодинамической устойчивостью и способностью образовываться самопроизвольно путем диспергирования.

5. Лиофобные дисперсные системы – системы, характеризующиеся отсутствием или слабым взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой, термодинамической неустойчивостью и неспособностью к самопроизвольному диспергированию.

6. Мицеллы коллоидных ПАВ – агрегаты молекул в растворе ПАВ, имеющие размеры высокодисперсных частиц, находящиеся в равновесии с растворенными молекулами ПАВ и сообщающие растворам объемные свойства.

8. Пептизация – переход свежеполученного осадка в золь под влиянием диспергирующих веществ – пептизаторов: электролитов, ПАВ, ВМС; или в результате промывания осадка.

9. Опалесценция – явление рассеяния света мельчайшими частицами дисперсной системы.

Лабораторная работа № 14 Получение коллоидных растворов

Цель лабораторной работы: научиться получать золи различными методами.

Задания по работе:

1. Получить коллоидные растворы методами химической конденсации.
2. Получить золи методом замены растворителя.
3. Записать формулы мицелл полученных зольей.
4. Изучить оптические свойства зольей.

Необходимые приборы, оборудование и реактивы:

1. Стеклянные конические колбочки.
2. Растворы для приготовления зольей.
3. Источник лазерного излучения.

Ход выполнения работы:

1. Метод химической конденсации

1.1 Метод ионного обмена. При взаимодействии двух веществ в результате реакции обменного разложения образуется новое труднорастворимое вещество, которое при наличии определенных условий способно находиться в коллоидном состоянии.

Опыт № 1

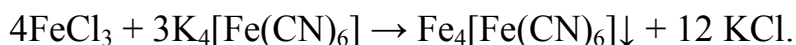
1.1.1 Получение золя берлинской лазури

Реактивы: 20%-ный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$; насыщенный раствор $FeCl_3$.

Ход выполнения опыта:

0.5 мл 20%-го раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавить водой до 100 или 50 мл. К разбавленному раствору прибавить 1 каплю раствора $FeCl_3$.

Уравнение реакции:



Наблюдения:

Предположительно – прозрачный золь синего цвета.

Фактически – при выполнении опыта:

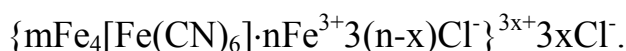
Запишем формулу мицеллы при избытке $K_4[Fe(CN)_6]$:

1) Уравнение электролитической диссоциации:



2) Ионы в растворе: K^+ ; Cl^- ; $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

3) Формула



Самостоятельно записать формулу мицеллы при избытке $FeCl_3$ по вышеприведенной схеме.

Опыт № 2

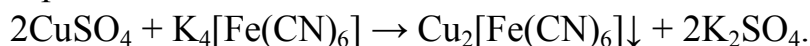
1.1.2 Получение золя железистосинеродистой меди

Реактивы: 20%-ный раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, 10%-ный раствор $CuSO_4$.

Ход выполнения опыта:

0.5 мл 20%-го раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ разбавить водой до 100 или 50 мл. К разбавленному раствору прибавить 3–4 капли 10%-го раствора $CuSO_4$ при взбалтывании.

Уравнение реакции:



Наблюдения:

Предположительно – образуется золь красно-бурого цвета.

Фактически – при выполнении опыта: . . .

Уравнение электролитической диссоциации соли $K_4[Fe(CN)_6]$, взятой в избытке:



Ионы в растворе: K^+ ; SO_4^{2-} ; $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Формула мицеллы: $\{mCu_2[Fe(CN)_6] \cdot nCu^{2+} (n-x)SO_4^{2-}\}^{x+} \cdot xSO_4^{2-}$.

Задание: записать самостоятельно формулу мицеллы при избытке соли CuSO_4 .

Опыт № 3

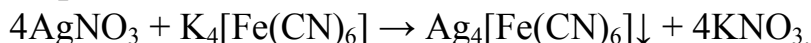
1.1.3 Получение золя железистосинеродистого серебра

Реактивы: 20%-ный раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1.7%-ный раствор AgNO_3 .

Ход выполнения опыта:

2 мл 20%-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавить водой до 20 мл. К разбавленному раствору прибавить, взбалтывая, 1 мл 1.7%-го раствора AgNO_3 .

Уравнения реакции:



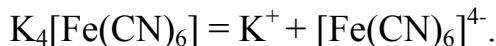
Наблюдения:

Предположительно – опалесцирующий с зеленоватой окраской золь.

Фактически – при выполнении опыта:

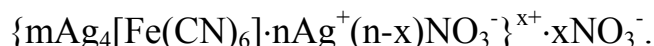
Вещество в избытке – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Уравнение электролитической диссоциации:



Ионы в растворе: K^+ ; NO_3^- ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Формула мицеллы:



Задание: записать самостоятельно формулу мицеллы при избытке AgNO_3 .

Опыт № 4

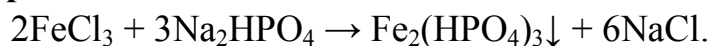
1.1.4 Получение золя фосфата железа

Реактивы: 10%-ный раствор Na_2HPO_4 , насыщенный раствор FeCl_3 .

Ход выполнения опыта:

5 мл насыщенного раствора FeCl_3 разбавить водой до 50 мл. К разбавленному раствору прибавлять по каплям при взбалтывании 10%-ный раствор Na_2HPO_4 до тех пор, пока не перестанет растворяться выпадающий фосфат железа.

Уравнения реакции:



Наблюдения:

Предположительно – образуется зеленовато-белесый золь.

Фактически – при выполнении опыта:

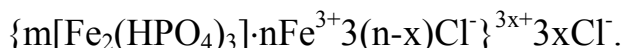
Избыток – FeCl_3 .

Уравнение электролитической диссоциации:



Ионы в растворе: Fe^{3+} ; Na^+ ; Cl^- .

Формула мицеллы:



Самостоятельно записать формулу мицеллы при избытке Na_2HPO_4 по вышеприведенной схеме.

1.2 Метод гидролиза

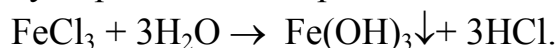
Этим методом широко пользуются при получении золей из солей, если в результате реакции гидролиза образуется труднорастворимый гидроксид. Так, например, труднорастворимый гидроксид железа образуется при гидролизе хлорида железа.

Опыт № 5

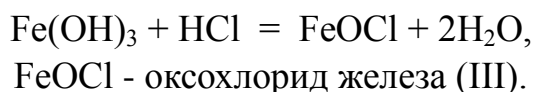
Реактивы: 2%-ный раствор FeCl_3 .

Ход выполнения опыта:

В пробирку с кипящей водой добавить по каплям 2%-ный раствор FeCl_3 до образования прозрачного красно-бурого золя гидроксида железа (III). Под действием высокой температуры равновесие реакции гидролиза хлорида железа (III) сдвигается в сторону образования гидроксида железа



Продукты гидролиза взаимодействуют друг с другом по следующей схеме:



Наблюдения:

Предположительно: вишнево-красный золь.

Фактически – при выполнении опыта:

Уравнение электролитической диссоциации:



Строение образовавшихся мицелл схематически можно изобразить следующей формулой:



1.3 Получение золя гидроксида железа (III) методом пептизации

Опыт № 6

Пептизация за счет поверхностного растворения

Реактивы: насыщенный раствор FeCl_3 ; концентрированный раствор аммиака.

Ход выполнения опыта:

Получить осадок гидроксида железа (III) действием аммиака на FeCl_3 . Для этого 2 мл насыщенного раствора FeCl_3 разбавить водой до 40 мл и добавить концентрированный раствор аммиака до полного осаждения ионов желе-

за. Осадок декантируют несколько раз водой для удаления электролитов и затем делят на 2 равные части, которые переносят в отдельные колбы :

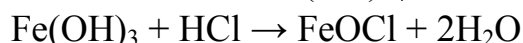
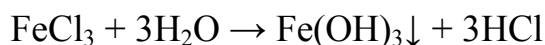
1) 50 мл 0.1 н раствора HCl разбавляют до 100 мл водой, добавляют в одну из колб с осадком и взбалтывают. Осадок полностью растворяется с образованием хлорида железа (III). Записать уравнение реакции.

Наблюдения:

Вывод:

2) 2.0 мл 0.1 н раствора HCl разбавить водой до 10.0 мл и добавить во вторую колбу с осадком гидроксида железа (III), встряхнуть.

Уравнения реакции



Наблюдения:

Предположение: образуется золь вишнево-красного цвета.

Фактически:

Записать формулу мицеллы.

1.4 Метод проведения окислительно-восстановительных реакций

Опыт № 7

Получение золя двуокиси марганца

Ход выполнения опыта:

В колбу налить 5 мл 1.5%-ного раствора перманганата калия KMnO_4 и разбавить дистиллированной водой до 50 мл. К полученному раствору по каплям добавить 1–2 мл 1%-ного раствора гипосульфита $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Реакция, протекающая в колбе, (коэффициенты расставьте самостоятельно):



Наблюдения:

Предположение: образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

Фактически:

Направить на растворы лазерный луч, описать наблюдаемое оптическое явление.

Написать формулу мицеллы при избытке избытка KMnO_4 .

2 Метод физической конденсации

2.1 Метод замены растворителя

Опыт № 8

2.1.1 Получение золя канифоли

Ход выполнения опыта:

К 25 мл воды добавить 3–5 к. 1%-ного раствора канифоли в этиловом спирте. Образуется золь канифоли в воде (рисунок 2.40) с отрицательно заряженными коллоидными частицами:

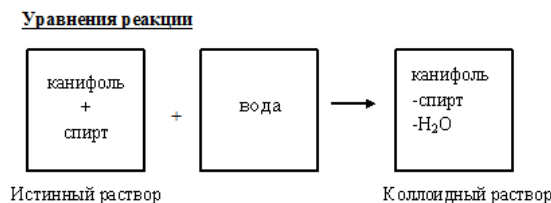


Рисунок 2.40. Схема образования золя канифоли

Направить на растворы лазерный луч.

Наблюдения:

Вывод:

Опыт № 9

2.1.2 Получение гидрозоль серы

Ход выполнения опыта:

В 3–5 см³ дистиллированной воды по каплям вливают 0.5–1.0 см³ насыщенного раствора серы в этиловом спирте, непрерывно взбалтывая содержимое. Образуется молочно-белый опалесцирующий золь серы в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами. Направить на растворы лазерный луч.

Наблюдения:

Приведите схему процесса (см. п. 2.1).

Вывод:

Как изменяется окраска золя в отраженном и проходящем свете? Дайте объяснение.

Опыт № 10

2.1.3 Получение золя парафина

Ход выполнения опыта

К 50 мл воды добавляют 1 мл раствора парафина в этиловом спирте. Образуется опалесцирующий золь парафина в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

Наблюдения:

Приведите схему процесса (см. п. 2.1).

Вывод:

Примечание. Канифоль, сера и парафин растворяются в спирте, но нерастворяются в воде. При замене спирта водой молекулы растворенного вещества соединяются в агрегаты коллоидных размеров.

Выводы

1. Получили гидрозоль различных растворов.

2. Записали формулы мицелл.
3. Изучили оптические свойства золей – наблюдали рассеяние лазерного луча . . .

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется дисперсной системой?
2. Какая дисперсная система относится к коллоидным растворам?
3. Перечислите химические методы получения коллоидных систем?
4. Назовите конденсационные методы получения коллоидных систем?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Дайте определение коллоидным растворам. Чем они отличаются от истинных растворов и взвесей? Какими свойствами обладают коллоидные растворы?
2. Охарактеризовать основные методы получения коллоидных систем. Привести примеры.
3. Охарактеризуйте строение коллоидных частиц и объясните.
4. Почему не слипаются коллоидные частицы?
5. Как образуется двойной электрический слой на поверхности коллоидной частицы? Каково его строение?
6. В чем сущность пептизации?
7. Сформулируйте правило Фаянса–Панета.

Тема VIII. Молекулярно-кинетические свойства высокодисперсных систем. Устойчивость дисперсных систем

Молекулярно-кинетическими называют свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, диффузия, осмос и седиментация.

Способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы во всем объеме называется седиментационной или кинетической устойчивостью. Для определения относительного фракционного состава частиц различного размера в грубодисперсных системах используют седиментационный анализ, основанный на законе Стокса.

В грубодисперсных системах, в которых плотность дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, частицы оседают под действием силы тяжести намного быстрее, чем они смещаются в результате броуновского движения. Происходит полная седиментация (оседание) частиц. Такие частицы имеют размер более 10^{-6} м (1 мкм).

Седиментационный анализ сводится к определению скорости накопления осадка от времени, т. е. к установлению зависимости массы выпавшего осадка m от времени оседания.

Целью дисперсионного анализа является получение кривых распределения, анализ которых позволяет установить, каково относительное содержание частиц в заданных интервалах радиусов или, иначе говоря, каков фракционный состав системы.

Седиментационный анализ основан на зависимости, связывающей размеры частиц со скоростью их оседания, выражающейся уравнением

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(D-d)g}},$$

где r – эквивалентный радиус частицы; η – вязкость среды; u – линейная скорость оседания частицы; D и d – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; g – ускорение силы тяжести. Очевидно,

$$u = \frac{H}{\tau},$$

где H – высота оседания частиц (высота столба воды); τ – время оседания частиц.

В монодисперсной суспензии, при одинаковых размерах всех частиц, масса седиментационного осадка должна увеличиваться пропорционально времени оседания (рисунок 2.41). Тогда на графике $m = f(\tau)$ должна получиться прямая OA , где τ_1 – время, в течение которого осядут все частички данных размеров.

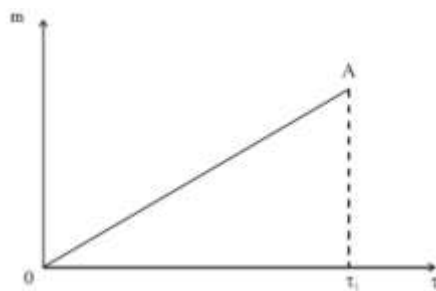


Рисунок 2.41. Изменение массы седиментационного осадка для монодисперсной системы

Представим себе суспензию, состоящую из частиц двух фракций: крупных и мелких (рисунок 2.42). Очевидно, будет происходить одновременно оседание крупных частиц за время τ_1 (увеличение массы седиментационного осадка за их счет происходит по прямой OA) и мелких частиц за несколько большее время τ_2 (по прямой OB). За время τ_1 будут оседать одновременно крупные и мелкие частицы. Общее увеличение массы седиментационного осадка за это время будет проходить по прямой OC , полученной путем сложения ординат линий OA и OB ($AC = A'C'$). Далее увеличение массы седиментационного осадка происходит за счет оседания мелких частиц по линии CD (линия CD параллельна OB и $B'B = D'D$). В результате изменение массы седиментационного осадка описывается ломаной линией OCD .

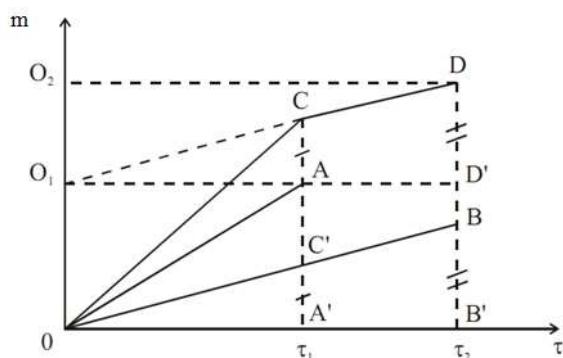


Рисунок 2.42. Изменение массы седиментационного осадка для суспензии из двух фракций

В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют плавный ход и приближаются к параболам (рисунок 2.43). Полученную седиментационную кривую обрабатывают графическим способом, то есть путем построения касательных в точках кривой, соответствующих разным значениям времени оседания. В результате получают данные для построения интегральной и дифференциальной гистограмм и кривых распределения частиц по размерам.

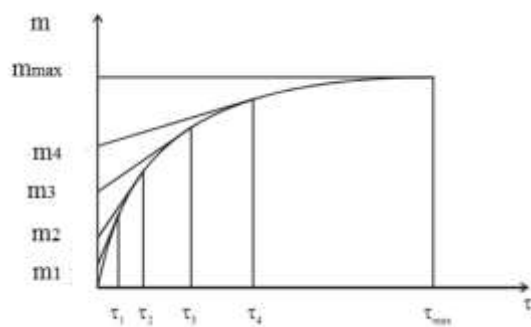


Рисунок 2.43. Изменение массы седиментационного осадка для полидисперсной суспензии – кривая седиментации.

Как видно из рисунка 2.43, касательные, проведенные к нескольким точкам на реальной седиментационной кривой, соответствующих разному времени оседания ($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_{\max}$), отсекают на оси ординат отрезки, по величине равные массам фракций, оседающих за соответствующие промежутки времени: m_1 – за время τ_1 , m_2 – за время τ_2, \dots, m_{\max} – за время τ_{\max} , т. е. m_{\max} – максимальная масса седиментационного осадка за все время оседания.

Значение m_{\max} получается тогда, когда седиментационный анализ доведен до конца, то есть когда осели частицы самых малых размеров. Если в системе содержатся очень мелкие частицы, анализ не всегда удастся довести до конца (время оседания мелких частиц весьма велико, а прибавление осадка ничтожно). В этих случаях предел, к которому стремится кривая седиментации (m_{\max}), находят аналитическим путем.

Таким образом, m_1, m_2, m_3, m_4 и т.д. – массы фракций, соответствующие отрезкам на оси ординат (рисунок 2.43) между касательными.

Основные термины:

1. Седиментация – оседание частиц дисперсной фазы в жидкой или газовой дисперсионной среде под действием гравитации или центробежных сил.
2. Седиментационная или кинетическая устойчивость – это способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы во всем объеме.
3. Седиментационный анализ – совокупность методов определения размеров частиц в дисперсных системах и молекулярной массы макромолекул в растворах полимеров по скорости седиментации в условиях седиментационно-диффузного равновесия.

Лабораторная работа № 15 **Седиментационный анализ суспензий**

Цель лабораторной работы: приобрести навыки проведения седиментации, научиться проводить седиментационный анализ порошковых материалов.

Задание по работе:

1. Провести седиментационный анализ суспензии мела.
2. Построить кривую осаждения $m = f(\tau)$.
3. Рассчитать количество фракций.
4. Рассчитать радиус частиц каждой реакции.
5. Построить интегральную кривую
6. Построить дифференциальную кривую $\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} = f(\tau)$

Приборы, реактивы, оборудование:

1. Торсионные весы (рисунок 2.44) с чашечкой.



Рисунок 2.44. Торсионные весы для выполнения седиментационного анализа.

2. стакан химический, емкостью ~1 л.
3. Мешалка.
4. Секундомер.
5. Мел в виде порошка.

Ход работы:

1. Рассчитать массу мела для приготовления суспензии из расчета: масса воды 800–900 г, массовая доля мела 0.2–1.5 % – задается преподавателем.
2. Подготовить прибор Фигуровского (рисунок 2.45) к работе и провести измерения.

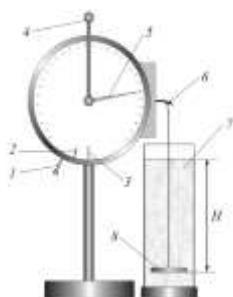


Рисунок 2.45. Прибор Фигуровского. Схема торсионных весов:

- 1 – арретир; 2 – указатель равновесия; 3 – риска; 4 – рычаг уравновешивания;
5 – стрелка указатель; 6 – крючок для чашечки. 7 – стеклянный цилиндр;
8 – чашечка; H – высота столба воды над чашечкой

- 2.1. Открыв арретир 1, установить стрелку 5 на нуле с помощью рычага 4. При правильно установленных весах стрелка-указатель равновесия 6 находится

на нулевом делении шкалы. Если равновесие смещено, его выравнивают при помощи винта 7.

2.2. Закрывать арретир весов.

2.3. Наполнить стакан 7 дистиллированной водой до уровня на 1.5–2 см. ниже края стакана.

2.4. Опустить в стакан чашечку, подвесив ее на крючок коромысла 6. Чашечка должна находиться в центре стакана, выше дна стакана на 2–3 см.

2.5. Открыть арретир 1 и движением рычага 4 установить указатель равновесия 2 в нулевое положение, стрелка весов 5 покажет на шкале массу чашечки в воде m_0 .

2.6. Измерить линейкой глубину погружения чашечки H .

2.7. Закрывать арретир и вынуть чашечку из стакана.

2.8. Внести в стакан с водой порошок мела и перемешать суспензию мешалкой в течение 3–4 мин.

2.9. Быстро опустить в стакан чашечку 8 и включить секундомер.

2.10. Через определенные промежутки времени, указанные в таблице 2.32, фиксировать массу чашечки, открыв арретир 1 и перемещая рычаг 4 до установления равновесия. Результаты взвешивания занести в таблицу 2.32.

2.11. Когда масса чашечки перестанет изменяться, закрыть арретир, рычаг 3 передвинуть влево, установить стрелку-указатель 5 на нулевую отметку.

2.12. Опыт повторить 3–4 раза с той же суспензией, каждый раз, хорошо перемешивая ее.

Таблица 2.32. Результаты измерения массы седиментационного осадка.

$H = \underline{\quad}$; $m_0 = \underline{\quad}$; $m_{oc} = m - m_0$

Длительность оседания частиц от начала опыта, мин	Масса чашечки с осадком m , мг				Масса осадка, мг
	m_1	m_2	m_3	$m_{cp.}$	m_{oc}
0					
0.5 (30 с)					
0.75 (45 с)					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
12					
14					

Примечание. Плотность мела (карбоната кальция) $D = 2.7 \text{ г/см}^3$, плотность воды $d = 1.0 \text{ г/см}^3$. Вязкость воды $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

3. Обработка результатов эксперимента.

3.1. По результатам эксперимента (таблица 2.32) построить кривую седиментации в координатах $m - \tau$ (образец – рисунок 2.46).

3.2. Обработать кривую седиментации. Значения занести в таблицу 2.32.

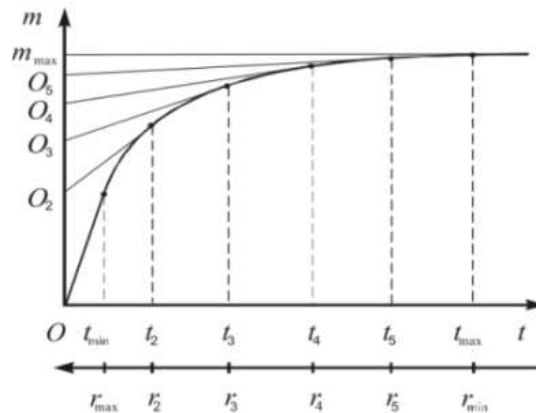


Рисунок 2.46. Обработка кривой осаждения

На кривой осаждения выбирают 10–12 точек в местах наибольшего изменения кривизны, соответствующих разному времени оседания, и проводят касательные к седиментационной кривой, продолжая их до пересечения с осью ординат. Отрезки ординат, отсекаемые касательными, дают массу отдельных фракций частиц ($m_1, m_2, m_3, m_4 \dots m_n$). Отрезок ординаты от начала координат до первой касательной соответствует массе наиболее крупной фракции ($m_1 - \tau_{\min}$). Последний отрезок ординаты (между последней касательной и горизонтальной прямой, соответствующей m_{\max}) дает массу частиц самой мелкой фракции. Последнюю касательную нужно проводить как можно ближе к горизонтальной прямой, чтобы величина m_n была небольшой. Учтите, что

$$m_{\max} = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + \dots + m_n.$$

3.3. Вычислить процентное содержание каждой фракций по формуле:

$$Q_i \% = (m_i / m_{\max}) \cdot 100\%.$$

Учтите, что $Q_1 + Q_2 + \dots + Q_{10} = 100 \%$.

3.4. Вычислить скорость осаждения частиц:

$$u_i = \frac{H}{\tau_i}.$$

3.5. Вычислить эквивалентный радиус частиц

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(D-d)g}},$$

где r – эквивалентный радиус частицы; η – вязкость воды; u – линейная скорость движения частицы; D и d – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; g – ускорение силы тяжести.

Все рассчитанные величины занести в таблицу 2.33.

Таблица 2.33. Результаты обработки кривой осаждения.

№ п/п	Момент полного оседания каждой фракции, с	Масса фракции, мг	Содержание фракции Q, %	Скорость частиц фракции, м/с	Эквивалентный радиус, мкм
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

3.6. Используя схему (таблица 2.34), заполнить таблицу 2.35.

Таблица 2.34. Схема для заполнения таблицы 2.35.

Суммарное содержание фракций на данный момент оседания, %	Эквивалентный радиус, мкм
Q_{10}	r_{10}
$Q_{10} + Q_9$	r_9
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+}$	r_8
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+} Q_7$	r_7
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+} Q_7 + Q_6$	r_6
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+} Q_7 + Q_6 + Q_5$	r_5
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+} Q_7 + Q_6 + Q_5 + Q_4$	r_4
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+} Q_7 + Q_6 + Q_5 + Q_4 + Q_3$	r_3
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+} Q_7 + Q_6 + Q_5 + Q_4 + Q_3 + Q_2$	r_2
$Q_{10} + Q_9 + Q_{8+} Q_7 + Q_6 + Q_5 + Q_4 + Q_3 + Q_2 + Q_1$	r_1

Таблица 2.35 Экспериментальные данные для построения интегральной кривой.

$r, \text{ мкм}$										
$Q, \%$										

3.7. Построить интегральную кривую (рисунок 2.47) и обработать ее, заполнив таблицу 2.36. Ось абсцисс целесообразно разбить на интервалы с ша-

гом $\Delta r = 2$ мкм. Затем, в конце каждого интервала провести ординаты до пересечения с графиком, что позволит определить ΔQ по разности между проекциями на ось ординат. Далее необходимо рассчитать значение $\Delta Q/\Delta r$, которое относят к среднему для данной фракции радиусу.

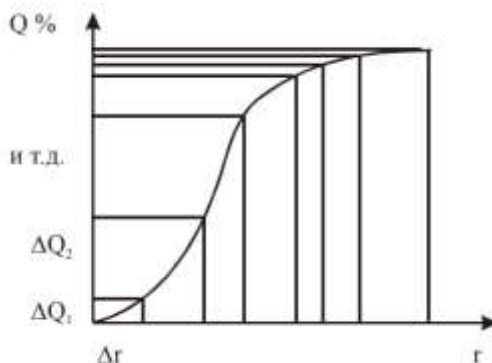


Рисунок 2.47. Обработка интегральной кривой распределения для построения дифференциальной кривой

Таблица 2.36. Данные для построения дифференциальной кривой распределения

г, мкм	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
Δr , мкм	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
г, мкм	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
ΔQ , %											
$\Delta Q / \Delta r$											

3.8. Построить дифференциальную кривую распределения, используя данные табл. 2.36.

Откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов r , а по оси ординат $\Delta Q/\Delta r$, строят прямоугольники, беря за основание равные интервалы радиусов Δr , а за высоту $\Delta Q/\Delta r$, соответствующую данному радиусу r (рисунок 2.48). Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают дифференциальную кривую распределения, по которой можно определить r_n – радиус частиц, которых больше всего в данной дисперсной системе (рисунок 2.48). Площадь каждого прямоугольника представляет собой процентное содержание фракции с определенным интервалом размера частиц. Площадь фигуры, описываемой кривой, должна быть равна сумме площадей всех прямоугольников. По форме дифференциальная кривая чаще всего представляет статистическую кривую распределения с одним максимумом, но она может быть и другой. Вид кривой зависит от характера дисперсной системы.

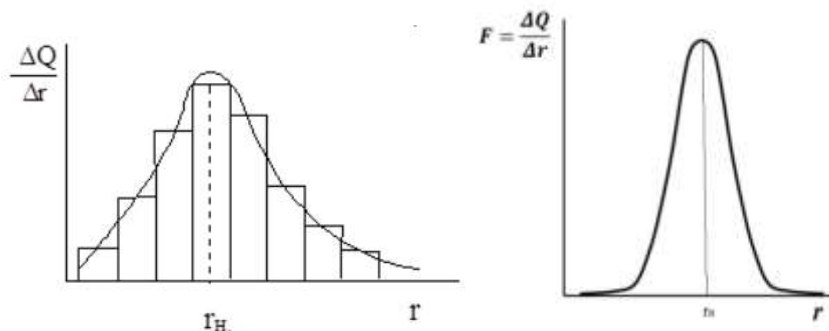


Рисунок 2.48. Дифференциальная кривая распределения частиц мела.
 r_n – наиболее вероятный радиус частиц, которых больше всего в системе

4. На основании полученных графиков и расчетов сделать вывод о характере распределения частиц по размерам в исследуемой суспензии.

Выводы:

1. Провели седиментационный анализ суспензии.

2. Построили кривую осаждения $m = f(\tau)$.

3. Построили интегральную кривую $Q = f(r)$

4. Построили дифференциальную кривую $\frac{\Delta Q}{\Delta r} = f(r)$

5. Определили средний радиус частиц самой большой фракции $r_n =$ ___ мкм.

6. Определили количество фракций $n =$ _____ .

7. Рассчитали средний радиус частиц каждой фракции.

8. Размеры частиц находятся в интервале $r_1 - r_n =$ _ -- _ мкм.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что понимается под седиментацией?

2. Что такое монодисперсная суспензия, полидисперсная?

3. Как выглядит кривая осаждения?

4. Начертите интегральную и дифференциальную кривые седиментации для полидисперсной системы.

5. Какой закон лежит в основе седиментационного анализа?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Что такое седиментационная устойчивость коллоидных систем?

2. Напишите уравнение седиментации для сферических частиц в поле земного тяготения.

3. Какова цель седиментационного анализа?

4. Методика седиментационного анализа.

5. Формула Стокса, ее анализ.

6. Силы, действующие на частицу дисперсной фазы суспензии в покое и в движении.

7. Как по интегральной кривой определить массовую долю отдельных фракций между заданными радиусами частиц.

Тема IX. Стабилизация и коагуляция дисперсных систем

Устойчивость дисперсных систем – это способность дисперсной фазы сохранять во времени постоянство дисперсности частиц и состояние равномерного распределения их во всем объеме дисперсионной среды.

В дисперсных системах различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость. Седиментационная устойчивость – это устойчивость к оседанию (или к сплыванию под действием силы Архимеда) дисперсной фазы под действием силы тяжести. Факторами этой устойчивости являются: размер частиц, способность участвовать в броуновском движении; вязкость дисперсионной среды. Агрегативная устойчивость – это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации – объединению частиц в более крупные агрегаты, т. е. способность сохранять неизменными свои размеры. Агрегативную устойчивость обеспечивают два основных фактора: электростатический и адсорбционно-сольватный.

Лиофобные золи обладают очень высокой поверхностной энергией и поэтому являются термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – коагуляцию зольей. Тем не менее, золям присуща способность сохранять степень дисперсности. Агрегативная устойчивость коллоидных систем обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд. Причины, вызывающие коагуляцию многообразны. К основным факторам, вызывающим коагуляцию относятся:

- 1) изменение температуры;
- 2) увеличение концентрации золя;
- 3) действие видимого света;
- 4) действие электрического и магнитного полей;
- 5) механическое воздействие;
- 6) добавление электролитов - электролитная коагуляция.

Наиболее важное практическое значение имеет электролитная коагуляция. Золи металлов, их оксидов, гидроксидов и солей не обладают сродствами к растворителям, поэтому их устойчивость обуславливается наличием заряда у частиц ионной атмосферы окружающей заряженную частицу.

При концентрационной коагуляции потеря устойчивости золя вызывается сжатием диффузной части ДЭС при неизменном φ -потенциале ядра. Концентрационная электролитная коагуляция обычно наблюдается у зольей с сильно заряженными частицами ($\varphi > 100 \text{ mV}$) при введении в дисперсную систему индифферентного электролита. В этих условиях различие между ξ -потенциалом

ϕ -потенциалом становится существенным. При концентрационной коагуляции потеря устойчивости вызывается сжатием диффузной части ДЭС при неизменном ϕ -потенциале поверхности. Она протекает под действием индифферентных электролитов, неспособных к специфической адсорбции, происходит сжатие диффузного слоя за счет подавления диффузии и перемещения ионов из диффузного в адсорбционный слой. В результате снижается электрокинетический потенциал (ξ -потенциал). Это позволяет частицам подойти друг к другу на близкое расстояние, а за счет межмолекулярного взаимодействия произойдут слипание частиц и коагуляция.

Минимальная концентрация электролита (γ), при которой происходит коагуляция, называется порогом коагуляции. Для ионов с разными зарядами коагулирующее действие прямо пропорционально зарядам ионов в шестой степени (правило Шульца–Гарди).

Правило Шульца–Гарди (правило значности): коагуляцию золя вызывает ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. С повышением валентности коагулирующего иона коагулирующее действие электролита возрастает.

Нейтрализационная электролитная коагуляция характерна для коллоидных систем, содержащих слабо заряженные частицы ($\phi < 25$ мВ), при введении электролита. Такая ситуация возникает, когда вводимый электролит содержит ион, способный входить в решетку и имеющий заряд, противоположный знаку потенциалопределяющих ионов.

Коллоидная защита – это повышение агрегативной устойчивости лиофобных зелей при добавлении некоторых веществ. Такими веществами являются ВМС (белки, полисахариды) и некоторые коллоидные ПАВ. Это проявляется в повышении значений порогов коагуляции у защищенного золя и неподчинению правилу Шульца–Гарди. Если к золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$ добавить небольшое количество раствора желатина, то для коагуляции такого золя потребуется намного больше электролита, чем для коагуляции незащищенного золя.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают защитным числом. Это число мг сухого ВМС, которое защищает 10 мл данного золя от коагуляции его 1 мл 10 % раствора NaCl . В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» – для золя серебра, «железным» для оксида железа и т. д. Чем больше защитное число, тем слабее защитное действие данного ВМС.

Объясняется коллоидная защита адсорбцией защитных веществ на поверхности коллоидных частиц. Коллоидные ПАВ и ВМС ориентируются на поверхности коллоидных частиц: гидрофобными участками к частицам дисперсной фазы, а гидрофильными наружу, к воде. Система при этом лиофилизует-

ся, мицеллы приобретают дополнительный фактор агрегативной устойчивости за счет гидратных оболочек защищающих веществ.

Основные термины:

1. Устойчивость дисперсных систем – это постоянство их свойств во времени и в первую очередь дисперсности, распределения по объему частиц дисперсной фазы и межчастичного взаимодействия.

2. Седиментационная устойчивость – это устойчивость к оседанию (или к сплыванию под действием силы Архимеда) дисперсной фазы под действием силы тяжести.

3. Агрегативная устойчивость – это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации – объединению частиц в более крупные агрегаты.

4. Коагуляция - процесс укрупнения частиц дисперсной фазы золя с последующим выпадением в осадок.

5. Порог коагуляции (γ) – наименьшая концентрация электролита, при которой начинается коагуляция за определённый (обычно короткий) промежуток времени.

6. Правило Шульце–Гарди: чем больше заряд коагулирующего иона, тем сильнее выражена его коагулирующая способность и тем меньше порог коагуляции.

7. Коллоидная защита – явление повышения порога коагуляции при добавлении ВМС.

8. Защитное число – это число миллиграммов сухого ВМС, защищающего 10 мл золя от коагуляции при добавлении к нему электролита.

9. Пептизация – это переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции, – расщепление агрегатов на первичные частицы под действием жидкой среды (например, воды) или специальных веществ – пептизаторов (например, электролитов, ВМС).

10. Диализ – самопроизвольный процесс перехода примесей через мембрану, применяемый для очистки коллоидных растворов и растворов ВМС.

Лабораторная работа № 16

Коагуляция коллоидных растворов (золей)

Цель лабораторной работы: изучить устойчивость коллоидных растворов при действии на них электролитов, научиться определять порог коагуляции.

Задания по работе:

1. Изучить взаимную коагуляцию золей.
2. Изучить коагуляцию золей под действием электролитов.
3. Определить пороги коагуляции золей сернистой сурьмы и гидроксида железа при действии на них ионов с различными зарядами.

4. Проверить правило значности Шульца-Гарди, используя значения порогов коагуляции.

5. Изучить метод защиты золей ВМС.

6. Определить «железное число» для желатина.

Ход выполнения работы:

Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию, называется порогом коагуляции лиофобных золей. Порог коагуляции зависит как от природы электролита, так и от заряда коагулирующего иона.

1. Взаимная коагуляция золей.

В 6 сухих пробирок налить золи $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Sb_2S_3 в количествах, приведенных в таблицу 2.37. Содержимое пробирок встряхнуть и оставить на полтора часа, после чего отметить степень коагуляции в каждой пробирке.

Таблица 2.37. Оценка степени взаимной коагуляции золей

Золь	Номер пробирки / объем, мл					
	1	2	3	4	5	6
Sb_2S_3	5.9	5.6	5	3	1	0.5
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.1	0.4	1	3	5	5.5
Степень коагуляция в баллах						

Примечание. Степень коагуляции обозначают баллами в порядке ее возрастания: 0 (коагуляция практически отсутствует); 1; 2; 3 и т. д. При расстановке баллов необходимо учитывать, что чем плотнее коагулянт (осадок) и прозрачнее дисперсионная среда, тем в большей степени прошла коагуляция.

Исходя из строения мицелл, объяснить различие в степени взаимной коагуляции.

Частицы золя сернистой сурьмы заряжены отрицательно:



Частицы золя гидроксида железа заряжены положительно:



2. Проверка правила значности

2.1. Определить пороги коагуляции золей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Sb_2S_3 электролитами, содержащими противоионы различной зарядности.

В три чистые колбы на 100 мл пипеткой отмерить по 10 мл отдиализованного (очищенного методом диализа) коллоидного раствора сернистой сурьмы.

В три другие колбы налить по 10 мл отдиализованного (очищенного диализом) золя гидроксида железа (III). Затем в каждую колбу осторожно по кап-

лям добавить из бюретки растворы электролитов с различными зарядами коагулирующих ионов. Начало коагуляции определять по появлению опалесценции, что хорошо заметно при рассмотрении раствора на темном фоне. Результаты занести в таблицы 2.38 и 2.39.

Таблица 2.38. Результаты коагуляции золя Sb_2S_3 электролитами с различными зарядами коагулирующих катионов

Объем золя, мл	Электролит	Концентрация электролита, н (моль/л)	Объем электролита вызывающего коагуляцию, мл	Порог коагуляции, ммоль/л
10	NaCl	2.0		
10	BaCl ₂	0.01		
10	AlCl ₃	0.001		

Таблица 2.39. Результаты коагуляции золя $Fe(OH)_3$ электролитами с различными зарядами коагулирующих ионов

Объем золя Sb_2S_3 , мл	Электролит	Концентрация электролита, Н (моль/л)	Объем электролита вызывающего коагуляцию, мл	Порог коагуляции, ммоль/л
10	KI	2.0		
10	H ₂ SO ₄	0.01		
10	K ₃ [Fe(CN) ₆]	0.001		

2.2. Рассчитать порог коагуляции по формуле

$$\gamma = \frac{C_{эл} \cdot V_{эл}}{V_з + V_{эл}},$$

где γ – порог коагуляции, моль/л (ммоль/л); $C_{эл}$ – исходная концентрация раствора электролита, моль/л; $V_з$ – исходный объем золя, мл; $V_{эл}$ – добавленный раствор электролита, вызвавший коагуляцию, мл. Результаты расчетов занести в таблицы 2.38 и 2.39.

2.3. Записать соотношение порогов коагуляции:

Для анионов $\gamma(I^-) : \gamma(SO_4^{2-}) : \gamma([Fe(CN)_6]^{3-}) = .$

Для катионов $\gamma(Na^+) : \gamma(Ba^{2+}) : \gamma(Al^{3+}) = .$

Сделать вывод о выполнении правила значности, при этом учесть теоретическое соотношение

$$\gamma^+ : \gamma^{2+} : \gamma^{3+} = 1 : (1 : 2^6) : (1 : 3^6) = 1 : 1/64 : 1/729 = 729 : 11 : 1.$$

3. Определение «железного числа» желатина

Причина явления коллоидной защиты заключается в адсорбции высокомолекулярного вещества на поверхности лиофобных коллоидных частиц и увеличения устойчивости в основном за счет факторов неэлектростатической природы. Адсорбирующиеся макромолекулы, содержащие полярные группы и поэтому хорошо гидратирующиеся, образуют вокруг частиц достаточно мощные гидратные оболочки, которые препятствуют слипанию частиц.

Адсорбционно-гидратные слои благодаря большим размерам макромолекул имеют значительную толщину и, обладая определенной механической прочностью и упругостью, не позволяют частицам сблизиться на те малые расстояния, где действует интенсивное молекулярное натяжение (структурно-механическая и стерическая стабилизация).

Защитное действие желатина по отношению к золю гидроксида железа определяется вычислением среднего арифметического между объемом раствора желатина еще не проявившим защитного действия и объемом раствора желатина, который проявляет слабое защитное действие по отношению к золю гидроксида железа.

Стабилизирующее действие вещества характеризуется защитным числом, т. е. минимальной массой вещества, выраженной в мг, которая необходима для защиты 10 мл золя от коагуляции при введении раствора электролита в пороговой концентрации.

Как видно из результатов условного эксперимента (таблица 2.40), в первом случае 0.12 мл раствора желатина еще не защищают золь от коагуляции, а 0.25 мл уже проявляют слабое защитное действие. Из этих двух величин и вычисляется среднее арифметическое объема раствора желатина для определения защитного числа. Для второго случая 0.25 мл раствора еще не защищают золь, а 0.50 мл проявляют слабое защитное действие.

Таблица. 2.40. Результаты условного эксперимента по проведению коагуляции произвольного золя электролитом в присутствии желатина

Объем желатина, добавленного к золю, мл	I Случай	II Случай
	Объем электролита, вызывающего коагуляцию	
-	6	6
0.12	6	6
0.25	8	6
0.50	12	8

Ход выполнения опыта:

3.1. В пять колб налить 10 мл золя гидроксида железа. Добавить в каждую колбу 0.25%-ный раствор желатина и воду в соответствии с табл. 2.41. Затем в каждую колбу добавить из бюретки коагулянт – 0.01 н раствор сульфата калия до появления коагуляции – появления опалесценции. Результаты занести в таблицу 2.41.

Таблица 2.41. Результаты эксперимента по определению защитного действия желатина

Объем золя Fe(OH) ₃ , мл	Объем 0.25%-ного раствора желатина, мл	Объем воды, мл	Общий объем, мл	Объем раствора электролита K ₂ SO ₄ , вызвавшего коагуляцию, мл
10	-	1	1.0	
10	0.06	0.94	1.0	
10	0.12	0.88	1.0	
10	0.25	0.75	1.0	
10	0.50	0.50	1.0	

3.2. Рассчитать «железное число».

Железное число – это масса (число миллиграммов) сухого ВМС, защищающего 10.0 мл золя гидроксида железа (III) от коагуляции при добавлении к нему 0.01 н раствор сульфата калия в пороговой концентрации. В нашем случае в качестве ВМС используется желатин.

Массовая доля желатина вычисляется по формуле

$$\omega = \frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100\% = \frac{m_{\text{ж}}}{\rho V} \cdot 100\% ,$$

где $m_{\text{ж}}$ – масса желатина, г; $m_{\text{р}}$ – масса раствора желатина, вызывающего защиту золя, г; V – объем раствора желатина, мл; ρ – плотность раствора желатина, г/мл.

Из этой формулы следует, что

$$m_{\text{ж}} = \frac{\omega \rho V}{100} .$$

Если учесть, что $\rho \approx 1$ г/мл, $m_{\text{ж}} = g$ (мг), то

$$g = 10 \cdot \omega \cdot V, \text{ мг} .$$

где V – среднее арифметическое из объемов раствора желатина ($\omega = 0.25\%$) который еще не защищают золь от коагуляции, и тем объемом, при котором проявляется защитное действие, мл:

$$V = \frac{V_1 + V_2}{2} .$$

Выводы:

1. Изучили взаимную коагуляцию растворов . . . Установили, что наиболее полная коагуляция золей происходит при их соотношении . . .
2. Определили пороги коагуляции золей сернистой сурьмы и гидроксида железа ионами разной зарядности. Подтвердили, что коагуляция золей пропорциональна
3. Проверили правило значности Шульце–Гарди. Нашли, что пороги коагуляции золей относятся как
4. Определили «железное число» желатина: $g = \underline{\hspace{2cm}}$ мг.

Вопросы для получения допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется коагуляцией?
2. Какие факторы, вызывают коагуляцию?
3. Что называется порогом коагуляции?
4. Что называется взаимной коагуляцией золей?
5. Что называется железным числом?
6. Что называется золем?
7. В чем сущность правила значности?
8. Дайте определение понятию «защитное число».

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Характеристика лиофобных и лиофильных золей. Приведите примеры.
 2. Факторы, вызывающие коагуляцию золей.
 3. Понятие агрегативной, кинетической и фазовой устойчивости коллоидных систем.
 4. Почему изменяется коагулирующая способность ионов одинаковой зарядности (лиотропные ряды).
 5. Чем определяется агрегативная устойчивость лиофобных золей?
 6. Современная теория коагуляции и стабилизации коллоидных систем.
- Теория ДЛФО.

Тема X. Высокомолекулярные соединения. Набухание

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) – полимерам относят соединения с молярной массой 10^4 – 10^6 и выше. Они могут быть природного или синтетического происхождения.

К важнейшим органическим природным соединениям относятся белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды. Они лежат в основе жизненных процессов как животных, так и растительных организмов.

При контакте полимеров с жидкостями происходит их взаимодействие, которое обычно начинается с набухания. Набухание – это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости или ее пара, сопровождающийся увеличением объема полимера и изменением конформаций (формы) его макромолекул.

Механизм набухания

Причиной набухания служит различие свойств двух компонентов – ВМС и низкомолекулярной жидкости, молекулы которых различаются по своим размерам в тысячи раз, а, следовательно, и по подвижности. В результате этого процессу растворения полимера всегда предшествует его набухание. Процесс набухания – это процесс одностороннего смешения, обусловленный большими размерами молекул ВМС.

Коэффициенты диффузии макромолекул полимера и молекул растворителя различаются в тысячи раз. Поэтому при соприкосновении полимера с низкомолекулярной жидкостью ее молекулы быстро проникают в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя: прежде чем раствориться, полимер набухает. Иными словами, набухание – это как бы одностороннее смешение, при котором полимер играет роль растворителя, а вещество, в котором он набухает, – растворенного вещества.

При набухании молекулы растворителя проникают между элементами структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы (внутриструктурное набухание). При этом благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель не только заполняет пустоту между отдельными звеньями, но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков и расстояния между их центрами масс, не нарушая сплошности полимерного тела. Это приводит к увеличению объема и массы полимерного тела по сравнению с исходным объемом. При этом объем всей системы (полимер + растворитель) обычно уменьшается – явление контракции. Контракция системы при набухании полимера объясняется ориентацией молекул растворителя вдоль макромолекул: система становится более компактной. При набухании полимеров их объем увеличивается во много раз, и если на пути процесса встанет механическое препятствие, мешающее увеличению объема, то набухающий полимер способен оказывать на него огромное давление

(сотни атмосфер) – давление набухания. Известны случаи, когда набухающее в трюмах зерно разрывало корабль.

Термодинамика набухания и растворения

Самопроизвольное растворение сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G < 0$), что возможно при определенных соотношениях изменения энтальпии ΔH и изменения энтропии ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

При растворении гибкоцепных полимеров $\Delta H \approx 0$ и $\Delta S > 0$, следовательно, $\Delta G < 0$. Растворение гибких полимеров носит диффузионный характер. Стеклообразные полимеры с рыхлой молекулярной упаковкой часто растворяются экзотермически, то есть $\Delta H < 0$, при этом $\Delta S > 0$. Если $|\Delta H| > |T\Delta S|$, то происходит растворение. Если $|\Delta H| < |T\Delta S|$, то наблюдается ограниченное набухание (агар-агар и казеин в воде при 5 °С).

Стадии процесса набухания

На первой стадии происходит специфическое взаимодействие полимера и низкомолекулярной жидкости (сольватация или, при взаимодействии с водой – гидратация), при гидратации $\Delta H < 0$. В гидратном слое молекулы воды располагаются более упорядочено, но остаются химически неизменными. При этом также наблюдается уменьшение энтропии $\Delta S < 0$ в результате упорядочения расположения молекул низкомолекулярной жидкости в сольватном слое. Непосредственным результатом сольватации макромолекул ВМС являются тепловые эффекты, а также сжатие общего объема и уменьшение энтропии низкомолекулярной жидкости. Отталкивание первичных сольватных оболочек вызывает раздвижение отдельных участков макромолекул и образование путей для диффузионного проникновения низкомолекулярной жидкости и дальнейшую сольватацию с образованием новых каналов и дальнейшим раздвижением цепей макромолекул.

На второй стадии гель поглощает большие количества растворителя, сильно увеличиваясь в объеме и массе. На этой стадии набухание протекает без заметного сжатия общего объема и с незначительным или нулевым тепловым эффектом. Наиболее общим объяснением механизма второй стадии является увеличение энтропии системы благодаря ослаблению связей между макромолекулами и росту числа их возможных конформаций. Однако вторую стадию набухания можно объяснить и осмотическими явлениями. Благодаря более быстрому проникновению молекул низкомолекулярной жидкости в полимер, чем молекул полимера в низкомолекулярную жидкость, и замедленной скорости перегруппировки макромолекул создается разность концентраций растворов внутри геля и в жидкости, приводящая к соответствующим различиям в активности низкомолекулярной жидкости. Это различие в активности растворителя при соприкосновении геля и жидкости проявляется в давлении набухания.

Следует учесть, что обе стадии набухания не разделены во времени и протекают одновременно.

Кинетика набухания

Набухание связано с изменением структуры полимера, что приводит к значительному увеличению объема и массы образца. При этом не происходит разрыва химических связей вдоль цепи, а нарушаются более слабые межмолекулярные связи.

Масса жидкости, поглощенная единицей массы полимера при данной температуре, называется степенью набухания:

$$\alpha = (m - m_0)/m_0, \quad (1)$$

где m_0 и m – масса исходного и набухшего полимера.

Скорость набухания лимитируется скоростью диффузии растворителя в фазу полимера и для полимеров, находящихся в исходном высокоэластическом состоянии, может быть описана кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\max} - \alpha), \quad (2)$$

где k – константа набухания; α – текущее значение степени набухания; α_{\max} – максимальная степень набухания, называемая иногда равновесной степенью набухания, находится графически (рисунок 2.49).

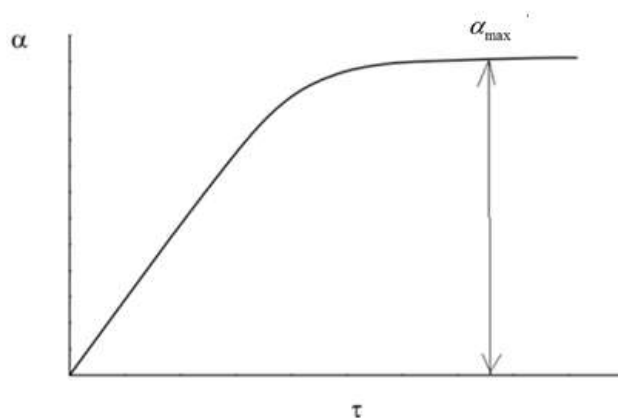


Рисунок 2.49. Зависимость степени набухания от длительности набухания

Максимальная или равновесная степень набухания определяется природой полимера и растворителя (средством между ними) и частотой пространственной сетки полимера (если она имеется).

Интегрирование уравнения (2) дает решение

$$\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_{\tau})) = K/\tau, \quad (3)$$

позволяющее вычислить константу набухания. Константу набухания можно также определить по графику рисунка 2.50.

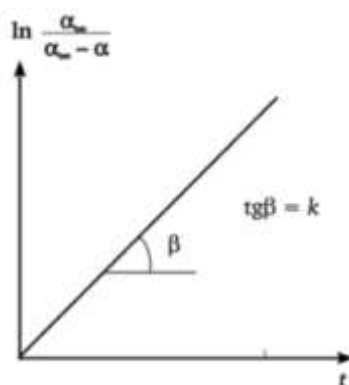


Рисунок 2.50. Графическое представление кинетики набухания полимера

Различают ограниченное и неограниченное набухание. В процессе набухания значение α изменяется во времени. На рисунке 2.51 приведены типичные кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания полимеров.

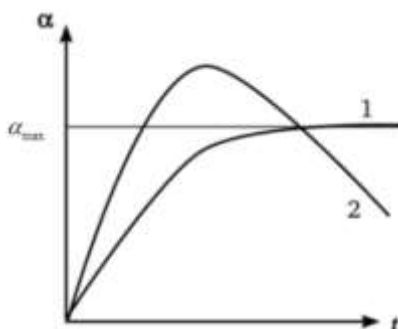


Рисунок 2.51. Зависимость степени набухания от времени: 1 – ограниченное набухание; 2 – неограниченное набухание

При ограниченном набухании степень набухания α достигает максимальной величины (кривая 1 на рисунке 2.51). В этом случае система остается в состоянии геля (гели ВМС часто называют студнями). Примером ограниченного набухания может служить набухание желатина в холодной воде или вулканизированного каучука в бензоле.

В горячей воде амилоза и желатин набухают неограниченно, при этом значение α вначале возрастает, а затем падает до нуля в результате постепенного растворения желатина или амилозы.

Следует различать ограниченное набухание линейных и сетчатых ВМС. Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то молекулярные цепи ни при каких температурах (ниже температуры разложения полимера) не могут быть отделены друг от друга. Следовательно, пространственные полимеры принципиально нерастворимы, но могут набухать, образуя гели. Ограниченное набухание линейных полимеров можно объяснить тем, что энергия взаимодействия макромолекул ВМС между собой больше

энергии взаимодействия с молекулами растворителя, вследствие чего цепи друг от друга не отделяются. При определенных условиях (температуре, концентрации компонентов) набухание ограниченное, но при соответствующем изменении условий может перейти в растворение. Повышение температуры, например, способствует нарушению связей между цепными макромолекулами, и ограниченное набухание постепенно переходит в растворение. Примером служит набухание желатина в воде. Между белковыми макромолекулами желатина существуют прочные водородные связи. При комнатной температуре взаимодействие с водой не может полностью разорвать эти связи и желатин набухает ограниченно, однако при нагревании до 35–40 °С образуется гомогенный раствор.

При неограниченном набухании значения α проходят через максимум (кривая 2 на рисунке 2.51), после чего полимер начинает постепенно растворяться. Неограниченное набухание предшествует растворению (например, желатин в горячей воде или не вулканизированный каучук в бензоле).

Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например воды и этилового спирта. Так неограниченно набухает каучук в бензине (образуется резиновый клей). При ограниченном набухании самопроизвольного растворения полимера не происходит, т. е. макромолекулы полностью не отделяются друг от друга. Образуются две сосуществующие фазы: раствор низкомолекулярной жидкости в полимере и чистая низкомолекулярная жидкость (если полимер совсем не растворяется) или разбавленный раствор полимера в жидкости. Эти фазы отделены друг от друга ясно видимой поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Факторы, определяющие растворение и набухание ВМС

1. Основным фактором, обуславливающим набухание и растворение аморфных линейных полимеров, прежде всего, является их полярность. Если звенья цепи макромолекулы и молекулы низкомолекулярной жидкости близки по полярности, то энергия взаимодействия между однородными и разнородными молекулами примерно одинакова и происходит набухание (неограниченное или ограниченное). Если звенья цепи ВМС и растворителя сильно различаются по полярности, то ни набухания, ни растворения не происходит.

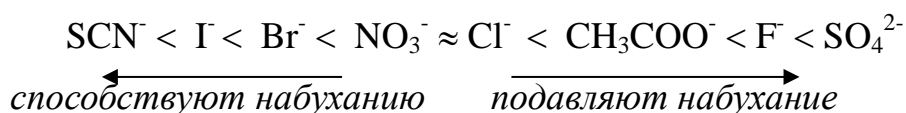
2. Нагревание способствует увеличению скорости набухания, при этом степень предельного набухания уменьшается

3. Растворение ВМС тесно связано с гибкостью цепи (то есть со способностью полимерной цепи менять конформацию). Механизм растворения заключается в отделении цепей макромолекул друг от друга и диффузии их в низкомолекулярную жидкость. Гибкая цепь может перемещаться по частям, поэтому отпадает необходимость отделения цепей друг от друга по всей длине, что требует большой затраты энергии. Поэтому полимеры с гибкими цепями, как пра-

вило, неограниченно набухают и растворяются. Неполлярные аморфные полимеры с гибкими цепями растворяются практически в любой неполярной жидкости. Жесткие цепи не могут перемещаться по частям, поэтому для их отделения друг от друга следует затратить значительную энергию. Аморфные линейные полимеры, жесткость цепей которых обусловлена присутствием полярных групп, хорошо набухают в сильнополярных жидкостях, но, как правило, при комнатной температуре в них не растворяются.

Энергия взаимодействия между цепями зависит от их длины, поэтому для отделения длинных цепей друг от друга требуется большая затрата энергии чем для раздвижения коротких. Так с увеличением молекулярной массы в одном полимергомологическом ряду способность к растворению в одном и том же растворителе уменьшается. Это различие в способности к растворению используется для разделения полимеров на фракции.

4. На процесс набухания полимеров в воде влияют присутствие электролитов и pH среды. При этом катионы незначительно влияют на набухание, а анионы действуют по-разному: одни усиливают набухание, другие – ослабляют:



Влияние pH среды на набухание полимера больше всего проявляется в растворах белков (рисунок 2.52), поскольку их молекулы – полиамфолиты. Так, минимум набухания белков лежит в области их изоэлектрической точки $\text{pH} = \text{pI}$. По разные стороны от этой точки степень набухания возрастает и, достигнув максимумов, вновь уменьшается. В ИЭТ (pI) степень набухания наименьшая, так как разноименно заряженные частицы притягиваются друг к другу, конформация макромолекул уплотняется и способность к набуханию уменьшается. Вдали от ИЭТ (pI) макромолекулы приобретают либо положительный, либо отрицательный заряд. Одноименные заряды отталкиваются, структура макромолекул разрыхляется, и способность к набуханию возрастает.

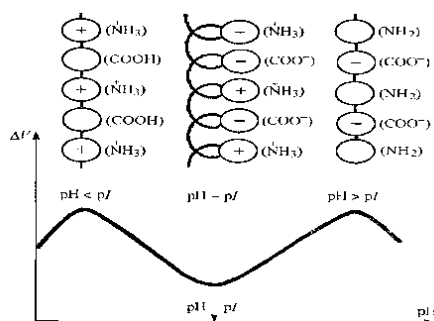


Рисунок 2.52. Влияние pH раствора на набухание белков

5. Нагревание способствует увеличению скорости набухания, при этом степень предельного набухания уменьшается.

Примеры набухания

1. В производстве спирта одной из важнейших технологических операций является разваривание сырья – картофеля или зерен злаков. Основная цель заключается в разрушении клеточной структуры сырья, освобождении крахмала и его растворении. Для лучшего разваривания сырье предварительно прогревают водяным паром, при этом оно интенсивно набухает. При 50 °С крахмал набухает незначительно, но при 60 °С степень набухания крахмала резко увеличивается, а при 90 °С давление набухания возрастает настолько, что оболочки зерен крахмала разрываются, и частично клейстеризованный крахмал освобождается.

При производстве спирта на стадии разваривания зерна происходит набухание крахмала при температуре вплоть до 120 °С. Повышение температуры приводит к интенсивному растворению крахмала (неограниченное набухание). Скорость набухания высокопористого картофеля является важным показателем сухого картофеля, выпускаемого в виде хлопьев, гранул или крупы.

2. В результате набухания полимеров образуются студни. Это твердообразные структурированные системы. При извлечении студня из растворителя система переходит в неравновесное состояние. Процесс установления нового равновесия сводится к постепенному сжатию каркаса студня с выделением растворителя. Так, при хранении студней на их поверхности сначала появляются отдельные капли жидкости. Со временем они увеличиваются и образуют отдельную жидкую фазу. Сам студень сокращается в объеме и становится менее эластичным. Такой процесс самопроизвольного расслаивания студней получил название «синерезис». Примером синерезиса может служить процессы черствения хлеба, разжижение киселя, крахмального клейстера, «отмокание» кондитерских изделий (мармелада, желе, джемов). Для студней ВМС процесс синерезиса часто можно остановить и вернуть студень в исходное состояние, нагревая его.

Главные составные части муки (белок и крахмал) являются типичными высокомолекулярными веществами. При смешивании муки с водой частицы ее набухают и слипаются в относительно однородную массу – тесто. При этом набухание белка и крахмала протекает различно. Нерастворимый в воде белок, образующий клейковину, набухает в две стадии. На первой происходит гидратация макромолекул белка, а на второй – осмотическое поглощение воды. При этом масса поглощенной белком воды вдвое превышает массу муки. Основная часть этой воды (свыше 70 %) связывается осмотически. В отличие от белков, зерна крахмала связывают воду только в результате гидратации, и их объем увеличивается незначительно. Способность белков муки к набуханию определяет физические свойства теста. Если белок набухает ограниченно, связывая достаточно большое количество воды, то образуется эластичное и плотное по конси-

стенции тесто. При неограниченном набухании белков, когда часть их переходит в растворенное состояние, тесто получается жидким по консистенции, липким, т. е. физические свойства теста ухудшаются.

Поверхностно-активные вещества, введенные в тесто (до 0.5 %), способствуют равномерному распределению в нем жиров и обеспечивают получение объемного, рассыпчатого и долго не черствеющего хлеба. Полагают, что черствение хлеба вызвано процессом синерезиса крахмала, кристаллизующегося в процессе выпечки, и постепенным агрегированием (кристаллизацией) макромолекул крахмала. Вводимое в тесто ПАВ образует комплексы с линейным компонентом крахмала – амилазой и тем самым препятствует агрегации. Для эфиров дикарбоновых кислот установлено, что качество хлеба возрастает по мере увеличения длины углеводородного радикала от C_{12} до C_{18} . Смесь эфиров с различной длиной радикала обладает синергическим действием.

На стадии замачивания зерна в технологии пива происходит набухание высокомолекулярных веществ зерна: клеточных оболочек, протоплазмы, белков, крахмала. Основная цель стадии замачивания зерна — обеспечение его вегетационной влагой, т. е. содержанием воды сверх конституционной влаги, составляющей примерно 14 %. Это необходимо для активизации биохимических процессов и его проращивания.

Основные термины:

1. Высокомолекулярные соединения (ВМС) – полимеры с молярной массой 10^4 - 10^6 и выше.

1. Набухание полимеров – это увеличение объема (массы) полимеров в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее паров.

2. Набухание ограниченное – степень – набухания α достигает максимальной величины.

3. Набухание неограниченное иногда называют процесс растворения полимера, однако правильнее применять термин «набухание» только в тех случаях, когда жидкость поглощается ограниченно, или к стадии, предшествующей растворению,

4. Гели – структурированные высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, состоящие из заполненного жидкостью каркаса, который образует структуру из частиц дисперсной фазы.

5. Синерезис – самопроизвольное выделение жидкости из студий и гелей, уменьшение их объема за счет упрочнения каркаса, состоящего из макромолекул ВМС или высокодисперсных частиц.

6. Давление набухания – это давление, которое необходимо приложить к полимеру, чтобы остановить процесс его набухания. При набухании полимеров

их объем увеличивается во много раз, что приводит к возникновению давления на механическое препятствие.

7. Степень набухания – масса жидкости, поглощенная единицей массы полимера при данной температуре.

8. Контракция – это уменьшение суммарного объема поглощаемой жидкости и полимера.

9. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – состояние системы, при которой электрокинетический потенциал равен нулю.

10. Белки – биополимеры, образованные полипептидами, построенными из остатков α -аминокислот.

11. Изоэлектрическая точка (рI) – кислотность среды (рН), при которой определённая молекула или поверхность не несёт электрического заряда.

Лабораторная работа № 17 **Исследование набухания ВМС**

Цель лабораторной работы: изучить кинетику набухания резины в бензоле, а также желатина в воде и растворах электролитов; овладеть методикой проведения набухания полимеров; научиться рассчитывать степень набухания.

Задания по работе:

1. Исследовать кинетику набухания резины в бензоле.
2. Исследовать кинетику набухания желатина в воде.
3. Исследовать кинетику набухания желатина в растворах электролитов при разном значении рН.
4. Построить кривые набухания и определить по ней характер набухания резины и желатина.
5. Определить изоэлектрическую точку желатина.

Необходимые приборы, посуда, реактивы:

1. рН-метр.
2. Аналитические весы.
3. Бюксы – 5 шт.
4. Пинцеты 1 шт.
5. Химические стаканы.
6. Часовое стекло.
7. Фильтровальная бумага.
8. Раствор уксусной кислоты, 0.1 н.
9. Раствор ацетата натрия, 0.1 н.
10. Пластинки желатина.
11. Пластинки резины.

Ход выполнения работы:

1. Набухание резины в бензоле.

1.1. Пластинку резины, выданную лаборантом, взвесить в бюксе на аналитических весах.

1.2. Поместить пластинку во второй бюкс с бензолом и оставить набухать в течение 10 мин (бюксы держат все время закрытыми, открывая только в момент пользования). Пластинка должна быть полностью погружена в жидкость. Процесс набухания представлен на рисунке 2.53.

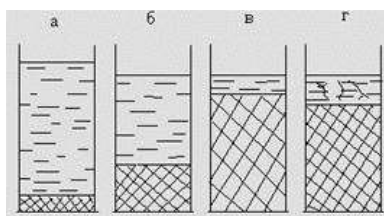


Рисунок 2.53. Стадии ограниченного набухания:

а – система полимер-растворитель до набухания; б – первая стадия набухания; в – вторая стадия набухания; г – вторая стадия набухания с частичным растворением полимера

1.3. Через 10 мин вынуть пинцетом пластинку из бензола, протереть фильтровальной бумагой и поместить в бюкс для взвешивания.

1.4. Повторить пп. 2 и 3 через 10 мин в соответствии с таблицей 2.42 (время взвешивания не учитывается).

Таблица 2.42. Результаты изучения набухания резины в бензоле. Масса пустого бюкса $m_б = \underline{\hspace{2cm}}$. Масса бюкса с резиной $m_{бр} = \underline{\hspace{2cm}}$

Длительность набухания, мин	Масса бюкса с резиной (m) после набухания, г	Масса резины после набухания m_p , г	Масса поглощенной жидкости $m_{ж}$, г	Степень набухания α	Константа набухания К
0		-	-	-	-
10					
20					
30					
40					
50					
60					
70					

1.5. Рассчитать массу резины после набухания

$$m_p = m - m_б.$$

1.6. Рассчитать массу поглощенной жидкости

$$m_{ж} = m - m_о.$$

1.7. Рассчитать степень набухания

$$\alpha = (m - m_0)/m_0.$$

Результаты расчета по пп. 1.4–1.6 занести в таблицу 2.42.

1.8. Заполнить таблицу 2.43 построить график в координатах $\alpha - \tau$. По графику определить α_{\max} .

Таблица 2.43. Влияние длительности набухания резины в бензоле на степень набухания

Длительность набухания τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	70
Степень набухания α								

1.9. Рассчитать при разных значениях α_τ выражение

$$\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau)).$$

Все расчеты занести в таблицу 2.44.

1.10. Рассчитать константу набухания

$$K = (1/\tau) \ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau)).$$

Все расчеты занести в таблицу 2.42.

1.11. Рассчитать среднее значение константы набухания

$$K = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6}{6}.$$

1.12. Заполнить таблицу 2.44. Построить график в координатах $\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau)) - \tau$ (рисунок 2.54). Угловой коэффициент (тангенс угла наклона графика) позволит рассчитать среднюю константу набухания графическим способом.

Таблица 2.44. Данные для построения графика

Длительность набухания τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	70
$\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau))$								

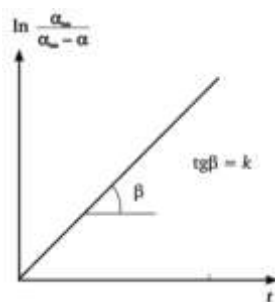


Рисунок 2.54. График для определения константы скорости набухания резины в бензоле

2. Зависимость набухания от рН среды

2.1. Взвесить 5 пластинок желатина на аналитических весах.

2.2. Измерить рН приготовленных буферных растворов с помощью рН-метра.

2.3. Поместить пластинки в бюксы с буферной смесью с заданным рН в соответствии с таблицей 2.45.

2.4. Приготовить пять буферных растворов, рассчитать рН по формуле

$$pH = pK - \lg \frac{V_k}{V_c},$$

где для уксусной кислоты $pK = 4.75$; V_k – объем раствора кислоты; V_c – объем раствора соли. Значения рН занести в таблицу 2.45.

Таблица 2.45. Соотношения растворов кислоты и соли для приготовления буферного раствора

№ бюкса	1	2	3	4	5
Объем 0.1 н раствора CH_3COOH , мл	9	7	5	3	1
Объем 0.1 н раствора CH_3COONa , мл	1	3	5	7	9
Общий объем, мл	10	10	10	10	10
рН					

2.5. Поместить пластинки желатина на 1.5 часа в воду. Затем пластинки вынуть пинцетом, протереть фильтровальной бумагой и взвесить. Результаты занести в таблицу 2.46.

Таблица 2.46. Результаты изучения набухания желатина в растворах с различным значением рН

№ бюкса	1	2	3	4	5
Масса пластинки желатина до набухания, г					
Масса пластинки желатина после набухания, г					
Масса поглощенной воды, г					
Степень набухания α					

2.6. Рассчитать степень набухания α . Заполнить таблицу 2.47, построить график в координатах α - рН.

Таблица 2.47. Зависимость набухания желатина от рН растворов.

рН					
Степень набухания α					

2.8. По графику определить изоэлектрическую точку желатина.

3. Набухание желатина в воде.

3.1. Пластинку желатина, выданную лаборантом, взвесить в бюксе на аналитических весах.

3.2. Поместить пластинку во второй бюкс с водой и оставить набухать в течение 10 мин (бюксы держат все время закрытыми, открывая только в момент пользования). Пластинка должна быть полностью погружена в жидкость.

3.3. Через 10 мин вынуть пинцетом пластинку из воды, протереть фильтровальной бумагой и поместить в бюкс для взвешивания.

3.4. Повторить п.п. 2 и 3 через 10 мин в соответствии с таблицей 2.48 (время взвешивания не учитывается).

Таблица 2.48. Результаты изучения набухания желатина в воде. Масса пустого бюкса $m_6 = \dots$

Длительность набухания, мин	Масса бюкса с желатином после набухания (m), г	Масса желатина после набухания ($m - m_6$), г	Масса поглощенной жидкости ($m - m_0$), г	Степень набухания α	Константа набухания К
0		-	-	-	-
10					
20					
30					
40					
50					
60					

3.5. Рассчитать степень набухания

$$\alpha = (m - m_0)/m_0.$$

Результаты занести в таблицу 2.48.

3.6. Построить график в координатах $\alpha - \tau$ используя таблицу 2.49. Определить α_{\max} .

Таблица 2.49. Данные для построения графика

τ	0	10	20	30	40	50	60
α							

3.7. Рассчитать при разных значениях α_τ выражение

$$\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau)).$$

3.8. Рассчитать константу набухания

$$K = (1/\tau) \ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau)).$$

Все расчеты по пп. 3.5–3.7 занести в таблицу 2.50.

3.9. Рассчитать среднее значение константы набухания

$$K = \frac{K_1 + K_2 + K_3 + K_4 + K_5 + K_6}{6}$$

3.10. Построить график в координатах $\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau)) - \tau$, используя данные таблицы 2.50.

Таблица 2.50. Данные для построения графика

Длительность набухания τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	70
$\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_\tau))$								

Угловой коэффициент (тангенс угла наклона графика) равен средней константе набухания

$$K = \operatorname{tg}\alpha.$$

Выводы:

1. Исследовали кинетику набухания резины в бензоле.
2. Построили кривую набухания и определили по ней характер набухания резины ...
3. Определили максимальную степень набухания $\alpha_{\max} = \underline{\hspace{2cm}}$.
4. Рассчитали константу набухания резины аналитическим способом $K = \underline{\hspace{2cm}}$.
5. Рассчитали константу набухания резины графическим способом $K = \underline{\hspace{2cm}}$.
6. Изучили набухание желатина в зависимости от рН.
7. По графику определили изоэлектрическую точку желатина $pH_{\text{и}} = \underline{\hspace{2cm}}$.

Вопросы для допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется набуханием?
2. Что такое степень набухания?
3. Что такое водородный показатель?
4. Какой раствор называется буферным?
5. Как можно определить константу набухания?

Контрольные вопросы для защиты лабораторной работы:

1. Что называется набуханием ВМС?

2. Что называется степенью набухания?
3. Охарактеризуйте ограниченное и неограниченное набухание.
4. Назовите факторы, влияющие на характер набухания ВМС.
5. Охарактеризуйте стадии процесса набухания.
6. Влияние температуры на набухание.
7. Перечислите факторы, влияющие на кинетику процесса набухания.
8. Термодинамика процесса набухания.
9. Почему набухание желатина зависит от рН?
10. Что называется изоэлектрическим состоянием и изоэлектрической точкой белка?
11. Кинетика набухания.
12. Какие вещества называются полиэлектролитами?
13. Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной средах?

Тема XI. Реологические свойства растворов ВМС

Изучению структурно-механических свойств различных дисперсных систем посвящен самостоятельный раздел коллоидной химии – физико-химическая механика или реология (rheos – течение, logos – учение). Реология – наука о деформациях и течении материальных тел под действием внешних напряжений. В коллоидной химии методы реологии используют для исследования структуры и описания вязкотекучих свойств дисперсных систем, частности растворов ВМС. В отличие от зольей растворы ВМС являются гомогенными истинными растворами, образуются самопроизвольно, и относятся к молекулярно-дисперсным лиофильным термодинамически устойчивым системам, хотя и обладают многими свойствами коллоидных растворов. Между дисперсной фазой (молекулы ВМС) и дисперсионной средой нет поверхности раздела, т. е. системы эти гомогенные и, следовательно, обладают агрегативной устойчивостью. Реологические свойства растворов ВМС обусловлены процессами структурообразования, ориентацией молекул ВМС и их обрывков в потоке. Характерным свойством растворов ВМС является высокая вязкость.

Вязкость жидкости – это сопротивление (или сила трения), возникающее при перемещении одного слоя жидкости относительно другого. Растворы ВМС имеют намного большую вязкость, чем растворы низкомолекулярных веществ. Аномально высокая вязкость растворов ВМС объясняется наличием в их растворах надмолекулярных структур (отдельных сегментов), ориентирующихся вдоль оси потока.

При условии стационарного ламинарного потока течение обычных жидкостей подчиняется уравнению Ньютона:

$$F = \eta \frac{du}{dx} S \quad (1)$$

где F – сила внутреннего трения; S – поверхность соприкасающихся слоев; du/dx – градиент скорости движения между слоями жидкости; η – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом динамической вязкости (или вязкостью).

В международной системе единиц (СИ) динамическая вязкость измеряется в Па·с (паскаль·секунда), а в системе СГС за единицу вязкости принят пуаз (Пз) ($1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ Пз} = 1000 \text{ сПз}$ (сантипуаз)). Вязкость воды при $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $1.005 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ или 1 сПз (см. приложение 7).

В технологических расчетах также встречается понятие кинематической вязкости: $\nu = \eta/\rho$, где ρ – плотность жидкости. Величину ν более удобно использовать при расчетах гидродинамических критериев течения жидкообразных систем, учет которых необходим для рационального выбора конструкций аппаратов и трубопроводов. Кинематическая вязкость в СИ имеет размерность $\text{м}^2/\text{с}$; в СГС – $\text{см}^2/\text{с}$, $1 \text{ Ст} = \text{см}^2/\text{с} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Жидкости, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига, называют ньютоновскими. Измерения вязкости растворов ВМС, а также ряда коллоидных растворов, суспензий и эмульсий показали, что вязкость этих систем не является постоянной величиной; она зависит от условий измерений, в первую очередь от скорости движения жидкости в вискозиметре. Вычисленная по уравнению Ньютона вязкость в этом случае является чисто условной величиной и называется эффективной вязкостью. Жидкости, не обладающие постоянной вязкостью, называются неньютоновскими или аномальными.

Причины аномального поведения неньютоновских жидкостей заключаются в том, что при течении происходит деформация и ориентация вдоль потока анизодиаметрических макромолекул этих жидкостей и взвешенных частиц, или разрушение пространственной структуры жидкости с последующей ориентацией ее структурных элементов в потоке.

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например, у каучука. Это обусловлено тем, что цепь макромолекулы располагается во многих слоях жидкости и, сшивая их за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствует перемещению относительно друг друга. Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации, температуры, давления не подчиняется обычным закономерностям. Особенности вязкости растворов ВМС объясняются изменением во времени конформаций макромолекул, взаимодействием их между собой, образованием ассоциатов и структурированием системы в целом. Так, с повышением температуры вязкость растворов ВМС может изменяться по-разному. Если раствор образован сильно разветвленными молекулами, то вязкость раствора понижается с увеличением температуры вследствие уменьшения возможности структурирования. Вязкость растворов, содержащих длинные неразветвленные молекулярные цепи, с повышением температуры может повышаться из-за увеличения интенсивности движения фрагментов макромолекулы, что препятствует ориентации макромолекулы в потоке.

Определение вязкости растворов ВМС

Вискозиметрия (от лат. *viscosus* – клейкий, вязкий и греч. *metred* – измеряю), совокупность методов измерения вязкости жидкостей и газов. Наиболее распространены три метода измерения вязкости: капиллярный, вибрационный и ротационный. В наиболее часто используемом методе капиллярной вискозиметрии вязкость определяется по скорости течения жидкости в капилляре. В вибрационном методе измерения вязкости – по сопротивлению колебательному движению тела в среде или, что применяется реже, по интенсивности поглощения колебаний, а в ротационном – по изменению крутящего момента при заданной угловой скорости. В лабораторной практике также широко применяются еще

три метода вискозиметрии: падающего шарика, пенетрационный (проникающий) и пластометрия. В методе падающего шарика вязкость определяют по скорости равномерного падения шарика в вязкой среде. Методы пенетрации и пластометрии используют для исследования сред с большой вязкостью.

Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения, равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора (С) обычно выражают в граммах на 100 мл растворителя; для измерения вязкости используют растворы с концентрацией менее 1 г/100 мл.

Абсолютная вязкость ньютоновских жидкостей может быть рассчитана по уравнению Пуазейля:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8l\eta},$$

где r и l – радиус и длина капилляра, через который протекает жидкость; ΔP – разность давлений на концах капилляра (если жидкость протекает через капилляр под действием собственной веса, то $\Delta P = \rho gh$, где ρ – плотность раствора; h – средняя высота столба жидкости; g – ускорение свободного падения); V – объем вытекающей жидкости; τ – время вытекания.

Уравнение Пуазейля лежит в основе вискозиметрии – методе определения относительной вязкости растворов ВМС (разбавленных) при помощи капиллярного вискозиметра. Если измерение вязкости растворов ВМС и растворителя проводить на одном и том же вискозиметре, то величины π , r , l , V и ΔP будут постоянными, а для разбавленных растворов $\rho \approx \rho_0$, тогда из уравнения Пуазейля можно получить выражение для относительной вязкости:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

где η_0 и η – вязкость растворителя и раствора соответственно; τ_0 и τ время истечения из вискозиметра растворителя и раствора ВМС соответственно.

Таким образом, вязкость при помощи капиллярных вискозиметров определяется по времени вытекания определенного объема жидкости через капилляр. Определив относительную вязкость, можно также рассчитать удельную, приведенную и характеристическую вязкость (таблица 2.51).

Таблица 2.51. Виды вязкости, их обозначения, соотношения между ними.

Вязкость	Обозначение	Математическое выражение
Относительная	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$
Удельная	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$

Вязкость	Обозначение	Математическое выражение
Приведенная	η_{np}	$\eta_{np} = \frac{\eta - \eta_o}{C\eta_o} = \frac{\eta_{yo}}{C}$
Характеристическая	$[\eta]$	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{yo}}{C}$

Структурированные системы – свободнодисперсные и связнодисперсные системы.

Растворы ВМС не подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Они проявляют аномальную вязкость, которая зависит от давления, тогда как по закону Ньютона вязкость не зависит от давления.

С увеличением давления у аномально вязких жидкостей вязкость резко уменьшается, что объясняется для растворов ВМС ориентацией молекул вдоль потока, для структурированных систем разрушением структур или ориентацией, обрывков структур вдоль потока.

Все дисперсные системы можно разделить на свободнодисперсные и связнодисперсные. К свободнодисперсным относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться под влиянием броуновского движения или силы тяжести. В связнодисперсных системах частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил и образуют при этом пространственные структуры (гели, концентрированные суспензии и эмульсии, порошки). Переход от свободнодисперсных систем к связнодисперсным обусловлен нарушением агрегативной устойчивости дисперсных систем. Возникновение пространственных структур и их развитие происходят во времени путем взаимодействия частиц дисперсной фазы и приводят в системах с жидкой дисперсионной средой к изменению течения или полному отвердеванию системы (переход: золь – гель).

В зависимости от природы сил, действующих между частицами дисперсной фазы (природы контактов частиц), согласно классификации П.А. Ребиндера могут образовываться два класса структур: коагуляционные (тиксотропно-обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (необратимо-разрушающиеся). Коагуляционные структуры образуются при коагуляции. Взаимодействие происходит через прослойку жидкой дисперсионной среды, поэтому эти структуры не обладают высокой прочностью. Для них характерно восстановление структуры после ее механического разрушения. Это явление называется тиксотропией. Сущность этого явления заключается в том, что связи восстанавливаются при случайных столкновениях частиц, находящихся в броуновском движении.

Рассчитать приведенную вязкость растворов высокомолекулярных соединений с бесконечно малой концентрацией можно по формуле

$$\eta_{sp} = [\eta] + K' [\eta]C^2,$$

где K' – *вискозиметрическая константа Хаггинса*, характеризующая взаимодействие частиц с дисперсионной средой (растворителем).

Вязкость полиэлектролитов

Полиэлектролиты – это высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные функциональные группы, способные в растворе диссоциировать на ионы. Они бывают 3-х типов:

- 1) содержащие кислотные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{SO}_3\text{H}$;
- 2) содержащие основные группы, например, $-\text{NH}_2$;
- 3) полиамфолиты, которые одновременно содержат как кислотные, так и основные группы; сюда относятся белки, содержащие функциональные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$.

Реологические свойства полимерных электролитов (белков) зависят от присутствия в растворе электролитов и от реакции среды. Белки являются амфотерными электролитами и могут диссоциировать по кислотному или основному типу.

Молекулы белков, как известно, имеют либо спиралевидную (фибрилярные белки), либо глобулярную структуру (глобулярные белки). И та и другая структура несет на своей поверхности заряженные группы ($-\text{NH}_3^+$ и $-\text{COO}^-$). Общий заряд ВМС зависит от соотношения этих групп в молекуле. Состояние, при котором число групп $-\text{NH}_3^+$ равно числу групп COO^- в молекуле белков, называется изоэлектрическим состоянием. Заряд молекулы при этом равен нулю. рН, при котором белок находится в изоэлектрическом состоянии (ИЭС), называется изоэлектрической точкой (ИЭТ).

В изоэлектрическом состоянии вдоль цепи белковой молекулы имеются отрицательные и положительные ионогенные группы. Под действием взаимного притяжения разноименно заряженных групп молекула приобретает глобулярную форму. В изоэлектрической точке растворы полимерных электролитов имеют минимальную вязкость, т.к. глобулярные молекулы оказывают меньшее сопротивление потоку. При повышении или понижении рН, в молекуле накапливаются одноименные заряды. Молекулярный клубок разворачивается, вязкость возрастает. Максимальная вязкость наблюдается при рН = 3.

В слабокислой среде при рН равном 4–5 для многих белков наступает изоэлектрическое состояние, когда диссоциация молекул по кислотному и основному типу одинаково и минимально.

Известно, что в изоэлектрической точке (ИЭТ) вязкость растворов полиэлектролитов имеет минимальное значение. Поэтому минимум кривой будет соответствовать изоэлектрической точке желатина (рисунок 2.55).

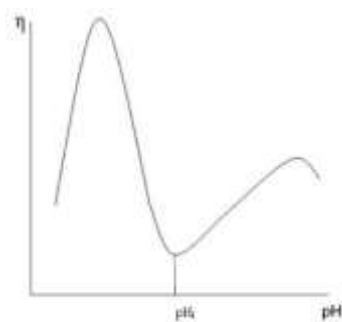


Рисунок 2.55. Зависимость вязкости раствора амфотерного полиэлектrolита от рН среды. рН_i – изоэлектrolитическая точка

Определение молярной массы ВМС

Молярная масса является важной количественной характеристикой ВМВ. Существуют различные методы определения молярной массы полимеров. Многие из них сложны, поэтому широко используют менее точный, но простой и доступный метод – вискозиметрию.

Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широкой области значений молекулярных масс. Этот метод является косвенным и требует определения констант в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярных весов.

Вязкость разбавленных растворов ВМС с жесткими палочкообразными молекулами связана с молярной массой и концентрацией уравнением Штаудингера:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{уд} = KMC, \quad (1)$$

где η и η_0 – вязкости раствора и растворителя, Па·с; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора; K – константа для данного полимергомологического ряда в определенном растворителе; M – молярная масса ВМС; C – массовая концентрация ВМС.

Уравнение Штаудингера (1) применимо только для определения молярных масс ВМС не более 80 000 г/моль. Исходя из уравнения (1) получают соотношение

$$\eta_{уд} / C = \eta_{пр} = KM, \quad (2)$$

где $\eta_{пр}$ – приведенная вязкость, которая не должна зависеть от концентрации. В действительности, с ростом концентрации $\eta_{пр}$ увеличивается, что объясняется взаимодействием макромолекул друг с другом. Во многих случаях постоянная K из уравнения (1) зависит от молярной массы ВМС, уменьшаясь с ростом длины макромолекул. Наиболее широкое распространение для определения молярной массы полимеров получило соотношение Марка-Куна-Хаувинка (модифицированное уравнение Штаудингера):

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (3)$$

где K и α - постоянные для данного гомологического ряда и растворителя соответственно; $[\eta]$ – характеристическая вязкость. Величина α характеризует форму макромолекул в данном растворителе и связана с гибкостью цепей макромолекул. Если последние в данном растворителе находятся в развернутом виде, то растворы ВМС имеют большую вязкость, если же макромолекулы свернуты в клубки, то вязкость растворов при той же концентрации будет меньше. Значения α обычно лежат в пределах 0.5–1.0. Характеристическая вязкость оценивается приростом вязкости раствора, вызванной наличием макрочастиц и их вращением:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{C}. \quad (4)$$

Логарифмирование уравнения (3) позволяет получить формулу для расчета молярной массы полимера

$$\lg M = \frac{\lg([\eta]/K)}{\alpha}. \quad (5)$$

Основные термины:

1. Реология – наука о деформации и течении материальных систем.
2. Деформация – относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность.
3. Упругая деформация – структура полностью восстанавливается после снятия нагрузки.
4. Остаточная деформация – необратимая деформация, изменения остаются в системе после снятия нагрузки.
5. Пластическая деформация – деформация, при которой не происходит разрушения тела.
6. Течение (поток) – направленное механическое перемещение частиц жидкости или газа.
7. Вязкость – внутреннее трение – свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению при перемещении одних слоев жидкости относительно других.
8. Вискозиметрия (от лат. viscosus - клейкий, вязкий и греч. metred – измеряю) – совокупность методов измерения вязкости жидкостей и газов.
9. Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – это значение pH раствора белка, при котором возникает изоэлектрическое состояние, т. е. состояние, при котором в молекуле белков число групп $-\text{NH}_3^+$ равно числу групп COO^- .
10. Ламинарное течение – течение, при котором жидкость или газ перемещаются слоями без перемешивания и пульсаций.
11. Турбулентное течение – это поток, движение которого беспорядочно во времени и пространстве, характеризующийся появлением завихрений.

12. Тиксотропия – обратимое разжижение структурированных систем при механическом воздействии.

13. Реопексия – образование структур при продавливании растворов ВМС через узкие поры или при медленном вращении слоев жидкости.

Лабораторная работа № 18 **Изучение вязкости растворов ВМС**

Цель лабораторной работы: изучить зависимость вязкости растворов ВМС от различных факторов (концентрации, кислотности, структуры растворов); научиться определять вязкость жидкостей.

Задание по работе:

1. Изучить восстановление структуры растворов желатина после механического воздействия путем измерения вязкости.
2. Исследовать зависимость вязкости растворов желатина от рН. Определить изоэлектрическую точку.
3. Определить молярную массу поливинилового спирта (ПВС).
4. Исследовать вязкость растворов в зависимости от концентрации желатина.

Необходимые приборы, оборудование, посуда, реактивы:

1. рН – метр.
2. Вискозиметр капиллярный – 1 шт.
3. Колбы на 100 мл – 6 шт.
4. Колбы на 50 мл - 4 шт.
5. Мерные цилиндры на 100 мл – 6 шт.
6. Пипетки цилиндрические на 10 мл – 2 шт.
7. Растворы желатина: 0.2%- и 1.0%-ный.
8. Растворы: 0.1 н CH_3COOH и 0.1 н CH_3COONa .

Ход выполнения работы:

Подготовка вискозиметра и измерение времени истечения

Укрепите в штативе строго вертикально чистый, промытый дистиллированной водой вискозиметр (рисунок 2.56). С помощью пипетки внесите в широкое колено вискозиметра 10 мл дистиллированной воды. Затем грушей (шприцем) затяните жидкость в узкое колено выше верхней метки и дайте жидкости свободно течь. При прохождении уровня жидкости через верхнюю метку включите секундомер, при прохождении его через нижнюю метку – выключите. Определите время истечения воды не менее трех раз. По результатам отсчетов рассчитайте среднее значение времени $t_{\text{ср}}$ истечения чистого растворителя – дистиллированной воды. Аналогично необходимо измерить время истечения растворов ВМС.

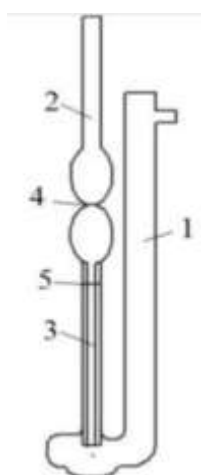


Рисунок 2.56. Вискозиметр ВПЖ-2:

1 – правое колено; 2 – левое колено; 3 – капилляр; 4 – верхняя метка;
5 – нижняя метка

Измерение с каждой жидкостью повторяют не менее 3-х раз, для вычисления берут среднее значение из полученных измерений. При пользовании одним вискозиметром, помещая в него строго определенное постоянное количество жидкости, можно принять время истечения τ пропорциональным η – вязкости.

Опыт 1. Зависимость вязкости раствора желатина от длительности восстановления его структуры.

1. Приготовить 200 мл 1%-ного раствора желатина, перемешать его стеклянной палочкой, чтобы разрушить структурные сетки, разлить в 4 колбы по 50 мл и оставить для восстановления структуры.

2. Измерить время истечения воды (от метки до метки).

3. Медленно заполнить капиллярную трубку вискозиметра исходным раствором, не допуская пропускания пузырьков.

4. Измерить время истечения исходного раствора.

5. Измерить время истечения раствора желатина через 20, 40 и 60 мин.

Переходя к более концентрированному раствору, тщательно ополаскивайте вискозиметр.

Результаты занести в таблицу 2.52.

Таблица 2.52. Время истечения раствора желатина после восстановления структуры

Длительность восстановления структуры раствора τ_e , мин	0			20			40			60		
Время истечения τ , с												
Среднее время τ_{cp} , с												

6. Построить график в координатах $\tau_{cp} - \tau_e$. Объяснить полученную зависимость.

Опыт 2. Зависимость вязкости раствора желатина от pH.

1. Приготовить ацетатные буферы в 6 колбах в соответствии с таблицей 2.53.

2. Измерить pH приготовленных буферных растворов с помощью pH-метра.

3. Рассчитать pH по формуле

$$pH = pK - \lg \frac{V_k}{V_c},$$

где V_k и V_c объемы растворов кислоты и соли соответственно. Значения pH занести в таблицу 2.53.

4. В каждую колбу внести 10 мл 1%-ного раствора желатина, хорошо перемешать.

Таблица 2.53. Составы растворов желатина для изучения вязкости в зависимости от pH

№ колбы	1	2	3	4	5
Объем 0.1н раствора CH_3COOH , мл	1	3	4	6	7
Объем 0.1н раствора CH_3COONa , мл	9	7	6	4	3
Объем 1%-ного раствора желатина	10	10	10	10	10
Общий объем, мл	20	20	20	20	20
pH раствора (расчет)	5.7	5.1	4.92	4.57	4.38
pH раствора (опытное значение)					

5. Через 5 мин после приготовления растворов измерить время их истечения на вискозиметре. После каждого измерения вискозиметр тщательно сполоснуть водой. Полученные данные занести в таблицу 2.54.

Таблица 2.54. Результаты измерения времени истечения растворов

№ колбы	1	2	3	4	5
pH раствора					
Время истечения раствора из вискозиметра τ , с					
Среднее время истечения τ_c , с					

6. По экспериментальным данным (таблица 2.55) построить график $\tau_c - pH$, объяснить полученную зависимость. Определить изоэлектрическую точку желатина.

Таблица 2.55. Экспериментальные данные для построения графика

Среднее время истечения из вискозиметра τ_c , с					
pH раствора					

Опыт 3. Определение молярной массы поливинилового спирта (ПВС)

1. Из 0.2%-ного раствора желатина приготовить в 6 колбах растворы разных концентраций в соответствии с таблицей 2.56.

Таблица 2.56. Приготовление растворов поливинилового спирта различной концентрации

№ колбы	1	2	3	4	5	6
Объем 0.2%-ного раствора поливинилового спирта, мл	4.5	9	12	15	22.5	30
Объем воды, мл	25.5	21.0	18.0	15.0	7.5	0.0
Общий объем раствора, мл	30	30	30	30	30	30
Концентрация ПВС, %	0.03	0.06	0.08	0.10	0.15	0.20

2. Измерить время истечения воды, а затем всех приготовленных растворов в порядке увеличения концентрации. Переходя к более концентрированному раствору, тщательно ополаскивайте вискозиметр. Результаты измерения занести в таблицу 2.57.

Таблица 2.57. Время истечения растворов поливинилового спирта различной концентрации

Концентрация растворов C , %	0	0.03	0.06	0.08	0.10	0.15	0.20
Время истечения τ , с							
Среднее время истечения τ_{cp} , с							
$\tau_{cp} - \tau_0$							
$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$							
$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$, л/г							

3.3. По экспериментальным данным (таблица 2.58) построить график $\eta_{пр} - C$. Определить по графику характеристическую вязкость $[\eta]$.

Таблица 2.58. Данные для построения графика, аналогичного на рисунке 2.57

Концентрация приготовленных растворов C , г/л	0	0.3	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$							

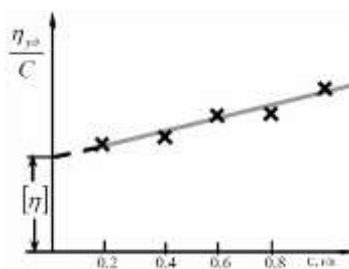


Рисунок 2.57. Зависимость приведенной вязкости растворов ПВС от концентрации

4. По уравнению $\lg M = \frac{\lg([\eta]/K)}{\alpha}$ вычислить молярную массу полимера M .

Величины K и α приведены в таблице 2.59.

Таблица 2.59. Значения констант K и α

ВМС	Растворитель	Температура, К	$K \cdot 10^4$	α	Диапазон молярных масс (г/моль), $M \cdot 10^{-3}$
Желатин	Вода	298	3.0	0.70	Более 300
Крахмал	Вода	298	1.32	0.68	Более 400
Поливинило- вый спирт	Вода	298	5.97	0.67	11.6 -195

Опыт 4. Зависимость вязкости раствора от концентрации желатина.

1. Из исходного 2%-ного раствора желатина приготовить в 6 колбах растворы разных концентраций в соответствии с таблицей 2.60.

Таблица 2.60. Приготовление растворов желатина различной концентрации

№ колбы	1	2	3	4	5	6
Объем 2%-ного раствора, мл	2	4	6	8	10	12
Объем воды, мл	18	16	14	12	10	8
Общий объем раствора, мл	20	20	20	20	20	20
Концентрация приготовленного раствора, %	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2

2. Измерить время истечения воды, а затем всех приготовленных растворов в порядке увеличения концентрации. Результаты измерения занести в таблицу 2.61.

Таблица 2.61. Время истечения растворов желатина из капилляра вискозиметра

№ колбы	0	1	2	3	4	5	6
Концентрация раствора желатина C , %	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
Время истечения τ , с							
Среднее время истечения τ_{cp} , с							

3. Построить график в координатах $\eta_{отн} - C$, используя данные таблицы 2.61 и 2.62. Объяснить полученную зависимость.

Таблица 2.62. Экспериментальные значения для построения графика в координатах $\eta_{\text{отн}} - C$

Концентрация приготовленных растворов C , г/л	0	0.3	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}$							

4. По экспериментальным данным (таблица 2.62) построить график $\eta_{\text{пр}} - C$. Определить по графику характеристическую вязкость $[\eta]$.

Таблица 2.63. Данные для построения графика

Концентрация приготовленных растворов C , г/л	0	0.3	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 C}$							

5. Вычислить константу Хаггинса (K') при разных концентрациях, используя уравнение Хаггинса $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C$. Рассчитать среднее значение константы Хаггинса, сравнить значение с рассчитанным по угловому коэффициенту: $\text{tg}\alpha = K'[\eta]^2$ (рис. .

Выводы:

1. Изучили зависимость вязкости раствора желатина от длительности восстановления его структуры. Установили, что...

2. Изучили вязкость растворов при разных концентрациях желатина. Установили, что

3. Изучили вязкость растворов желатина в зависимости от pH. Установили

4. Определили молярную массу поливинилового спирта $M = \underline{\hspace{2cm}}$.

5. Рассчитали константу Хаггинса $\underline{\hspace{1cm}}$.

Вопросы для допуска к выполнению лабораторной работы:

1. Что называется реологией?

2. Что называется вязкостью жидкости?

3. В каких единицах измеряется вязкость?

4. Какие вещества относят к ВМС?

5. Какие факторы влияют на вязкость растворов ВМС?

6. В чем сущность вискозиметрического метода определения молярной массы ВМС?

Контрольные вопросы (для защиты лабораторной работы):

1. Законы вязкого течения Ньютона и Пуазейля. Какие жидкости подчиняются этим законам?

2. Почему вязкость раствора желатина зависит от pH? Представьте графическую зависимость.

3. Коацервация, высаливание, денатурация и структурообразование в растворах ВМС.

4. Нарушение устойчивости растворов ВМС. Лиотропные ряды ионов (ряды Гоффмейстера).

5. Что называется тиксотропией, синерезисом, реопексией.

6. В чем проявляются аномалии вязкости растворов ВМС и каковы их причины?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная учебная литература

1. Кудряшева, Н. С. Физическая химия: учебник / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева; Сиб. федер. ун-т. – Москва: Юрайт, 2012. – 341 с. – ISBN 978-5-9916-2032-1.
2. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия: учебник / В. В. Белик, К. И. Киенская. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2007. – 287 с. – ISBN 978-5-7695-4173-5.

Дополнительная учебная литература

1. Киреев, В. А. Курс физической химии: учеб. / В. А. Киреев. - 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1975. – 775 с.
2. Физическая и коллоидная химия. Практикум: учеб. пособие / П. М. Кругляков [и др.]. – Санкт-Петербург [и др.]: Лань, 2013. – 208 с. – ISBN 978-5-8114-1376-8.
3. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие / под ред. В. Г. Куличихина. – Москва: Вузовский учебник; [Б. м.]: ИНФРА-М, 2012. – 288 с. – ISBN 978-5-9558-0217-6 (Вузовский учебник). – ISBN 978-5-16-004978-6 (ИНФРА-М).
4. Дулицкая, Р. А. Практикум по физической и коллоидной химии: учеб. пособие / Р. А. Дулицкая, Р. И. Фельдман. – 2-е изд., перераб. испр. и доп. – Москва: Высшая школа, 1978. – 296 с.
5. Киселева, Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие / Е. В. Киселева, Г. С. Каретников, И. В. Кудряшов. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1976. – 381 с.
6. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия: учебник / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова; под ред. К. И. Евстратовой. – Москва: Высшая школа, 1990. – 486 с.
7. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие / А. И. Болдырев. – Москва: Высшая школа, 1974. – 504 с.
8. Зимон, А. Д. Коллоидная химия: учебник / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – Москва: Химия, 1995. – 336 с. – ISBN 5-7245-0946-6.
9. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: поверх. явления и дисперс. системы: учебник для физ.-технол. спец. вузов / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1989. – 462 с.
10. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие / под ред.: Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – Москва: Химия, 1986. 216 с.
11. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С. В. Горбунцова, Э. А. Мулюярова, Е. С. Оробейко. – Москва: Альфа-М,

2006. – 269 с. - ISBN 5-98281-093-2 (Альфа-М). - ISBN 5-16-002769-6 (ИНФРА-М).

12. Практикум по физической и коллоидной химии : учеб. пособие / под ред. К. И. Евстратовой. – Москва: Высшая школа, 1990. – 254 с.

13. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин; под общ. ред. А. А. Потехина и А. И. Ефимова. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1991. – 432 с. – ISBN 5-7245-0703-X (в пер.).

14. Краткий справочник физико-химических величин / под ред.: А. А. Равдель, А. М. Пономарева; сост. Н. М. Барон. – 10-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург: Иван Федоров, 2002. – 238 с. – ISBN 5-81940-071-2.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Пример оформления отчета

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра химии

Дисциплина

Физическая и коллоидная химия

Отчёт

о лабораторной работе

Определение теплоты растворения соли

Специальность – 19.03.01 Биотехнология

Выполнил – Завьялов Виктор Петрович

студент группы __20-ПБ

« ____ » _____ 20__ г

Проверил: доц. Аверин Н. И.

« ____ » _____ 20__ г.

Калининград

202__

Цель лабораторной работы: научиться калориметрическим методом определять теплоту растворения соли в воде.

Задания по работе:

1. Измерить температуру воды при растворении солей.
2. Построить и обработать графики зависимости температуры воды от длительности растворения соли.
3. Определить тепловую постоянную калориметра.
4. Определить интегральную теплоту растворения заданной соли.
5. Рассчитать абсолютную и относительную погрешности измерения.

Необходимые приборы, посуда, реактивы:

1. Калориметр.
2. Лабораторный термометр.
3. Термометр Бекмана.
4. Электронные весы Scout Pro SPS402F.
5. Секундомер.
6. Мерный цилиндр на 250 см³.
7. Мерный цилиндр на 25 см³.
8. Пробирка с пробкой – 2 шт.
9. Стеклянная палочка 2 шт.
10. Дистиллированная вода.
11. Поднос со льдом.
12. Используемые соли: KNO₃ – стандартная соль – тепловой эффект известен – 35.02 кДж · моль⁻¹; NH₄Cl – исследуемая соль.

Теоретическое введение:

Энергетика физико-химических процессов

При растворении соли в воде протекают три процесса:

- 1) разрушение кристаллической решетки соли – требует затрат энергии;
- 2) диффузия ионов по всему объему раствора – требует затрат энергии;
- 3) гидратация ионов – сопровождается выделением энергии.

В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов процесс растворения соли может быть как экзотермическим (выделение теплоты – нагревание раствора), так и эндотермическим (поглощение теплоты – охлаждение раствора).

Тепловые эффекты многих химических и физико-химических процессов определяют опытным путем с помощью калориметров. Теплоту, потраченную на изменение температуры калориметра, можно учесть, зная его теплоёмкость – количество теплоты, необходимое на изменение температуры калориметра на 1 градус.

Тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моль твердого вещества в жидкости, называют молярной (или удельной) теплотой растворения.

Теплота растворения зависит от концентрации раствора. Различают интегральную и дифференциальную теплоты растворения.

Интегральной теплотой растворения называют тепловой эффект растворения 1 моль вещества в некотором количестве растворителя. Интегральные теплоты растворения определяют экспериментально.

Ход выполнения работы:

1. Взвесить две соли: нитрат калия (KNO_3) и соль, заданную преподавателем (X). Масса навески каждой соли должна находиться в интервале от 2.80 до 3.20 г. Значения навески занести в тетрадь.

2. Каждую соль высыпать в отдельную стеклянную трубку, закрытую с одной стороны резиновой пробкой.

3. Во внутренний стакан калориметра налить 200 см^3 дистиллированной воды, охлажденной на 1–2 градуса по сравнению с комнатной.

4. Проверить настройку термометра Бекмана (рисунок 1), опустив его во внутренний стакан калориметра с водой.

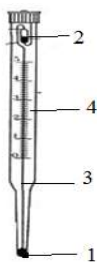


Рисунок 1. Термометр Бекмана:

1 – нижний резервуар с ртутью; 2 – верхний резервуар с ртутью;
3 – капилляр; 4 – основная шкала

5. Собрать калориметр (рисунок 2): внутренний стакан установить во внутренний, опустив в него термометр Бекмана, магнитный элемент и стеклянную трубку с солью.

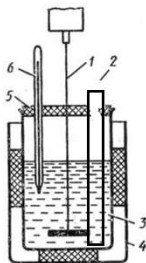


Рисунок 2. Устройство калориметра:

1 – мешалка; 2 – трубка с солью; 3 – внутренний стакан с водой;
4 – внешний стакан; 5 – крышка; 6 – термометр Бекмана

6. Включить магнитную мешалку, фиксируя каждую минуту температуру воды. Через 6 мин вытолкнуть стеклянной палочкой пробку и высыпать соль.

После полного растворения соли (начинается рост температуры) фиксировать температуру еще 6–8 мин. Данные занести в таблицу 1.

Таблица 1. Изменение температуры воды при растворении солей

Время от начала опыта, мин	Температура, °С	
	KNO ₃	X
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		

7. Построить графики изменения температуры воды при растворении солей KNO₃ и X в координатах температура – время.

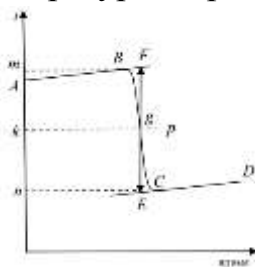


Рисунок 3. Температурная кривая процесса растворения соли KNO₃

8. Вычислили молярную концентрацию (моль/кг) соли X в растворе

$$C = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(H_2O)},$$

где $m(X)$ – масса соли, г; $m(H_2O)$ – масса воды, кг; $M(X)$ – молярная масса, г/моль. В справочнике найти значение теплоты $\Delta H(X)$ растворения соли X (теоретическое) при данной концентрации.

9. Рассчитали тепловую постоянную калориметра:

$$K = \frac{\Delta H(KNO_3) \cdot m(KNO_3)}{\Delta t(KNO_3) \cdot M(KNO_3)},$$

где $\Delta H(KNO_3) = 35.02$ кДж/моль – известная теплота растворения соли; $m(KNO_3)$ – масса соли, г; $M(KNO_3)$ – молярная масса соли, г/моль; $\Delta t(KNO_3) = t_2 - t_1$ – изменение температуры воды в калориметре при растворении соли.

10. Построить графики изменения температуры воды при растворении соли X в координатах температура – время.

11. Рассчитали интегральную теплоту растворения заданной соли X по формуле

$$\Delta H(X) = \frac{\Delta t(KNO_3) \cdot K \cdot M(X)}{m(X)}.$$

12. Рассчитали абсолютную и относительную погрешности.

Абсолютная погрешность: $\Delta H = |H_m - H_{\text{опыт}}|$. H_m – табличное значение теплового эффекта растворения соли X .

Относительная погрешность: $\varepsilon = \frac{\Delta H}{Hm} 100\%$.

Выводы:

1. Освоили калориметрический метод определения теплоты растворения соли.

2. Определили тепловую постоянную калориметра $K = \underline{\hspace{2cm}}$.

3. Вычислили интегральную теплоту растворения соли X

$$\Delta H(X) = (Y \pm \Delta) \text{ кДж/моль.}$$

Графическое оформление результатов эксперимента

Результаты эксперимента принято оформлять в виде таблиц и графиков (диаграмм). График – наглядное представление результатов, поэтому основное требование к ним – аккуратное и четкое исполнение. Графики должны легко читаться, для этого необходимо соблюдать общие правила, изложенные ниже.

Для работы с графиками удобнее использовать координатную сетку: она очень помогает, когда точки расположены далеко от осей. Миллиметровая бумага – готовая координатная сетка. Функциональная зависимость $Y = F(x)$, X – независимая переменная – откладывается по оси абсцисс, $Y = F(X)$ – функциональная зависимость – по оси ординат (рисунок 1).



Рисунок 1. Функциональная зависимость

Начинают построение графиков с выбора осей и нанесения масштаба, который выбирают удобным для считывания, он сохраняется на всей оси. Обычно выбирают числа, кратные 10 (1), 2, 5, по возможности целые. Числа, кратные 4, 6, 8, 12, ..., используют в качестве масштабных отрезков редко.

Обычно на осях делают 5 ÷ 10 делений, рядом с делениями наносят их числовые значения, обычно с противоположной стороны оси. **Измеренные значения на шкалы не наносят!**

Чтобы не писать нулей, повторяющихся во всех цифрах и засоряющих график, масштабный множитель 10^n выносят (рисунок 2): 1) в множитель к символу измеряемой величины – вариант в) или 2) в единицу ее измерения – г). Разумеется, знак показателя степени масштабного множителя n для данных двух вариантов будет противоположен (в обоих приведенных на рисунке вариантах в) и г) масштаб одинаков)

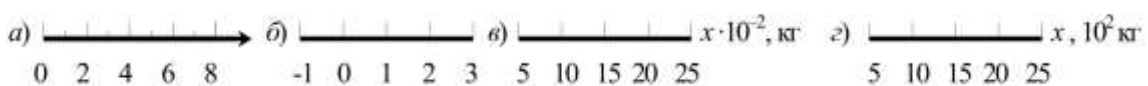


Рисунок 2. Представление чисел на оси

Оси могут начинаться не с нуля, а с любого удобного значения так, чтобы график занимал наибольшее пространство на координатной плоскости, и не

оставалось пустых мест, но при этом все точки графика должны быть внутри и не попадать на ограничительные оси / линии сетки (рисунок 3).

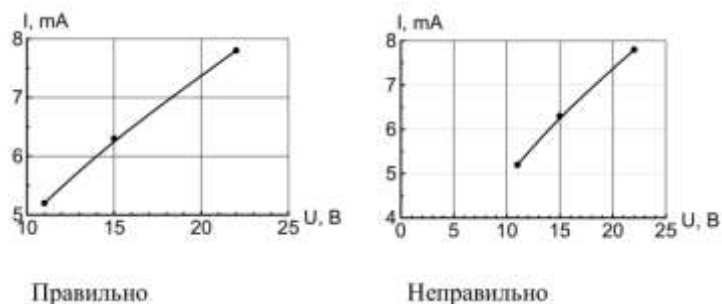


Рисунок 3. Примеры расположение графика на координатной плоскости

Если и горизонтальная и вертикальная оси начинаются с нуля, «0» наносят только один раз (рисунок 4).

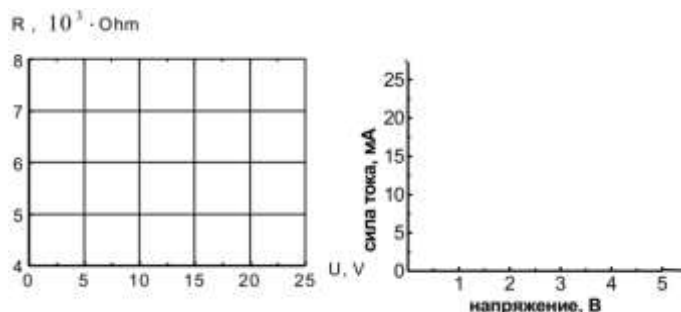


Рисунок 4. Примеры обозначения осей и начала координат

Обозначения изображаемых переменных величин и их единиц измерения.

Переменную величину можно обозначать:

1. Наименованием или наименованием и символом – то есть непосредственно написать словами, что отложено по осям – рисунок 5. Располагается такая надпись вдоль оси, по ее центру. Символы должны быть общепринятыми или разъяснены в подписи к графику и/или в тексте.

Обозначения символом или математическим выражением обычно располагаются в конце соответствующей оси, при этом их единицы измерения, как и для варианта 1, располагаются сразу после обозначения изображаемой переменной через запятую (рисунки 3–5). Единицы измерения нужно указывать только в унифицированном сокращенном виде по Российскому (кириллицей) или международному (латиницей) стандарту.

Нанесение экспериментальных точек. Экспериментальные точки являются главным содержанием графика, поэтому они должны быть показаны максимально четко и крупно. Если на графике показаны несколько наборов точек, соответствующим разным величинам или разным условиям эксперимента, каждый набор нужно показать своими символами (кружки, крестики, квадраты,

треугольники и т. д., рисунок 5). Погрешности измерения каждой точки указываются отрезками, длина которых равна величине ошибки. Например, на рисунке 5 нанесена точка: $U = 2,51 \pm 0,07$ В; $I = 41 \pm 7$ мА.

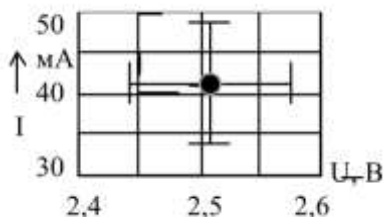


Рисунок 5. Обозначение экспериментальной точки на рисунке

При ручном построении графика в данной учебной работе следует руководствоваться следующим. Поскольку измерения были проведены с погрешностями, не обязательно соединять кривой сами экспериментальные точки: кривая лишь должна пройти в пределах ошибок измерений. При этом целесообразно придерживаться следующих правил:

1) кривая должна быть как можно более простой (как можно меньше минимумов и максимумов, перегибов). Если можно, то надо провести прямую линию;

2) если известна теоретическая зависимость – построить ее на графике и попытаться провести аналогичную кривую через экспериментальные точки.

Возможно, что какая-нибудь точка выпадет из графика. В принципе, такое допустимо: сам смысл погрешности (среднеквадратичной ошибки) – это то, что измеренная величина с вероятностью около 70 % попадает в данный интервал, так что на 30 % она может туда не попасть. Но если есть возможность, лучше повторить измерения в выпавшей точке и ее окрестностях – возможно, это и не ошибка эксперимента, и данное отклонение графика существенно. Каждый график должен иметь краткую подпись (обязательно внизу), поясняющую его содержание и обозначение показанных величин. На поле самого графика допускается размещение краткой текстовой или иной существенной информации, облегчающей понимание результатов (см. рис. 6).

Проведение экспериментальной кривой. Следует помнить, что единственным экспериментальным результатом являются только сами экспериментальные точки. Проведение по ним непрерывной зависимости является лишь интерпретацией, которая может оказаться и неверной, особенно если точек мало. Если заранее известен ожидаемый аналитический вид измеряемой зависимости, то экстраполяционную кривую можно провести методом наименьших квадратов. Примеры графиков приведены на рисунках 6–7.

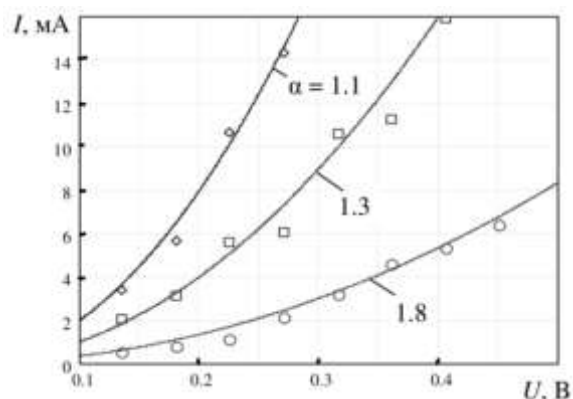


Рисунок 6. Вольт-амперные характеристики диодов:

◇ – германий, □ – легированный кремний, ○ – арсенид галлия

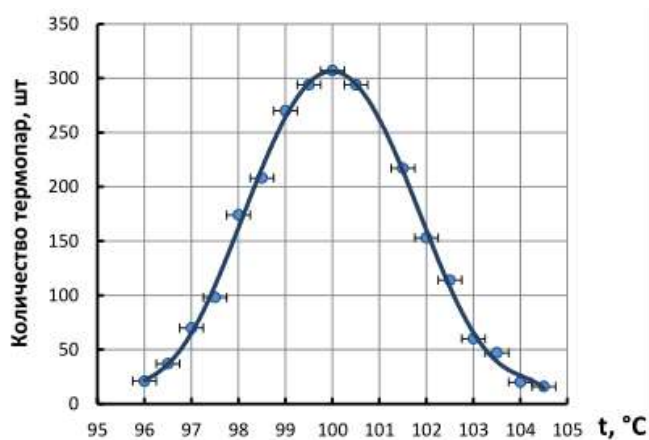


Рисунок 7. Кривая распределения отклонения показаний термопар ТХК, выпущенных серийно заводом, при градуировке в точке кипения воды (100 °С)

Примечание. По форме представления погрешности различают:

1. Абсолютная погрешность – разность между измеренным и истинным значением величины. Поскольку истинное значение величины неизвестно, то на практике вместо него используют действительное значение измеряемой величины, найденное экспериментально.

2. Относительная погрешность – отношение абсолютной погрешности измерения к истинному (действительному) значению измеряемой величины.

Приложение 3

Рефракции атомов, групп атомов, связей и циклов

Атомы, группы, связи, циклы	$R \cdot 10^3, \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$	Атомы, группы, связи, циклы	$R \cdot 10^3, \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$
H	1.028	C ₆ H ₅ (фенил)	25.359
C	2.591	CO (в кетонах)	4.601
O в эфирах	1.764	C≡N	5.415
O ₂ в альдегидах	1.607	COO	6.200
Cl	5.844	ОН в спиртах	2,546
Br	8.741	C=C	1.575
NO ₂ нитрогруппа	6.713	C≡C	1.977
CH ₃	5.653	Цикл пятичленный	- 0.190
C ₂ H ₅	10.300	Цикл шестичленный	-0.15

Приложение 4

Парахоры атомов, связей и циклов

Атомы, связи, циклы	$P \cdot 10^4, \text{ Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$	Атомы, связи, циклы	$P \cdot 10^4, \text{ Дж}^{1/4} \cdot \text{м}^{5/2} \cdot \text{кмоль}^{-1}$
C	16.36	Br	122.68
H при углероде	27.39	I	160.02
		Cl	97.39
H при кислороде	17.79	Двойная связь	33.78
При азоте	22.23	Тройная связь	67.56
O	35.56	Цикл пятичленный	5.33
N	31.11	Цикл шестичленный	1.42

Приложение 5

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
10	74,22	17	73,19	24	72,13
11	74,07	18	73,05	25	71,97
12	73,93	19	72,90	26	71,82
13	73,78	20	72,75	27	71,66
14	73,64	21	72,59	28	71,50
15	73,49	22	72,44	29	71,35
16	73,34	23	72,28	30	71,18

Приложение 6

Вязкость воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{спз (мПа}\cdot\text{с)}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{спз (мПа}\cdot\text{с)}$
0	1,7921	21	0,9810
5	1,5188	22	0,9579
10	1,3077	23	0,9358
12	1,2363	24	0,9142
15	1,1404	25	0,8937
16	1,1111	26	0,8737
17	1,0828	27	0,8545
18	1,0559	28	0,8360
19	1,0299	29	0,8180
20	1,0050	30	0,8007

Лабораторная посуда общего назначения

На рисунке 1 приведены некоторые виды химической посуды общего назначения при выполнении лабораторных работ, а на рисунке 2 приведена установка для титрования.



Колба для титрования



Стакан



Делительная воронка



Рисунок 1. Стеклянная лабораторная посуда

Основные термины, используемые при титровании

Аликвота – объем раствора, точно отмеренный при помощи калиброванной пипетки.

Титриметрический анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации (титранта), расходуемого для реакции с определяемым (титруемым) веществом.

Титрование (титриметрия) – это метод количественного анализа, основанный на измерении объема раствора реактива с точно известной концентрацией, прореагировавшего с определенным объемом раствора анализируемого вещества (рисунок 2).

Титрант – реагент с точно известной концентрацией, добавляемый к исследуемому раствору для количественного анализа содержащихся в нем веществ.



Рисунок 2. Установка для титрования. Титрант – например, раствор соляной кислоты или раствор щелочи

Примечание. Бюретку заполнить 0.1 н раствором щелочи NaOH (или кислоты HCl) до нулевой отметки – совпадения с ней нижнего края мениска раствора – таким образом, чтобы в нижней части бюретки не осталось воздушной пробки. В качестве индикатора в колбу для титрования добавить 1–2 капли раствора фенолфталеина. В конце титрования (приливания раствора щелочи) от одной избыточной капли раствора щелочи раствор в колбе должен принять малиновую окраску или обесцветиться (после приливания раствора кислоты). Каждый раз, перед титрованием необходимо заполнять бюретку раствором щелочи или раствором кислоты до нулевой отметки.

Греческий алфавит

Α	α	альфа	Η	η	эта	Ν	ν	ню	Τ	τ	тау
Β	β	бета	Θ	θ	тэта	Ξ	ξ	кси	Υ	υ	ипсилон
Γ	γ	гамма	Ι	ί	йота	Ο	ο	омикрон	Φ	φ	фи
Δ	δ	дельта	Κ	κ	каппа	Π	π	пи	Χ	χ	хи
Ε	ε	эпсилон	Λ	λ	лямбда	Ρ	ρ	ро	Ψ	ψ	пси
Ζ	ζ	дзета	Μ	μ	мю	Σ	σ	сигма	Ω	ω	омега

Правила работы в химической лаборатории и техника безопасности

Общие правила поведения в лаборатории. Техника выполнения лабораторных работ

Перед началом работы в новом семестре студенты проходят инструктаж по технике безопасности у ведущего преподавателя и расписываются в специальном журнале.

Работа в химической лаборатории продуктивна в том случае, если она выполняется сознательно, с пониманием теоретического материала. Отсутствие аккуратности и внимания у студентов может привести не только к искажению результатов эксперимента, но и к несчастным случаям. Поэтому при работе в химической лаборатории следует придерживаться следующих правил:

1. Запрещается снимать и развешивать верхнюю одежду, принимать пищу, пить, включать и выключать рубильники, трогать приборы и проводить опыты, не относящиеся к лабораторной работе.

2. Соблюдайте тишину. При работе в лаборатории необходимо соблюдать тишину и порядок, выключить мобильную связь, поддерживать чистоту на рабочем месте.

3. Рабочее место содержите в чистоте, не загромождайте его предметами, не относящимися к данной работе, в том числе книгами и тетрадами. Оберегайте методические указания, книги от попадания на них реактивов.

4. Примите за правило: каждый предмет или реактив возвращать на место после использования.

5. Растворы и вещества для химических реакций необходимо брать в таком количестве, как указано в описании. Неизрасходованные или взятые в избытке реактивы нельзя сливать обратно в склянки (следует сливать в емкости для слива).

6. Не пользуйтесь неподписанными реактивами. При обнаружении таковых на своем рабочем месте обратитесь к преподавателю или лаборанту.

7. Опыты должны выполняться аккуратно, без торопливости, с соблюдением всех требований, содержащихся в методических указаниях.

8. К выполнению эксперимента приступайте, изучив его теоретическое содержание, уяснив цель и ход опыта. Результаты опыта отразите в лабораторном журнале.

9. Лабораторная работа выполняется либо индивидуально, либо подгруппой из нескольких человек.

10. После окончания лабораторной работы вымойте посуду и тщательно уберите рабочее место. Вымойте руки.

Техника безопасности

1. Все опыты с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также нагревание и выпаривание растворов производить только в вытяжном шкафу.
2. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку или колбу держать отверстием в сторону, а не к себе или к соседу, так как может произойти выброс жидкости.
3. Определять запах вещества следует, не вдыхая пары полной грудью, а направляя их к себе лёгким движением руки.
4. Работы с кислотами и щелочами проводить так, чтобы реактивы не попадали на одежду, лицо, руки. Наливая раствор в пробирку, её надо держать на некотором расстоянии от себя.
5. При обращении с неизвестными веществами необходимо проявлять повышенную осторожность. Ни при каких обстоятельствах нельзя пробовать вещество на вкус!
6. Необходимо немедленно убрать все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории. Если кислота прольется на стол или на пол, её следует нейтрализовать растворами щелочи или соды.
7. Нельзя употреблять для опытов вещества из капельниц, колб и упаковок без этикеток и с неразборчивыми надписями.
8. В химической лаборатории имеется аптечка. Надо уметь оказывать первую помощь пострадавшим, когда это необходимо.

Меры предосторожности при работе в химической лаборатории.

Оказание первой помощи

1. Работающие в лаборатории должны знать, где находится ближайший эвакуационный выход, на случай нештатных ситуаций.
2. Необходимо знать, где находится рубильник электропитания. При возгорании в лаборатории приборов, материалов, в случае короткого замыкания необходимо лабораторию обесточить.
3. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где в лаборатории находятся средства пожаротушения: вода, песок, спецодеяло, огнетушитель, а также уметь пользоваться этими средствами.
4. При воспламенении горючей жидкости, например, на одежде работающего необходимо закрыть очаг возгорания спецодеялом.
5. Каждый обязан знать, где в лаборатории находится аптечка первой помощи.
6. При ожогах горячим металлом или стеклом обожженное место многократно смочите раствором перманганата калия, а затем смажьте мазью от ожогов.

7. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной) и щелочей следует небольшими порциями вливать реактив в воду с непрерывным перемешиванием раствора.

8. В случае попадания любой кислоты или щелочи на одежду пораженное место промойте большим количеством воды, а затем нейтрализуйте либо раствором гидрокарбоната натрия (кислоту), либо слабым раствором борной кислоты (щелочь).

9. При попадании в глаза, на лицо или другие участки тела химреактивов немедленно промойте пораженный участок большим количеством воды. Если химреактив – кислота, щелочь, обратитесь за помощью к преподавателю или лаборанту.

10. Для испытания газа на запах держите пробирку в одной руке так, чтобы отверстие находилось ниже уровня носа, а другой рукой направляйте к себе слабый ток воздуха.

11. Перед уходом из лаборатории приведите в порядок рабочее место.

12. При приготовлении растворов серной кислоты нужно лить её в воду, а не наоборот, так как, вследствие сильного местного разогревания, возможно разбрызгивание концентрированной кислоты. При этом надо пользоваться тонкостенной склянкой или фарфоровой посудой.

13. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

14. Металлическая ртуть и ее пары – сильный яд. Поэтому ртуть, пролитая при поломке приборов и термометров, должна быть тщательно собрана. Собирают ртуть с помощью амальгамированных пластинок из меди или белой жести.

15. При порезах стеклом рану нужно продезинфицировать раствором перманганата калия или спиртом, перевязать бинтом.

16. После оказания первой помощи пострадавшего направить к врачу.

17. В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителями, ящиками с песком, асбестовыми одеялами. Необходимо знать, где находятся противопожарные средства и порядок срочной эвакуации из лаборатории при пожаре.

18. Обо всех случаях отклонения от нормального хода лабораторного занятия, угрожающего нарушением настоящих правил, необходимо сообщить, прежде всего, преподавателю, дежурному лаборанту или заведующему лабораторией.

Локальный электронный методический материал

Василий Анатольевич Слежкин

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Редактор С. Кондрашова

Корректор Т. Звада

Уч.-изд. л. 13,2. Печ. л. 11,0.

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Калининградский государственный технический университет»,
236022, Калининград, Советский проспект, 1