

**БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Н.Г. НИГМАТУЛЛИН, Е.С. ГАНИЕВА, В.Х. УСМАНОВА**

**ПРАКТИКУМ  
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ  
ХИМИИ**

(Учебное пособие)

Уфа  
Издательство БГАУ  
2012

УДК 541.1/.18 (07)  
ББК 24 (Я7)  
Н 60

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским отделом  
Башкирского ГАУ

Авторы: *Н.Г. Нигматуллин, Е.С. Ганиева, В.Х. Усманова*

Рецензент: д.х.н., профессор *И.М. Борисов*

Н 60     **Практикум по физической и коллоидной химии.** Учебное пособие /  
Нигматуллин Н.Г., Ганиева Е.С., Усманова В.Х. – Уфа, 2012. – 112 с.

ISBN 5-7456-0145-0

Учебное пособие предназначено для закрепления теоретического материала и формирования практических навыков при изучении дисциплины «Физическая и коллоидная химия». Каждый раздел практикума включает краткое теоретическое введение и экспериментальную часть, которая содержит несколько однотипных лабораторных работ для удобства варьирования задания для студентов разных направлений обучения. Приведены подробные методики проведения работ и расчетов, вопросы для контроля подготовленности студента к выполнению лабораторной работы и рекомендуемая литература для каждого раздела.

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми ФГОС 3 для бакалавров.

УДК 541.1/.18 (07)  
ББК 24 (Я7)

ISBN 5-7456-0145-0

© Нигматуллин Н.Г., Ганиева Е.С.,  
Усманова В.Х., 2012  
© Башкирский государственный  
аграрный университет, 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ТЕРМОХИМИЯ.....	9
1.1 Определение постоянной калориметра.....	10
1.1.1 Работа на простейшем калориметре.....	10
1.1.2 Работа на учебно-лабораторном комплексе «Химия».....	14
1.2 Определение теплового эффекта реакции нейтрализации.....	17
1.2.1. Работа на простом калориметре.....	17
1.2.2 Работа на учебно-лабораторном комплексе «Химия».....	19
2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.....	21
2.1 Изучение влияния температуры на скорость каталитического гидролиза сахарозы.....	22
2.2 Изучение влияния катализатора на скорость гидролиза сахарозы.....	27
2.3 Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом электропроводности.....	28
3 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	33
3.1 Построение диаграммы взаимной растворимости двух жидкостей – фенола и воды.....	36
3.2 Построение диаграммы состояния бинарной системы фенол-нафталин.....	37
4 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	41
4.1 Изучение химического равновесия гомогенной реакции.....	43
5 РАСТВОРЫ.....	46
5.1 Определение молярной массы растворенного вещества и осмотического давления его раствора криоскопическим методом.....	48
5.2 Рефрактометрическое определение концентрации соков овощей и их осмотических давлений.....	50
6 ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	52
6.1 Равновесные электродные процессы.....	52
6.1.1 Калибровка рН-метра.....	54
6.1.2 Определение рН раствора с неизвестным значением концентрации ионов $H^+$ .....	56
6.1.3 Составление буферного раствора с заданным значением рН и определение его буферной емкости.....	56
6.1.4 Сравнение буферной емкости различных почв.....	58
6.1.5 Определение буферной емкости раствора желатина.....	59
6.1.6. Определение произведения растворимости малорастворимых солей.....	59

6.2. Электропроводность растворов.....	63
6.2.1 Определение константы диссоциации уксусной кислоты.....	67
6.2.2 Изучение влияния индуктивного эффекта заместителя на константу диссоциации карбоновых кислот.....	69
6.2.3 Определение содержания NaCl в пищевых продуктах.....	70
6.2.3 Определение солесодержания в почвах.....	71
7 АДСОРБЦИЯ.....	73
7.1 Изучение адсорбции на границе твердое тело – жидкость.....	77
8 КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ.....	82
8.1 Получение и коагуляция лиофобных коллоидных систем.....	84
8.1.1 Получение золя берлинской лазури обменной реакцией.....	84
8.1.2 Получение золя берлинской лазури методом пептизации.....	84
8.1.3 Получение гидрозоль Fe(OH) <sub>3</sub> методом гидролиза.....	84
8.1.4 Получение гидрозоль серебра методом восстановления.....	85
8.1.5 Получение гидрозоль канифоли методом понижения растворимости (метод замены растворителя).....	85
8.1.6 Проверка правила Шульце-Гарди.....	86
8.1.7 Определение порогов коагуляции электролитов.....	86
8.2 Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов.....	88
9 ЭЛЕКТРОФОРЕЗ.....	93
9.1 Определение знака заряда частиц методом капилляризации.....	93
9.2 Определение электрокинетического потенциала золя гидроксида железа методом электрофореза.....	94
10 ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ.....	97
10.1 Определение изоэлектрической точки желатина вискозиметрическим методом.....	98
10.2 Определение изоэлектрической точки желатина фотоэлектроколориметрическим методом.....	100
11 ПОЛУКОЛЛОИДЫ.....	103
11.1 Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активных веществ кондуктометрическим методом.....	104
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	107
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	108

## ВВЕДЕНИЕ

За основу практикума приняты списки лабораторных работ, рекомендованных в учебных программах, составленных на основе ГОС ВПО 2000 года для направлений обучения «Производство продуктов питания из растительного сырья», «Технология сырья и продуктов животного происхождения», «Агрономия» и специальности «Зоотехния».

При составлении практикума учитывались следующие положения:

- ограниченность времени, отведенного к выполнению работы (4 часа);
- возможность выполнения лабораторной работы без разъяснений преподавателя и до прослушивания соответствующего раздела лекционного курса;
- самостоятельное выполнение лабораторной работы студентом;
- возможность выбора лабораторной работы, которая соответствует профилю специальности.

Все лабораторные работы практикума апробированы на лабораторных занятиях по физической и коллоидной химии на кафедре химии Башкирского государственного аграрного университета.

**Практические советы.** Успешное выполнение каждой лабораторной работы по физической и коллоидной химии предполагает самостоятельную работу студента, которая включает следующие этапы:

1) ознакомление с кратким теоретическим материалом по практикуму, который включает минимум информации, необходимой для выполнения лабораторной работы;

2) более глубокое изучение теоретического материала по учебнику согласно приведенным ссылкам;

3) изучение экспериментальной части лабораторной работы по практикуму, включающий ознакомление с принципом работы прибора и методикой проведения измерений, а также методикой выполнения самой лабораторной работы и обработкой полученных результатов;

4) организация рабочего места для выполнения лабораторной работы;

5) подготовка части отчета, которая включает тему лабораторной работы, цель работы, перечень приборов и реактивов, описание хода работы и формы таблиц.

**Порядок проведения занятия.** В начале занятия студент сдает коллоквиум по данной лабораторной работе, в процессе которого преподавателем выясняется полнота усвоения им теоретического материала, знание принципа работы прибора, методики измерения и выполнения лабораторной работы. Студент допускается к выполнению экспериментальной части только после успешной сдачи коллоквиума.

Измерения надо стремиться произвести с максимальной точностью. При фиксировании результатов измерений нельзя полагаться на память или записывать результаты измерений на отдельных случайных листах бумаги. Необходимо иметь специальную черновую записную книжку. После выполнения всех пунктов работы результаты проверяются преподавателем. При обнаружении грубых ошибок проводятся повторные измерения.

Лабораторная работа считается полностью завершенной, если по данной работе сдан коллоквиум, выполнена сама работа и защищен отчет.

**Обработка результатов.** Все результаты измерений и промежуточные расчеты должны быть включены в отчет. Расчетные данные вносятся в таблицу и при необходимости по ним строятся графики зависимости параметров от условий. Графики выполняются только на миллиметровой бумаге размером 10 x 10 см. При построении графика необходимо обращать внимание на следующие моменты:

- оси должны иметь примерно одинаковую длину; на оси ординат откладывают функцию, по оси абсцисс – аргумент с указанием единиц;

- выбрать масштабы параметров по осям таким образом, чтобы прямая или кривая, отражающая взаимную зависимость параметров, охватывала как можно большую площадь графика; единицы масштаба должны быть выбраны сообразно точности отсчета эксперимента;

- отметить на оси координат 4-6 значений параметров через равные промежутки; не наносить цифровые значения результатов измерений на оси координат;

- экспериментальные точки на графике обозначаются кружочками диаметром 2-3 мм; по экспериментальным точкам строится усредняющая кривая, причем выпавшие экспериментальные точки не используются, но показываются.

**Требования к оформлению отчета.** Отчет по лабораторной работе состоит из следующих частей:

- тема лабораторной работы;
- цель работы;
- приборы и реактивы;
- порядок выполнения работы;
- результаты измерений и их обработка (расчеты, таблицы, графики);
- выводы.

Первые четыре части отчета оформляются дома при подготовке к лабораторному занятию. В отчет теоретическое введение к лабораторной работе не включается.

**Ошибки измерений.** Каждая величина как результат измерения содержит некоторое отклонение от истинного значения. По природе происхождения ошибки измерений бывают систематические и случайные. Систематические ошибки:

- 1) инструментальные ошибки, обусловленные конструктивными особенностями прибора;

- 2) ошибки установки прибора, которые вызваны неправильной установкой измерительного прибора;

- 3) ошибки метода, вызываемые причинами, лежащими в основе самого метода.

Поэтому любое физико-химическое исследование следует начинать с проверки и калибровки шкал приборов, проверки градуировки бюреток, мерных колб и т.д.

Случайные ошибки возникают в основном в результате неточности отсчетов со шкал приборов и с невоспроизводимостью условий опыта, с субъективными особенностями экспериментатора. Эти ошибки невелики, но они неустраняемы, однако с увеличением числа измерений можно уменьшить их величину. При обработке результатов измерений рекомендуется следующая последовательность вычисления ошибок эксперимента:

1. Среднее арифметическое значение  $n$  измерений определяется как

$$a_0 = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n},$$

где  $a_0$  – среднее арифметическое  $n$  измерений;  
 $a_1, a_2 \dots a_n$  – значения отдельных измерений.

Среднее арифметическое значение будет тем ближе к истинному значению, чем больше количество отдельных измерений. Однако при выполнении лабораторных работ из-за ограниченности времени или в связи с изменением измеряемой величины во времени число отдельных измерений приходится ограничивать одним-двумя измерениями, что, естественно, снижает точность определенных параметров.

2. Абсолютная ошибка отдельного измерения ( $\Delta a$ ) определяется как отклонение измеренного параметра от среднего арифметического значения:

$$\Delta a_1 = a_1 - a_0; \quad \Delta a_2 = a_2 - a_0; \quad \dots; \quad \Delta a_n = a_n - a_0$$

3. Среднее отклонение ( $\Delta a_0$ ) вычисляется по уравнению:

$$\Delta a_0 = \frac{\Delta a_1 + \Delta a_2 + \dots + \Delta a_n}{n}$$

4. Относительная ошибка ( $A$ ) измерения данного параметра определяется как отношение среднего отклонения к среднему арифметическому и часто выражается в процентах:

$$A = \frac{\Delta a_0 \cdot 100}{a_0}$$

Воспроизводимость результата измерения данного параметра оценивается по величине  $A$ . Чем меньше величина  $A$ , тем выше воспроизводимость результата при повторных измерениях.

5. Средняя квадратичная ошибка или стандартное отклонение ( $s$ ) определяется по уравнению:

$$s = \pm \sqrt{\frac{(\Delta a_1)^2 + (\Delta a_2)^2 + \dots + (\Delta a_n)^2}{n - 1}}$$

6. Стандартное отклонение среднего результата:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

7. Доверительный интервал определения среднего ( $\Delta x$ ) вычисляется для некоторой заданной вероятности (часто принимается  $P=0,95$ ) при данном числе степеней свободы  $f=n-1$  через коэффициент  $t$ , который называется *критерием Стьюдента*:

$$\Delta x = t \cdot s_{\bar{x}}$$

Величина коэффициента  $t$  берется из таблицы в зависимости от  $P$  и  $f$  (см. таблица П.3).

Запись в виде

$$a = a_0 \pm \Delta x$$

означает, что измеряемый параметр  $a$  с вероятностью 95% находится в интервале от  $(a_0 - \Delta x)$  до  $(a_0 + \Delta x)$ .

В окончательной записи должна быть отражена надежность результатов. Например, если измерение температуры произведено термохимическим термометром с точностью 0,1К, то будет неправильной запись с точностью до 0,001К. При округлении чисел пользуются следующим правилом: если первая отбрасываемая цифра меньше пяти, то последнюю остающуюся не изменяют; если она равна или больше пяти, то последнюю остающуюся цифру увеличивают на единицу.

**Пример 1.1.** При определении удельной электропроводности  $\chi$  в 6-и параллельных опытах были получены следующие значения  $\chi$  (мСм/см): 54,7; 54,3; 53,8; 54,6; 53,8; 53,9. Вычислить доверительный интервал для истинного значения удельной электропроводности данного раствора.

*Решение.* Среднее арифметическое от всех измерений:

$$a_0 = \frac{54,7 + 54,3 + 53,8 + 54,6 + 53,8 + 53,9}{6} = 54,2 \text{ (мСм/см)}.$$

Вычисляем абсолютные ошибки измерений:

$n$	1	2	3	4	5	6
$a_n$	54,7	54,3	53,8	54,6	53,8	53,9
$\Delta a_n$	0,5	0,1	-0,4	0,4	-0,4	0,3

и учитывая, что  $n-1=6-1=5$ , находим стандартное отклонение:

$$s = \pm \sqrt{\frac{0,5^2 + 0,1^2 + (-0,4)^2 + 0,4^2 + (-0,4)^2 + 0,3^2}{5}} = 0,41,$$

откуда вычисляем стандартное отклонение среднего результата:

$$s_{\bar{x}} = \frac{0,41}{\sqrt{6}} = 0,167$$

По таблице П.3, при  $P=0,95$  и  $f=5$  находим  $t=2,57$ . Отсюда  $\Delta x = 2,57 \cdot 0,167 = 0,4$ . Следовательно,  $\chi = 54,2 \pm 0,4$  (мСм/см). Иначе можно сказать, что искомое значение удельной электропроводности раствора находится в интервале между 53,8 мСм/см и 54,6 мСм/см.

# 1 ТЕРМОХИМИЯ

Раздел физической химии и 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*.

*Эзотермическими* называются процессы, которые протекают с уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H < 0$ ), а *эндотермическими* – идущие с возрастанием энтальпии системы ( $\Delta H > 0$ ). Для *изотермических* процессов  $\Delta H = 0$ .

*Теплота образования вещества* ( $\Delta H^0_{обр}$ ) – это количество выделяющейся или поглощающейся теплоты при образовании 1 моля вещества из простых веществ в стандартных условиях ( $T=298$  К или  $25$  °С,  $p=101325$  Па или 1 атм). Для всех простых веществ  $\Delta H^0_{обр}=0$  (если вещество существует в нескольких аллотропных модификациях, то стандартная энтальпия наиболее устойчивой формы принимается равной 0).

*Теплота сгорания вещества* ( $\Delta H^0_{сгор}$ ) – это количество выделяющейся теплоты при полном окислении 1 моля простого или сложного вещества при стандартных условиях.

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

Применительно к химическим реакциям закон Гесса формулируется следующим образом:

1) тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H^0_p = \sum (n_j \Delta H^0_{обр})_{\text{прод}} - \sum (n_i \Delta H^0_{обр})_{\text{исх}}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta H^0_p$  – тепловой эффект реакции в стандартных условиях;  
 $n_i$  и  $n_j$  – стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов реакции;

$\Delta H^0_{обр}$  – стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции;

2) тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H^0_p = \sum (n_i \Delta H^0_{сгор})_{\text{исх}} - \sum (n_j \Delta H^0_{сгор})_{\text{прод}}, \quad (1.2)$$

где  $\Delta H^0_p$  – тепловой эффект реакции в стандартных условиях;  
 $n_i$  и  $n_j$  – стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов реакции;

$\Delta H^0_{сгор}$  – стандартные теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

Тепловые эффекты многих химических и физико-химических процессов определяют опытным путем с помощью калориметров.

## Работа 1.1 Определение постоянной калориметра

*Цель работы:* приобрести навыки калориметрических измерений; научиться определять постоянную калориметра по теплоте растворения соли.

### 1.1.1 Работа на простейшем калориметре

*Приборы и реактивы:*

- |                                              |                                |
|----------------------------------------------|--------------------------------|
| 1) калориметр;                               | 6) мерный цилиндр на 100 мл;   |
| 2) весы технические (точность $\pm 0,01$ г); | 7) пробирка на 5 мл с пробкой; |
| 3) термометр Бекмана;                        | 8) сухая соль KCl;             |
| 4) термометр ( $0 \dots 50^\circ\text{C}$ ); | 9) водяная баня;               |
| 5) секундомер;                               | 10) воронка.                   |

*Устройство калориметра.* В лабораторной практике применяется простейший тип калориметра с воздушной изотермической оболочкой (рисунок 1.1). Он состоит из внешнего сосуда (1), в который на корковых или пенопластовых пробках ставится стеклянный или пластмассовый стакан (2). Сосуд закрывается крышкой с двумя отверстиями – для термометра Бекмана (3) и воронки (4).

Если в опытах изменение температуры составляет  $0,5^\circ$  и более, то такие приборы позволяют достигать точность измерения тепловых эффектов до 2%. Однако изменение температуры в калориметре не должно превышать  $2 \dots 3^\circ$ , так как при этом возрастает теплообмен между прибором и внешней средой, что приводит к возрастанию погрешности измерений.

*Термометр Бекмана.* В калориметрических исследованиях обычно используют термометр Бекмана, который измеряет не температуру, а показывает только ее изменение. Шкала его проградуирована в пределах от 0 до  $5^\circ$  (у некоторых – до  $6^\circ$ ). Цена деления на этой шкале  $0,01^\circ$ . Для отсчета тысячных долей градуса пользуются лупой.

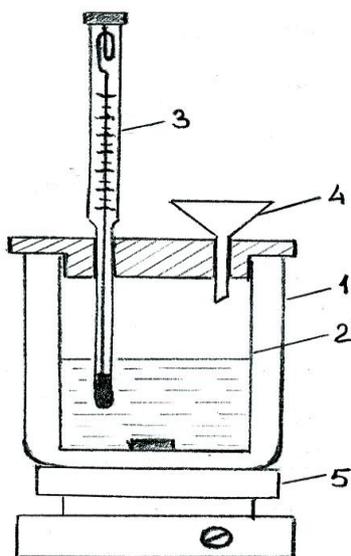


Рисунок 1.1 Калориметр: 1 – внешний сосуд; 2 – стеклянный стакан; 3 – термометр Бекмана; 4 – воронка; 5 – магнитная мешалка

В отличие от обычных термометров он имеет два резервуара: нижний (основной) и верхний (запасной), соединенные длинной капиллярной трубкой с прикрепленной к ней шкалой. Переливанием ртути из верхнего резервуара в нижний или наоборот можно изменить ее количество в нижнем (основном) резервуаре, что позволяет настраивать термометр для измерения изменения температуры  $\Delta t^{\circ}$  объектов, имеющих температуру от  $-35^{\circ}\text{C}$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ . Для определения  $\Delta t^{\circ}$  при низких температурах часть ртути из верхнего резервуара переводится в нижний; если же работают при высоких температурах, то, наоборот, часть ртути из нижнего резервуара переводится в верхний.

Настройку термометра проводить следующим образом:

- взять термометр правой рукой за среднюю часть и перевернуть его верхним резервуаром вниз для соединения ртути верхнего и нижнего резервуаров (рисунок 1.2а); если столбики не соединяются, то осторожно постукивать верхней частью термометра об указательный палец левой руки;

- осторожно перевернуть термометр нижним резервуаром вниз таким образом, чтобы он образовал с поверхностью стола угол  $10...20^{\circ}$ ; при этом ртуть медленно стекает с верхнего в нижний резервуар; по мере уменьшения количества ртути в верхнем резервуаре термометр ставят все более вертикально;

- погрузить нижний резервуар в водяную баню, имеющую температуру на  $1,5...2^{\circ}$  выше, чем температура опыта;

- через  $3...5$  минут вынуть термометр из водяной бани и не очень сильным ударом кисти правой руки с термометром о кисть левой руки оторвать оставшуюся в верхнем резервуаре ртуть от нижней (рисунок 1.2б);

- сполоснуть нижний резервуар термометра дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой и погрузить в воду, находящуюся в калориметре; если уровень столбика ртути окажется в интервале показаний шкалы от  $1,6^{\circ}$  до  $3,6^{\circ}$ , то термометр настроен правильно; в противном случае настройку необходимо повторить.

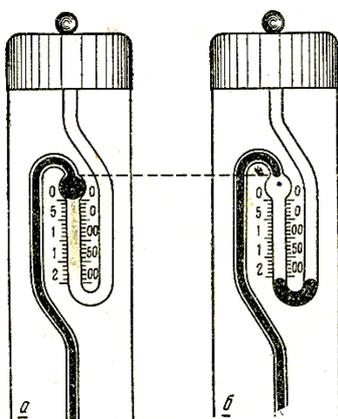


Рисунок 1.2 Вид верхнего резервуара термометра Бекмана:  
а) до встряхивания; б) после встряхивания

**Настройку термометра проводить очень осторожно, только под наблюдением лаборанта. После настройки термометр должен быть всегда в вертикальном положении.**

*Определение изменения температуры.* Обычно температура жидкости в калориметре отличается от температуры окружающей среды. Поэтому показание термометра, установленного в калориметр, будет постепенно изменяться. Для введения поправки на теплообмен с окружающей средой выполнение опыта проводят в три периода:

- 1) предварительный – около 5 минут;
- 2) главный – 0,5...1 минута в зависимости от процесса в калориметре;
- 3) заключительный – около 5 минут.

**Предварительный период.** С помощью секундомера производить измерение температуры через каждые 30 секунд в течение 5 минут (интервал *AB* на рисунке 1.3).

**Главный период.** Продолжая отсчет времени, внести в калориметр исследуемое вещество и отметить резкое изменение температуры из-за протекания изучаемого процесса. Фиксировать температуру через каждые 15 секунд. Принимать за конец главного периода точку, от которой опять начинается равномерное изменение температуры (интервал *BC* на рисунке 1.3).

**Заключительный период.** Регистрировать изменение температуры через каждые 30 секунд в течение 5 минут (интервал *CD* на рисунке 1.3).

Оформить результаты измерений в виде таблицы 1.1.

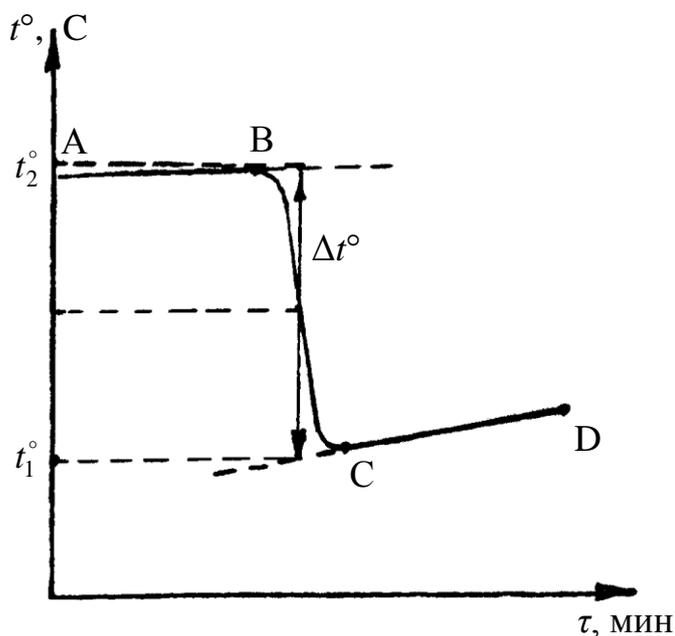


Рисунок 1.3 Графическое определение параметра  $\Delta t^\circ$  для вычисления постоянной калориметра

Таблица 1.1 Результаты калориметрических измерений

Предварительный период		Главный период		Заключительный период	
Время $\tau$ , мин.	Показание термометра	Время $\tau$ , мин.	Показание термометра	Время $\tau$ , мин.	Показание термометра

Построить график зависимости  $t^0=f(\tau)$ . Обычно изменение температуры в интервалах  $AB$  и  $CD$  образует прямые линии с разным углом наклона относительно оси абсцисс. Через точки предварительного и заключительного периодов проводят прямые линии. Из середины главного периода проводят линию, параллельную оси ординат, до пересечения с продолжением прямых предварительного и заключительного периодов (рисунок 1.3). Из точек пересечения опускают перпендикуляры на ось ординат. Отсекаемый на оси ординат отрезок  $(t_2^0 - t_1^0)$  равен  $\Delta t$ .

*Вывод формулы для постоянной калориметра.* В условиях эксперимента соблюдается соотношение:

$$\Delta H_{on} = n \cdot \Delta H_m, \quad (1.3)$$

где  $\Delta H_{on}$  – тепловой эффект, определяемый опытным путем, кал;  
 $n$  – количество молей вещества, участвующего в процессе;  
 $\Delta H_m$  – тепловой эффект процесса с участием 1 моля вещества (молярный тепловой эффект процесса), кал.

Если рассматривается процесс растворения  $KCl$  в воде, то

$$(m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} + K) \cdot \Delta t^0 = n \cdot \Delta H_m, \quad (1.4)$$

где  $m_{H_2O}$  – масса воды, взятой для растворения  $KCl$ , г;  
 $C_{H_2O}$  – удельная теплоемкость воды, ( $C_{H_2O} = 1$  кал/(г·град));  
 $\Delta t^0$  – изменение температуры в калориметре в главном периоде проведения опыта, град.;  
 $K$  – *постоянная калориметра* – это количество теплоты, необходимое для нагревания всего калориметра (без реакционной смеси) на  $1^0$ ;  
 $\Delta H_m$  – молярная теплота растворения  $KCl$  (таблица П.4).

Учитывая  $n = \frac{m_{KCl}}{M_{KCl}}$ , вычисляют постоянную калориметра:

$$K = \frac{m_{KCl} \cdot \Delta H_m}{M_{KCl} \cdot \Delta t^0} - C_{H_2O} \cdot m_{H_2O}, \quad (1.5)$$

где  $m_{KCl}$  – масса навески  $KCl$ , г;  
 $M_{KCl}$  – молярная масса  $KCl$ , г/моль;  
 остальные параметры как в уравнении 1.4.

*Выполнение работы.* 1. Рассчитать необходимые объемы воды и сухой соли KCl для проведения опыта, исходя из следующих данных:

- объем воды должен занимать примерно 2/3 объема стакана (2) (рисунок 1.1);
- навеска соли KCl берется из расчета 1 моль на 200 молей воды.

2. Настроить термометр Бекмана.

3. С помощью цилиндра точно отмерить расчетное количество воды в стакан (2) калориметра. Закрывать калориметр крышкой. В отверстие калориметра осторожно вставить термометр Бекмана и закрепить его так, чтобы шарик термометра был полностью погружен в воду, не задевал мешалку и стенку сосуда.

4. Взвесить пустую пробирку, предназначенную для внесения соли. Затем взвесить ее с расчетным количеством хорошо измельченной соли KCl ( $m_1$ ). Данные записать в тетрадь. Пробирку с KCl закрыть пробкой и вставить в отверстие в крышке калориметра.

5. Включить мешалку и проверить, установился ли равномерный ход температуры. После этого включить секундомер и фиксировать показания термометра для предварительного периода в течение 5 минут.

6. Не останавливая ход секундомера, вынуть пробирку с солью из калориметра и используя сухую воронку осторожно высыпать соль в стакан. Закрывать отверстие пробкой. Продолжать записывать температуру через каждые 15 секунд до тех пор, пока температура не перестанет снижаться (главный период).

7. С переходом к заключительному периоду регистрировать температуру через каждые 30 секунд в течение 5 минут.

8. Еще раз взвесить пустую пробирку ( $m_0$ ) для определения точной массы растворенной навески  $m_{KCl}$ .

Массу навески определить как  $m_{KCl} = m_1 - m_0$ . Все взвешивания выполнить с точностью  $\pm 0,01$  г. Данные записать в тетрадь.

9. Вылить раствор KCl и сполоснуть калориметр.

10. Построить график зависимости  $t^0 = f(\tau)$  и определить по нему значение  $\Delta t^0$ . Вычислить постоянную калориметра  $K$  по формуле (1.5).

### 1.1.2 Работа на учебно-лабораторном комплексе «Химия»

*Приборы и реактивы:*

- 1) модуль «Термостат» с датчиком температуры;
- 2) центральный контроллер;
- 3) пробирка с пробкой;
- 4) магнитная мешалка;
- 5) весы технические (точность  $\pm 0,01$  г);
- 6) воронка;
- 7) сухая соль KCl.

*Выполнение работы.* 1. Изучить структуру меню контроллера (приложение П14).

2. Поместить в калориметр стакан, в который налито 100 мл дистиллированной воды и положена магнитная мешалка. Калориметр закрыть крышкой. Установить датчик температуры в отверстие в крышке калориметра (рисунок 1.4).

3. Взвесить 2 г хлорида калия, количественно перенести соль в сухую пробирку, закрыть пробкой и установить пробирку в крышку калориметра. Оставшиеся два отверстия закрыть пробками.

4. Подсоединить термодатчик к разъему «1» на панели «ТЕМПЕРАТУРА» модуля «Термостат», а сам модуль – с помощью кабеля к контроллеру (рисунок 1.5).

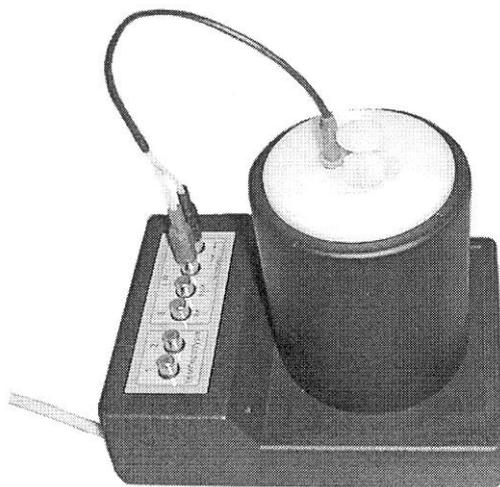


Рисунок 1.4 Модуль «Термостат» УЛК «Химия»

Подключить модуль и контроллер к сети и включить тумблер «СЕТЬ» контроллера. Нажать любую клавишу контроллера для остановки рекламы на дисплее. Высвечивается первый пункт меню «1. Выбор установки».

5. Произвести сброс предыдущих настроек исполнительных устройств, каналов и обнуление всех банков памяти контроллера. Для этого нажать клавишу «↵» и стрелкой «▲» выбрать подпункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти!». Нажать клавишу «↵». Высвечивается меню «1. Выбор установки».



Рисунок 1.5 Внешний вид центрального контроллера УЛК «Химия»

6. Клавишей « $\leftarrow$ » и стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать подпункт «3. Термостат+электрохимия», нажать клавишу « $\leftarrow$ » и клавишу выхода в меню «М».

7. Стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «2. Каналы измерения», нажать клавишу « $\leftarrow$ », стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать подпункт «1. Термодатчик». Нажав клавишу « $\leftarrow$ », выходим в главное меню.

8. Стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «3. Исполнительные устройства», клавишей « $\leftarrow$ » войти в подпункт «1. Магнитная мешалка» и стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и кнопкой « $\blacktriangle$ » установить скорость перемешивания «3».

9. Нажать клавишу «М» для перехода в меню и стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы». Двукратным нажатием клавиши « $\leftarrow$ » перейти в режим записи результатов. Передвигая курсор, установить следующие параметры измерения:

Режим записи: авто

Банк: 0 Ячейка: 000

Интервал: 00:10 стоп

Усреднение: Выкл.

Двукратным нажатием клавиши « $\leftarrow$ » перейти в режим слежения за результатами измерения. Чтобы начинать опыт, нажать клавишу «ПУСК». С данного момента контроллер начинает запись температуры в заданном режиме.

10. Через 5 минут после начала измерений вынуть пробирку и с помощью воронки высыпать соль в стакан калориметра. Освободившееся отверстие закрыть пробкой и продолжить запись результатов в течение 5 минут. Для остановки записи результатов нажать клавишу «СТОП».

11. Нажать клавишу «М», стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать из меню пункт «5. Просмотр данных» и войти в него с помощью клавиши « $\leftarrow$ ». Установить курсор в поле записи номера банка и стрелкой « $\blacktriangledown$ » выбрать значение «0». Стрелкой « $\blacktriangleright$ » перевести курсор в поле номера ячейки и стрелкой « $\blacktriangledown$ » установить значение «000». При этом высвечивается значение температуры в стакане в момент начала измерений. Стрелкой « $\blacktriangle$ » установить значение ячейки «001» – высвечивается значение температуры через 10 секунд после начала измерений. Аналогичным образом выписать все результаты.

12. Построить график зависимости  $t^0 = f(\tau)$  и определить по нему значение  $\Delta t^0$ . Вычислить постоянную калориметра  $K$  по формуле (1.5).

13. Отсоединить датчик температуры, вылить из стакана раствор соли и ополоснуть его дистиллированной водой.

14. Оставить приборы во включенном состоянии для дальнейшего измерения теплового эффекта реакции нейтрализации.

15. При компьютерной обработке результатов, накопленных в контроллере, использовать специальное приложение к данному практикуму.

## Работа 1.2 Определение теплового эффекта реакции нейтрализации

*Цель работы:* научиться определять тепловые эффекты химических реакций.

### 1.2.1 Работа на простом калориметре

*Приборы и реактивы:*

- 1) калориметр;
- 2) термометр Бекмана;
- 3) секундомер;
- 4) мерные цилиндры на 100 мл – 2 шт.;
- 5) набор ареометров;
- 6) растворы: NaOH (0,2 н.); HCl (1 н.).

*Выполнение работы.* 1. Определить необходимые для опыта объемы растворов NaOH и HCl. Для этого:

а) залить 2/3 объема внутреннего стакана калориметра дистиллированной водой, перелить воду в мерный цилиндр и определить ее объем; полученное значение округлить до десятков (например, если измеренный объем воды оказался 86 мл, то объем щелочи для опыта ( $V_{щ}$ ) должен составлять 80 мл или 90 мл);

б) вычислить объем раствора HCl по формуле:

$$V_K = 1,2 \cdot \frac{V_{щ} \cdot C_{щ}}{C_K}, \quad (1.6)$$

где  $V_K$  – объем раствора кислоты, мл;

$C_{щ}$  – концентрация раствора щелочи, моль-экв/л;

$C_K$  – концентрация раствора кислоты, моль-экв/л;

$V_{щ}$  – объем раствора щелочи, мл;

1,2 – коэффициент, учитывающий 20%-ный избыток кислоты по отношению к щелочи для полноты завершения реакции нейтрализации.

2. Измерить с помощью ареометра плотности растворов NaOH и HCl.

3. Отмерить в стакан калориметра с помощью мерного цилиндра необходимый объем раствора NaOH ( $V_{щ}$ ), поместить магнитную мешалку, закрыть крышкой. Установить термометр Бекмана, отверстие в крышке закрыть пробкой, включить мешалку. Дождаться постоянства хода изменения температуры и включить секундомер. Записывать показания термометра через каждые 30 секунд в течение 5 минут (предварительный период).

4. На 6-й минуте вынуть пробку из крышки, с помощью цилиндра и воронки влить при постоянном помешивании кислоту в щелочь, закрыть отверстие пробкой и продолжать вести запись температуры через каждые 15 секунд до прекращения повышения температуры (главный период).

5. Регистрировать температуру с интервалом в 30 секунд в течение 5 минут.

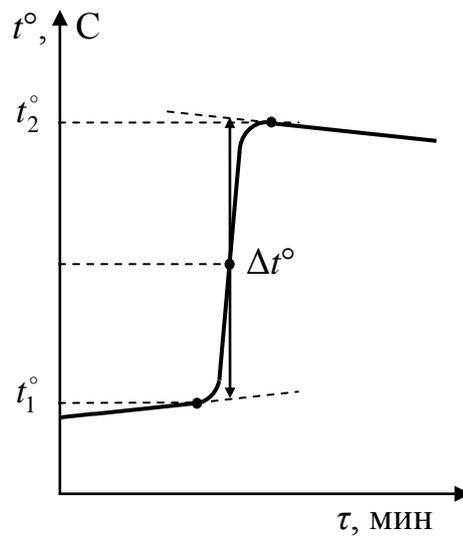


Рисунок 1.6 Графическое определение  $\Delta t^\circ$  для реакции нейтрализации

6. Построить график зависимости температуры от времени  $t^\circ=f(t)$  и определить изменение температуры  $\Delta t^\circ$ , как это показано на рисунке 1.6.

7. Вычислить молярный тепловой эффект реакции нейтрализации  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$  по формуле (1.7):

$$\Delta H_{\text{нейтр.}} = \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot \rho_{\text{щ}} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}} + K) \cdot \Delta t^\circ}{V_{\text{щ}} \cdot C_{\text{щ}}} \cdot 1000, \quad (1.7)$$

где  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$  – молярный тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью, кал/моль;

$K$  – постоянная калориметра, кал/град.;

$\rho_{\text{щ}}$  и  $\rho_{\text{к}}$  – плотности растворов NaOH и HCl, г/мл (таблица П.5 и П.6);

$c_{\text{H}_2\text{O}}$  – теплоемкость воды (1 кал/(г·град));

$V_{\text{щ}}$  и  $V_{\text{к}}$  – объемы растворов кислоты и щелочи, взятые для опыта, мл;

$\Delta t^\circ$  – повышение температуры системы, град.;

1000 – коэффициент перевода значения объема раствора щелочи в знаменателе в литры, мл/л.

При вычислениях необходимо иметь в виду:

1) с целью упрощения расчетов в формуле (1.7) сделано допущение, что удельные теплоемкости растворов щелочи и кислоты равны удельной теплоемкости воды;

2) расчет ведется по количеству NaOH ( $n_{\text{щ}}=V_{\text{щ}} \cdot C_{\text{щ}}$ ), так как кислота взята в избытке;

3) знак вычисленного значения  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$  изменить на минус, так как нагревание системы происходит за счет экзотермической реакции нейтрализации.

8. Выразить полученное значение  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$  в единицах Дж/моль путем умножения на коэффициент 4,184. Рассчитать  $\Delta H_{\text{нейтр.}}^T$ , используя данные таблицы П.8. Вычислить % отклонения экспериментального значения  $\Delta H_{\text{нейтр.}}$  от теоретического:

$$\% \text{ откл.} = \frac{\Delta H_{\text{нейтр.}}^T - \Delta H_{\text{нейтр.}}}{\Delta H_{\text{нейтр.}}^T} \cdot 100 \%. \quad (1.8)$$

### 1.2.2 Работа на учебно-лабораторном комплексе «Химия»

*Приборы и реактивы:*

- 1) модуль «Термостат» с датчиком температуры;
- 2) центральный контроллер;
- 3) пробирка с пробкой;
- 4) магнитная мешалка;
- 5) пипетка с делениями на 5 мл;
- 6) мерный цилиндр на 100 мл;
- 7) растворы: NaOH (0.15 М); HCl (3М).

*Выполнение работы.* 1. Изучить структуру меню контроллера (приложение П.14).

2. Налить в стакан 100 мл 0,15 М раствора NaOH, установить его в калориметр (рисунок 1.4) и закрыть крышкой. Вставить датчик температуры в отверстие крышки и подсоединить его к разъему «1» на панели «ТЕМПЕРАТУРА».

3. Налить в пробирку с помощью пипетки 6 мл 3 М раствора HCl, закрыть пробкой и поместить в отверстие крышки. Остальные отверстия крышки калориметра закрыть пробками.

4. Нажать клавишу «М» контроллера (рисунок 1.5) и выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы». Войти в режим мониторинга текущей работы, при котором на дисплее высвечивается значение температуры в калориметре. Подождать до установления температуры и нажать клавишу «Пуск». При этом автоматически открывается банк № 1 и начинается регистрация температуры контроллером через каждые 10 секунд.

5. Через 5 минут после начала измерений вынуть пробирку и с помощью воронки налить раствор кислоты в стакан калориметра. Освободившееся отверстие закрыть пробкой и продолжить запись результатов в течение 5 минут. Для остановки записи результатов нажать клавишу «СТОП».

6. Нажать клавишу «М», стрелкой «▲» выбрать из меню пункт «5. Просмотр данных» и войти в него с помощью клавиши «↵». Установить курсор в поле записи номера банка и стрелкой «▲» выбрать значение «1». Стрелкой «▶» перевести курсор в поле номера ячейки и стрелкой «▼» установить значение «000». При этом высвечивается значение температуры в стакане в момент начала измерений. Стрелкой «▲» установить значение ячейки «001» – высвечивается

значение температуры через 10 секунд после начала измерений. Аналогичным образом выписать все результаты.

7. Отсоединить датчик температуры, вылить из стакана реакционную смесь и ополоснуть его дистиллированной водой. Выключить контроллер и отсоединить от сети оба прибора.

8. Рассчитать тепловой эффект реакции нейтрализации (см. работу 1.2.1, пункты 7,8).

9. При компьютерной обработке результатов, накопленных в контроллере, использовать специальное приложение к данному практикуму.

### **Вопросы для контроля**

1. Дайте определения основным понятиям химической термодинамики: энергия, система, фаза, параметры системы, процесс.

2. Формулировка первого начала термодинамики и его математическое выражение. Энтальпия.

3. Закон Гесса. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ.

4. Виды теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры.

5. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгоффа.

6. Методика определения постоянной калориметра. Графическое определение  $\Delta t$ .

7. Методика определения теплового эффекта реакции нейтрализации на простом калориметре.

8. Методика настройки контроллера для термохимических измерений.

9. Методики проведения опытов при определении постоянной калориметра и при определении теплового эффекта реакции нейтрализации.

**Литература:** 1, стр. 59-81; 3, стр. 50-74; 79-93; 4, стр. 47-79; 6, стр. 36-60; 7, стр. 12-17.

## 2 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических процессов, а также зависимость их от различных факторов – природы и концентрации веществ, давления, температуры, катализаторов.

*Скорость реакции* – изменение концентрации одного из исходных реагентов или одного из продуктов реакции в единицу времени.

Зависимость скорости реакции от концентрации устанавливает *закон действующих масс*: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту соответствующего вещества в уравнении реакции.

Для реакции  $mA+nB \rightarrow qD$  этот закон можно записать математически в виде кинетического уравнения реакции, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагентов:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (2.1)$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – концентрации веществ А и В соответственно;

$m$  – порядок реакции по веществу А;

$n$  – порядок реакции по веществу В;

$k$  – константа скорости реакции;

$(m+n)$  – общий порядок реакции.

Влияние температуры на скорость химической реакции описывается уравнениями 2.2 и 2.3.

*Правило Вант-Гоффа*: при повышении температуры на  $10^\circ$  скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (2.2)$$

где  $v_1, v_2$  – скорости реакций при температурах  $t_1^\circ$  и  $t_2^\circ$ ;

$\gamma$  – температурный коэффициент реакции (*коэффициент Вант-Гоффа*).

Вторая зависимость – *уравнение Аррениуса*:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2.3)$$

где  $k$  – константа скорости реакции при температуре  $T$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$A$  – *предэкспоненциальный множитель* – максимально возможная константа скорости данной реакции;

$\Delta E$  – *энергия активации реакции* – это та дополнительная энергия, которую необходимо сообщить реакционной системе, чтобы все исходные реагенты превратились в продукты реакции (Дж/моль).

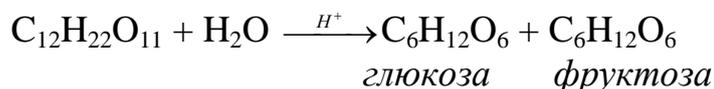
## Работа 2.1 Изучение влияния температуры на скорость каталитического гидролиза сахарозы

*Цель работы:* научиться проводить кинетический эксперимент; определить константу скорости и энергию активации реакции гидролиза сахарозы.

*Приборы и реактивы:*

- 1) поляриметр СМ-3 (СМ-2, П-161);
- 2) термостат;
- 3) пипетка на 10 мл;
- 4) конические колбы на 100 мл с пробками – 2 шт.;
- 5) мерный цилиндр на 50 мл;
- 6) растворы: сахарозы (20%); HCl (1 н.).

Скорость гидролиза сахарозы в нейтральной среде очень мала. Присутствие ионов водорода как катализатора ускоряет реакцию и делает ее доступной для наблюдения



Реакция идет до конца и относится к бимолекулярным реакциям; скорость ее описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]. \quad (2.4)$$

В изучаемых растворах  $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] \ll [\text{H}_2\text{O}]$ . Поэтому в процессе реакции концентрация воды практически остается постоянной. Тогда последнее уравнение принимает следующий вид:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{эксн.}} \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}], \quad (2.5)$$

где  $k_{\text{эксн.}} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]$  – экспериментально определяемая константа скорости реакции.

Таким образом, изучаемая реакция является псевдомономолекулярной и описывается кинетическим уравнением первого порядка, константа скорости которой определяется соотношением:

$$k_{\text{эксн.}} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]_0}{[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]_t}, \quad (2.6)$$

где  $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]_0$  – начальная концентрация сахарозы;  
 $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]_t$  – концентрация сахарозы в момент времени  $t$ .

Для определения соотношения этих концентраций пользуются различием в оптической активности компонентов реакционной системы. Параметр, характеризующий оптическую активность вещества, называется *удельным вращением*  $[\alpha]$ . Удельное вращение – это вращение плоскости поляризованного света раствором вещества с концентрацией 1 г/мл при толщине слоя 10 см (для сахарозы  $[\alpha]=+66,55^0$ , глюкозы –  $[\alpha]=+52,56^0$ , фруктозы –  $[\alpha]=-91,9^0$ ).

При изучении гидролиза сахарозы в присутствии кислоты в начальный момент угол вращения реакционной смеси  $\alpha_0$  пропорционален только  $[\alpha]$  сахарозы и имеет знак плюс. Угол вращения по ходу реакции  $\alpha_t$  постепенно уменьшается, так как  $\alpha_t$  определяется суммой углов вращения трех веществ – сахарозы и образующихся по ходу реакции фруктозы и глюкозы. После полного завершения реакции угол вращения реакционной смеси определяется только суммой углов вращения глюкозы и фруктозы, поскольку при этом происходит полное превращение сахарозы. Так как в реакционной смеси содержится одинаковое количество глюкозы и фруктозы, то угол вращения смеси определяется суммой их углов вращения и  $\alpha_\infty$  имеет знак минус.

Полное изменение угла вращения реакционной смеси от начала до конца реакции равно  $(\alpha_0 - \alpha_\infty)$  и пропорционально начальной концентрации сахарозы  $[C_{12}H_{22}O_{11}]_0$ , а величина  $(\alpha_t - \alpha_\infty)$  пропорциональна концентрации сахарозы в момент времени  $t - [C_{12}H_{22}O_{11}]_t$ . Учитывая эти соотношения, получаем:

$$k_{\text{эксн}} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}, \quad (2.7)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $\text{с}^{-1}$ ;

$\alpha_0$  – угол вращения реакционной смеси до начала реакции;

$\alpha_t$  – угол вращения реакционной смеси к моменту времени  $t$ ;

$\alpha_\infty$  – угол вращения после полного завершения реакции;

Угол вращения плоскости поляризации света определяется с помощью поляриметра.

*Устройство поляриметра* СМ-3. Прибор представляет собой систему, состоящую из двух призм Николя (4 и 12), между которыми помещается кювета (8...11) с исследуемым раствором оптически активного вещества (рисунок 2.1).

Неподвижная призма (4) является поляризатором. Луч света после прохождения через него становится плоскополяризованным. Вращающаяся призма (12) является анализатором. Интенсивность поляризованного света на выходе из анализатора (12) зависит от взаимной ориентации поляризатора и анализатора. Если их плоскости поляризации повернуты на  $90^0$  друг к другу и кювета (8...11) пустая или содержит оптически неактивное вещество, то поляризованный свет полностью гасится анализатором.

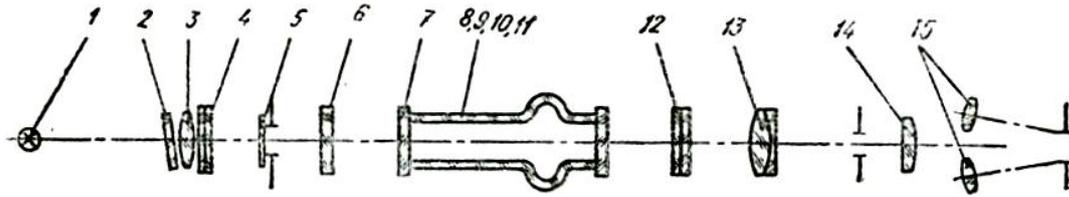


Рисунок 2.1 Устройство поляриметра СМ-3: 1 – лампа; 2 – светофильтр; 3 – конденсор; 4 – поляризатор; 5 – хроматическая фазовая пластинка, 6 – защитное стекло; 7 – два покровных стекла; 8...11 – трубка с элементами; 12 – анализатор; 13 – объектив; 14 – окуляр; 15 – две линзы

При этом в окуляре (14) наблюдается равномерно затемненное поле (рисунок 2б) и нуль нониуса (правая шкала на рисунке 2.3) находится на нулевом положении шкалы лимба (левая шкала на рисунок 2.3). Незначительное вращение анализатора вправо или влево вызывает резкое изменение освещенности отдельных участков поля в окуляре (рисунки 2.2а и 2.2в).

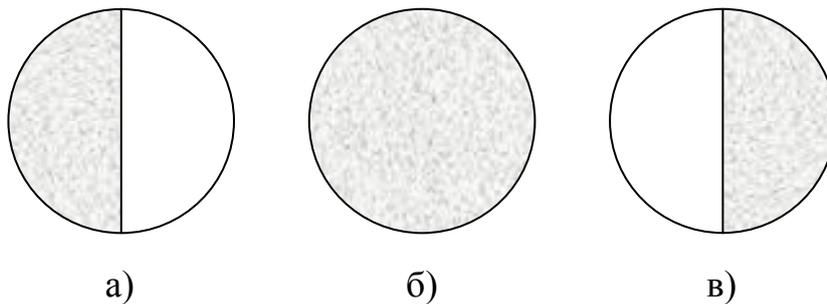


Рисунок 2.2 Вид освещенности поля в окуляре поляриметра

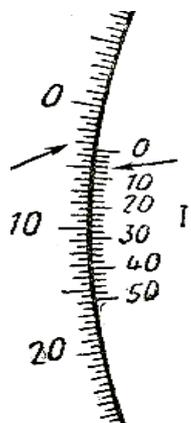


Рисунок 2.3 Пример относительного положения шкалы лимба (слева) и шкалы нониуса (справа) поляриметра СМ-3

Если в кювету поместить раствор оптически активного вещества, то плоскость поляризации вышедшего из него света окажется повернутой на определенный угол либо по направлению вращения часовой стрелки («вправо» или «+»), либо против направления вращения ее («влево» или «-»). Поэтому анализатор необходимо поворачивать на такой же угол вправо или влево для достижения полного гашения света, добиваясь однородной освещенности поля в окуляре (рисунок 2б). Угол вращения раствора определяется в условии полного гашения по взаимному расположению шкал нониуса и лимба. Цена деления шкалы лимба  $0,5^{\circ}$ , нониуса  $0,02^{\circ}$ , то есть вся шкала нониуса соответствует  $0,5^{\circ}$ .

Примеры определения угла вращения на поляриметре СМ-3.

*Пример 1.* Нуль нониуса находится между  $3,5^{\circ}$  и  $4,0^{\circ}$ ; у нониуса третье деление совпадает с делением лимба – значение «0,06» (рисунок 2.3).

$$\alpha = 3,5 + 0,06 = +3,56^{\circ}.$$

*Пример 2.* Нуль нониуса находится между  $357^{\circ}$  и  $357,5^{\circ}$ ; у нониуса только деление «24» совпадает с одним из делений лимба.

$$\alpha = (357 + 0,24) - 360 = -2,76^{\circ}.$$

*Выполнение работы:* 1. Поместить в одну колбу 50 мл 20%-ного раствора сахарозы, а в другую – 50 мл 1 н. раствора HCl и термостатировать их при температуре  $30^{\circ}\text{C}$  в течение 10 минут.

2. Вылить весь раствор HCl в колбу с раствором сахарозы и запустить секундомер. Оставить колбу с реакционной смесью в термостатированном состоянии.

3. Отобрать пипеткой часть реакционной смеси через 5 минут после смешения и заполнить им чистую поляризационную трубку до краев таким образом, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск. Осторожно надвигать сбоку круглое стекло, закрыть им отверстие трубки и навинтить штуцер, прижимающий стекло к торцу трубки. В трубке не должно быть пузырьков воздуха. Промыть трубку под струей водопроводной воды и насухо протереть сухой тряпкой, перевернуть и проверить, не протекает ли трубка. Особенно тщательно протереть стекла, закрывающие оба конца трубки, и проверить их прозрачность. Установить трубку с раствором в разрез колонки поляриметра и определить угол вращения реакционной смеси.

4. Вынуть трубку из разреза колонки поляриметра. Отвинтить один штуцер трубки, убрать стекло и вылить использованную пробу.

5. Произвести аналогичные измерения через 15, 25, 35, 50 минут от начала опыта. Перед каждым измерением поляриметрическую трубку сполоснуть 2 раза 3-5 мл анализируемого раствора.

6. После отбора последней пробы (через 50 минут) колбу с остатком реакционной смеси оставить в водяной бане с температурой  $60^{\circ}\text{C}$  для последующего определения  $\alpha_{\infty}$ .

7. Повторить опыт при температуре 40<sup>0</sup>С, определяя углы вращения реакционной смеси через те же промежутки времени.

8. Вынуть колбу с реакционной смесью из водяной бани с температурой 60<sup>0</sup>, охладить до комнатной температуры и определить угол вращения ( $\alpha_{\infty}$ ).

9. По окончании измерений все детали поляриметрической трубки тщательно промыть водопроводной водой, сполоснуть дистиллированной водой и просушить фильтровальной бумагой. При попадании реакционной смеси на разрез поляриметра его необходимо тщательно протереть мокрой тряпкой и просушить фильтровальной бумагой.

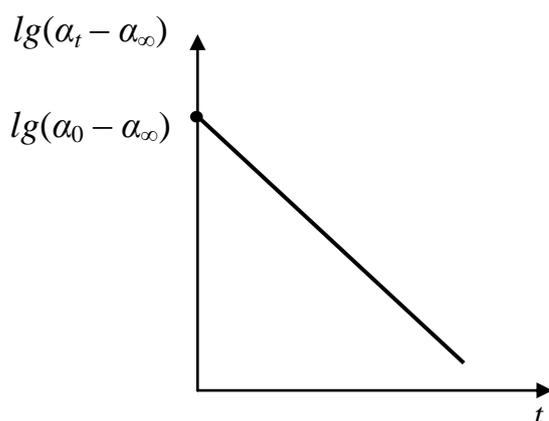


Рисунок 2.4 Определение начального угла вращения  $\alpha_0$  реакционной смеси графическим методом

*Обработка результатов.* 1. Определить графическим путем начальный угол вращения  $\alpha_0$ . Для этого построить график в координатах  $\lg(\alpha_t - \alpha_{\infty}) = f(t)$  и на пересечении прямой с осью ординат определить значение  $\lg(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$ , из которого вычислить значение  $\alpha_0$ . Необходимо иметь в виду, что значения  $\lg(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$  для первого и второго опытов должны быть одинаковы.

2. Вычислить по уравнению 2.7 экспериментальные значения константы скорости реакции для каждого интервала времени и найти средние значения  $k_{30}$  (для 30<sup>0</sup>С) и  $k_{40}$  (для 40<sup>0</sup>С).

3. Заполнить таблицу 2.1 экспериментальными и расчетными данными сначала для температуры 30<sup>0</sup>С, затем для 40<sup>0</sup>С. Рассчитать погрешности определения констант.

4. Вычислить энергию активации реакции  $\Delta E$  по формуле:

$$\Delta E = \frac{R \cdot \ln \frac{k_{40}}{k_{30}}}{\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{313}\right)}, \quad (2.8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Таблица 2.1 Экспериментальные и расчетные данные для определения константы скорости реакции гидролиза сахарозы при 30<sup>0</sup>С и 40<sup>0</sup>С

№	Время реакции, мин.	Угол вращения, $\alpha_t$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	Константа скорости $k$ , мин <sup>-1</sup>	Среднее значение $k$ , мин <sup>-1</sup>

## Работа 2.2 Изучение влияния катализатора на скорость гидролиза сахарозы

*Цель работы:* определить порядок реакции гидролиза сахарозы по катализатору.

*Приборы и реактивы:*

- 1) поляриметр СМ–3 (СМ-2, П-161) ;
- 2) термометр (0...50<sup>0</sup>С);
- 3) пипетка на 10 мл;
- 4) коническая колба на 100 мл;
- 5) мерный цилиндр на 50 мл;
- 6) растворы: сахарозы (20%), НСl (1 н., 2 н. и 3 н.).

*Выполнение работы.* 1. Измерить температуру одного из растворов и принять ее в качестве температуры опыта.

2. Поместить в колбу 50 мл раствора сахарозы и 50 мл 1 н. раствора НСl. В момент смешения запустить секундомер.

3. Заполнить кювету поляриметра реакционной смесью, закрыть ее и тщательно промыть под струей водопроводной воды, вытереть насухо и поместить в разрез колонки поляриметра. Отметить время определения угла вращения.

4. Определить угол вращения реакционной смеси через 15, 25, 35 и 50 минут от начала реакции.

5. Поместить колбу с остатком реакционной смеси в водяную баню с температурой 60-70<sup>0</sup>С на 30 минут для достижения полного гидролиза сахарозы. Охладить содержимое колбы до комнатной температуры и определить угол вращения  $\alpha_\infty$ .

6. Повторить опыт с 2 н. и 3 н. раствором НСl.

*Обработка результатов:* 1. Построить график зависимости  $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$  для обоих опытов на одном и том же графике. Обе прямые должны иметь общую точку при  $t=0$ , по значению которой вычислить  $\alpha_0$  – начальный угол вращения (рисунок 2.4).

2. Вычислить константы скорости реакции для каждого момента времени по уравнению 2.7 и занести данные в таблицу 2.1.

3. Определить порядок реакции гидролиза сахарозы по катализатору по формуле 2.9:

$$n = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{\ln \frac{C_2}{C_1}}, \quad (2.9)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – усредненные константы скорости 1-го и 2-го опыта;  
 $C_1$  и  $C_2$  – концентрации HCl в реакционной системе 1-го и 2-го опыта.

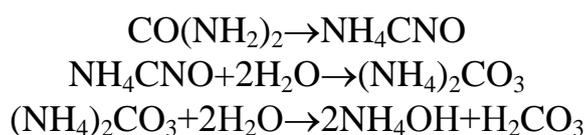
### **Работа 2.3 Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом электропроводности**

*Цель работы:* определить величину константы скорости и энергию активации разложения мочевины в водном растворе.

*Приборы и реактивы:*

- 1) модуль “Электрохимия”;
- 2) модуль “Термостат”;
- 3) центральный контроллер;
- 4) комплект электродов для измерения электропроводности;
- 5) стакан на 150 мл;
- 6) мешалка;
- 7) датчик температуры;
- 8) мочевина.

Кинетика реакции разложения мочевины в водных растворах изучается методом электропроводности. В водных растворах мочевина изомеризуется в цианат аммония, который в результате гидратации превращается в карбонат аммония и далее – в аммиак и уголекислоту:



В ходе реакции водный раствор органического вещества  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  с ковалентными связями превращается в раствор соли  $\text{NH}_4\text{CNO}$ , диссоциирующей на ионы. Поэтому электропроводность его со временем растет. Приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта.

Реакция разложения мочевины в водных растворах является реакцией первого порядка, поэтому расчет константы скорости реакции ведется по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}, \quad (2.10)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация мочевины,  
 $C_t$  – концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени  $t$ .

Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально количеству образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины.

Тогда  $C_0 = \text{const}(L_\infty - L_0)$  и  $C_t = \text{const}(L_\infty - L_0) - \text{const}(L_t - L_0)$ , где  $L_0$  – электропроводность раствора в момент начала реакции,  $L_t$  – электропроводность в данный момент времени  $t$ ,  $L_\infty$  – электропроводность, соответствующая последнему измерению, когда процесс разложения мочевины полностью закончен.

Таким образом, расчеты можно проводить по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(L_\infty - L_0)}{(L_\infty - L_t)}. \quad (2.11)$$

Величину  $L_0$  непосредственно экспериментально определить не удастся, т.к. от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому величину  $L_0$  находят экстраполяцией, для чего строят график в координатах  $\ln(L_\infty - L_t)$  и затем вычисляют  $L_0$ .

Вычислив константу скорости реакции для каждого момента времени, определяют ее среднее значение и сравнивают с величиной  $k$ , полученной графическим путем по тангенсу угла наклона прямой на графике  $\ln(L_\infty - L_t) = f(t)$ .

По двум константам скорости, определенным при двух температурах, рассчитывают величину энергии активации реакции:

$$\Delta E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \quad (2.12)$$

*Выполнение работы.* 1. Изучить структуру меню контроллера (приложение П.14).

2. Налить в термостат (рисунок 1.4) примерно 100 мл дистиллированной воды и установить в него стаканчик со 100 мл дистиллированной воды. Уровень воды в термостате должен быть выше уровня рабочего раствора в стаканчике. Положить в стаканчик магнитную мешалку, закрыть термостат крышкой, установить в ее отверстия термодатчик и электроды для измерения электропроводности. Установить электроды так, чтобы они были ниже уровня раствора примерно на 1 см.

3. Подсоединить термодатчик к разъему «1» на панели «ТЕМПЕРАТУРА», электроды – к разъемам «I, R», модуль «Термостат» – с помощью кабеля к контроллеру (рисунок 1.5). Подключить модуль и контроллер к сети и включить тумблер «СЕТЬ» контроллера. Нажать любую клавишу контроллера для остановки рекламы на дисплее. Высвечивается первый пункт меню «1. Выбор установки».

4. Произвести сброс предыдущих настроек исполнительных устройств, каналов и обнуление всех банков памяти контроллера. Для этого нажать клавишу «↵» и стрелкой «▲» выбрать подпункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти!». Нажать клавишу «↵». Высвечивается меню «1. Выбор установки».

5. Выбрать лабораторную установку. Для этого нажать клавишу « $\leftarrow$ » и с помощью стрелки « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «3. Термостат+электрохимия», нажать клавишу « $\leftarrow$ ».

6. Вернуться в главное меню, нажав клавишу «M». С помощью стрелки « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «2. Каналы измерения» и нажать клавишу « $\leftarrow$ ». На экране прибора высвечивается состояние 1-ого канала «0. Канал отключен». Нажав клавишу « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и с помощью стрелки « $\blacktriangle$ » выбрать тип датчика «1. Термодатчик».

7. С помощью стрелки « $\blacktriangleright$ » перейти на первую строку, стрелкой « $\blacktriangle$ » перейти на 5-й канал измерения, стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать тип датчика канала «6.Проводимость». Нажав клавишу « $\leftarrow$ », перейти в режим меню.

8. Выбрать с помощью стрелки « $\blacktriangle$ » пункт меню «3. Исполнительные устройства» и нажать клавишу « $\leftarrow$ ». Стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать подпункт «2. Термостат». Нажать на кнопку « $\blacktriangleright$ » два раза и стрелкой « $\blacktriangle$ » установить температуру  $60^{\circ}\text{C}$ . С помощью стрелок « $\blacktriangleleft$ » и « $\blacktriangle$ » включить нагрев термостата. Стрелкой « $\blacktriangleleft$ » перейти на первую строку и стрелкой « $\blacktriangledown$ » выбрать подпункт «1. Магнитная мешалка». Стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и клавишей « $\blacktriangle$ » установить скорость «3». Клавишей « $\blacktriangleright$ » перейти на первую строчку и стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать подпункт «7. Источник переменного напряжения». Стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строчку и клавишей « $\blacktriangle$ » включить источник переменного напряжения. При этом на электроды подается переменное напряжение.

9. Выйти в меню с помощью клавиши «M» и стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы». Двукратным нажатием клавиши « $\leftarrow$ » войти в режим записи данных и установить следующий режим:

Режим записи: авто

Банк: 0 Ячейка: 000

Интервал: 03:00 стоп

Усреднение: Выкл.

Двукратным нажатием клавиши « $\leftarrow$ » войти в режим измерения температуры и электропроводности.

10. После достижения температуры  $60^{\circ}\text{C}$  с помощью воронки через отверстие на крышке внести навеску мочевины (1г) в стаканчик. Через 1 минуту после начала растворения выключить перемешивание. Для этого с помощью клавиши «M» перейти в главное меню. Клавишей « $\blacktriangledown$ » выбрать пункт «3. Исполнительные устройства», нажать « $\leftarrow$ », стрелкой « $\blacktriangledown$ » перейти в пункт «1. Магнитная мешалка». Стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти в поле значения скорости и клавишей « $\blacktriangledown$ » выключить мешалку.

11. Нажать клавишу «M» и выйти в меню. Стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы». Нажать « $\leftarrow$ » и войти в подпункт режима просмотра текущих данных. Нажать клавишу «ПУСК», после чего контроллер начинает в заданном режиме фиксировать результаты измерений. Через 30 минут нажать кнопку «СТОП» – контроллер прекращает фиксирование результатов измерений.

12. Убрать термодатчик и электроды из модуля «Термостат», открыть крышку и содержимое стаканчика (реакционная смесь) перенести в коническую колбу с пробкой, термостат закрыть крышкой. Установить колбу в водяную баню с температурой 95<sup>0</sup>С и выдержать в течение 1 часа. После чего охладить до 60<sup>0</sup>С и определить электропроводность  $L_{\infty}$ . Для этого реакционную смесь перенести обратно в стаканчик, установить его в термостат, подключить термодатчик и электроды. Довести температуру раствора до 60<sup>0</sup>С. Нажать клавишу «ПУСК» и выписать значение электропроводности. Нажать клавишу «СТОП».

13. Нажать клавишу «М» и выйти в меню. Стрелкой «▲» выбрать пункт «5. Просмотр данных». Клавишей «↵» войти в режим просмотра данных. На дисплее отображается панель просмотра результатов измерения, записанных в банке памяти. Установить курсор в поле ввода номера банка и с помощью стрелки «▼» выбрать номер банка «0». Стрелкой «▶» перейти в поле ввода номера ячейки и с помощью клавиши «▼» установить «000». В данной ячейке записаны температура и электропроводность раствора мочевины в момент начала измерений. Выписать значение электропроводности в таблицу 2.2.

Клавишей «▲» выбрать ячейку с номером «001». В данной ячейке записаны результаты через 3 минуты после начала измерения. С помощью клавиши «▲» выписать все остальные результаты измерения в таблицу 2.2.

14. Аналогичным образом можно изучить кинетику реакции разложения мочевины при температуре 70<sup>0</sup>С.

Таблица 2.2 Экспериментальные и расчетные данные для определения константы скорости реакции разложения мочевины при 60<sup>0</sup>С

<i>№ ячейки</i>	<i>Время t, мин</i>	<i>L<sub>t</sub>, мСм</i>	<i>L<sub>∞</sub> - L<sub>t</sub>, мСм</i>	<i>ln(L<sub>∞</sub> - L<sub>t</sub>)</i>	<i>k, мин<sup>-1</sup></i>

15. Выключить контроллер, убрать термодатчик и электроды из модуля «Термостат». Вылить реакционную смесь и воду из термостата. Отключить контроллер и модуль от сети.

*Обработка результатов.* 1. Определить графическим путем начальное значение удельной электропроводности. Для этого построить график зависимости  $\ln(L_{\infty} - L_t) = f(t)$  и на пересечении прямой с осью ординат определить значение  $\ln(L_{\infty} - L_0)$ . Тангенс угла наклона прямой дает константу скорости реакции  $k$ .

2. Для вычисления константы скорости необходимо воспользоваться преобразованной формулой 2.11:

$$k = \frac{1}{t} \cdot [\ln(L_{\infty} - L_0) - \ln(L_{\infty} - L_t)]. \quad (2.13)$$

Вычислить среднее значение константы скорости и сравнить ее с константой скорости, определенной графическим методом.

3. При компьютерной обработке результатов, накопленных в контроллере, использовать специальное приложение к данному практикуму.

## Вопросы для контроля

1. Основные понятия химической кинетики: скорость, молекулярность, порядок реакции, константа скорости реакции. Закон действующих масс.
2. Дифференциальные методы определения порядка реакции и константы скорости реакции.
3. Интегральные методы определения порядка реакции и константы скорости реакции.
4. Реакции первого и второго порядка: кинетические уравнения, интегральные уравнения, период полупревращения.
5. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса. Физический смысл энергии активации и предэкспоненциального множителя. Энергетические диаграммы реакций.
6. Порядок заполнения кюветы рабочим раствором. Методика изучения кинетики инверсии сахарозы.
7. Методика обработки результатов изучения кинетики инверсии сахарозы.
8. Сущность метода изучения кинетики разложения мочевины.
9. Методика изучения кинетики реакции разложения мочевины.
10. Методика обработки результатов изучения кинетики реакции разложения мочевины.

**Литература:** 1, стр. 284-316; 3, стр. 111-118, 125-134, 139-151; 4, стр. 139-147, 152-170; 6, стр. 61-76, 80-94; 7, стр. 23-30.

### 3 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Изучение многокомпонентных систем, способных образовывать несколько фаз, проводится при помощи *физико-химического анализа*. В его основе лежит изучение зависимости между физическими свойствами равновесной системы и ее составом.

*Фаза (Ф)* – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех своих точках.

Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены и могут существовать самостоятельно, называются *составляющими* веществами системы.

Составляющие вещества, наименьшее число которых необходимо для однозначного выражения состава каждой фазы при любых условиях существования системы, называются *компонентами (К)*.

Фазовое равновесие описывается *правилом фаз Гиббса*: в равновесной термодинамической системе, на которую оказывает влияние только давление и температура, число термодинамических степеней свободы (*С*) системы определяется по формуле:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (3.1)$$

Число степеней свободы системы – это количество независимых параметров (давление, температура), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

**Системы с ограниченной растворимостью в жидкой фазе.** Растворимость жидкости в другой жидкости зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, присутствия в растворе посторонних веществ и других факторов. Для изображения зависимости взаимной растворимости жидкостей от температуры при постоянном давлении строят диаграммы состояния в координатах температура – состав (*диаграммы растворимости*).

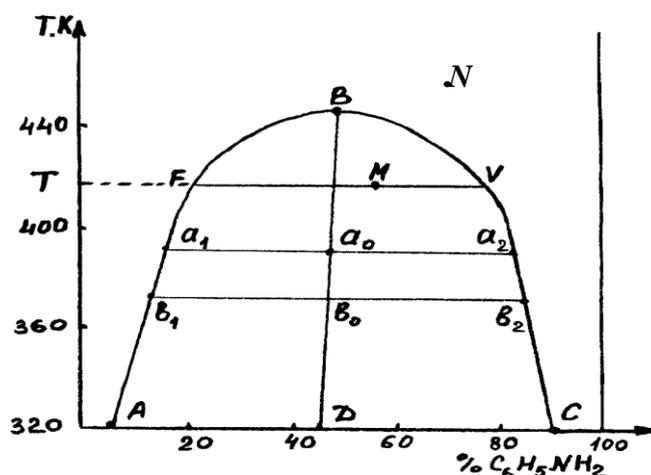


Рисунок 3.1 Диаграмма состояния системы анилин-вода

На рисунке 3.1 приведена диаграмма состояния системы анилин-вода, компоненты которой обладают ограниченной взаимной растворимостью. На этой диаграмме кривая ABC называется кривой расслоения. Она делит диаграмму на две области: гомогенную, лежащую над кривой расслоения, и гетерогенную, лежащую под кривой расслоения. Фигуративные точки внутри гомогенной области, например точка N, изображают состояние однофазной бивариантной системы ( $C=2-1+1=2$ ). Фигуративные точки внутри гетерогенной области, например точка M, изображают состояние двухфазной моновариантной системы ( $C=2-2+1=1$ ). Кривая AB показывает зависимость состава водного слоя от температуры, а кривая BC – зависимость состава анилинового слоя от температуры. *Конноды*  $a_1a_2$  и  $b_1b_2$  соединяют фигуративные точки равновесных (сопряженных) фаз. Характерной особенностью расслаивающихся систем является то, что при данной температуре с изменением состава всей системы составы отдельных равновесных фаз остаются неизменными, а изменяется только их количественное соотношение. Соотношение масс отдельных фаз определяется *правилом рычага*:

$$\frac{\text{масса раствора "анилин в воде"}}{\text{масса раствора "вода в анилине"}} = \frac{MV}{MF}$$

С ростом температуры увеличивается взаимная растворимость анилина в воде и воды в анилине. Когда оба слоя становятся одинаковыми по составу, кривые сливаются в точке В (при 440,6 К). Температура, выше которой обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, называется *верхней критической температурой растворимости*. При критической температуре растворения оба жидких раствора по составу тождественны, и система, изображенная на диаграмме точкой В, при  $p=\text{const}$  является инвариантной ( $C=2-2=0$ ). Положение критической точки на диаграмме определяется по *правилу Алексеева*: середины нод, расположенные между точками, изображающими составы равновесных жидких фаз при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки (прямая BD на рисунке 3.1).

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через минимум, то наблюдаемая температура  $T$ , ниже которой жидкости неограниченно смешиваются, называется *нижней критической температурой растворимости*. Такая фазовая диаграмма наблюдается для системы вода – триэтиламин.

Имеются также системы, обладающие верхней и нижней критическими температурами растворимости. К ним относится, например, система вода – никотин, где ограниченная растворимость наблюдается только в интервале температур от 333 К до 481 К.

Существование верхней и нижней критических температур растворимости объясняется при помощи *принципа подвижного равновесия Ле Шателье – Брауна*: если при взаимном растворении двух жидкостей происходит поглощение теплоты ( $\Delta H > 0$ ), то с повышением температуры растворимость увеличивается и существует верхняя критическая температура растворимости. Если, наоборот,

растворение сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ), то это приводит к появлению нижней критической температуры растворимости. Если при изменении температуры теплота растворения меняет знак, то это приводит к появлению верхней и нижней критических температур растворимости.

**Двухкомпонентные системы, неограниченно растворимые в жидком состоянии и практически нерастворимые в твердом состоянии.** Состояние таких систем изображается с помощью диаграммы плавкости, в которой по оси ординат отложена температура плавления смеси, а по оси абсцисс – состав бинарной системы. Диаграмма строится методом *термического анализа*. Методика построения фазовой диаграммы методом термического анализа приведена на рисунке 3.2.

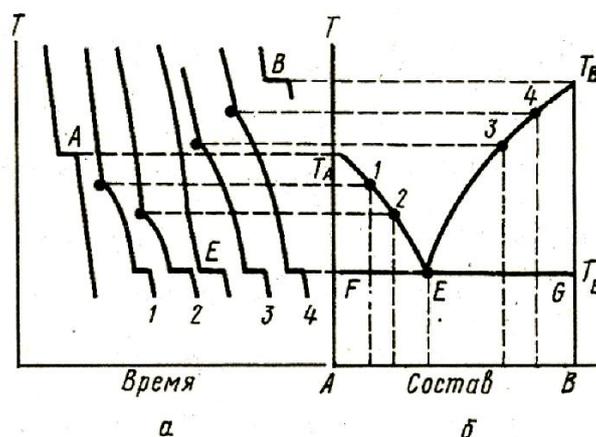


Рисунок 3.2 Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы по кривым охлаждения: *а* – кривые охлаждения смесей различного состава; *б* – фазовая диаграмма

Значения точек, линий и площадей фазовой диаграммы:

1) точки:

-  $T_A$  и  $T_B$  – температуры плавления чистых компонентов *A* и *B*;

-  $E$  – *эвтектическая точка* – показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами вещества *A* или вещества *B*;

-  $T_E$  – *эвтектическая температура*;

2) линии:

-  $T_AE$  и  $T_BE$  – *линия ликвидуса* – составы расплавов, которые при соответствующей температуре находятся в равновесии с кристаллами вещества *A* или вещества *B*;

-  $FE$  – *линия солидуса (эвтектическая прямая)* – показывает состав системы, состоящей из расплава, состав которого определяется точкой  $E$ , и кристаллами вещества *A* или вещества *B*;

3) площади:

- выше линии  $T_AET_B$  – одна фаза – расплав;

-  $T_AEF$  – расплав + кристаллы вещества *A*;

-  $T_BEG$  – расплав + кристаллы вещества *B*;

- ниже линии  $FG$  – смесь кристаллов веществ *A* и *B*.

### **Работа 3.1 Построение диаграммы взаимной растворимости двух жидкостей – фенола и воды**

*Цель работы:* изучить взаимную растворимость системы фенол – вода по температурам просветления и помутнения; построить фазовую диаграмму и определить критическую температуру растворения.

*Приборы и реактивы:*

- 1) запаянные ампулы с разным соотношением фенола и воды – 12 шт;
- 2) термостат;
- 3) термометр ( $0 \dots 100^{\circ}$ , цена деления  $1^{\circ}$ );
- 4) устройство для перемешивания ампул – 2 шт.;
- 5) электрокипятильник;
- 6) лампочка – подсветка;
- 7) магнитная мешалка;
- 8) штатив;
- 9) лабораторный трансформатор (ЛАТР).

*Выполнение работы.* 1. Включить подсветку установки и магнитную мешалку, на нагреватель дать напряжение примерно 150-160 В, чтобы скорость нагрева составляла примерно 3 град/мин.

2. Взять перемешивающее устройство с ампулами №№ 1...6 за резиновые рукоятки и погрузить в водяную баню.

**Внимание! Во избежание попадания под напряжение запрещается:**

**- прикасаться руками к металлическим частям и мокрым участкам перемешивающего устройства;**

**- задевать руками поверхность нагреваемой воды.**

3. Медленным вертикальным движением рук вверх и вниз постоянно перемешивать содержимое ампул, одновременно внимательно следя за их состоянием. Определить для каждой ампулы наименьшую температуру, при которой содержимое ее становится прозрачным (температура просветления) и записать ее. Прекратить нагрев тогда, когда содержимое последней ампулы станет прозрачным.

4. Не выключая мешалку дать бане медленно охладиться, не прекращая перемешивание содержимого ампул. Отметить температуру появления слабого помутнения в каждой ампуле (температура помутнения). Разница между температурой просветления и температурой помутнения не должна превышать  $1^{\circ}$ .

5. Повторить опыт с ампулами №№ 6...12.

6. Вычислить температуру взаимной растворимости фенола и воды в каждой пробирке как среднее значение между температурой просветления и температурой помутнения.

7. Занести результаты в таблицу 3.1.

8. Построить по полученным данным диаграмму взаимной растворимости и определить критическую температуру растворения, пользуясь правилом Алексева.

9. По заданию преподавателя вычислить массу и состав каждой фазы при определенных значениях  $T$ , массы фенола и массы воды.

Таблица 3.1 Экспериментальные данные для построения диаграммы взаимной растворимости фенола и воды

№№ пробирок	% содержания		Температура просветления, °С	Температура помутнения, °С	Температура растворения, °С
	фенола	воды			
1	9,9	80,1			
2	14,5	85,5			
3	18,1	81,9			
4	22,2	77,8			
5	27,9	72,1			
6	34,7	65,3			
7	40,0	60,0			
8	44,8	55,2			
9	49,8	50,2			
10	54,9	45,1			
11	65,1	34,9			
12	70,3	29,7			

*Примечание.* Масса содержимого каждой ампулы равна 8,00 г.

### **Работа 3.2 Построение диаграммы состояния бинарной системы фенол-нафталин**

*Цель работы:* методом термического анализа построить диаграмму плавкости системы фенол-нафталин с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия».

*Приборы и реактивы:*

- 1) модуль «Термический анализ»;
- 2) ампулы, содержащие смеси фенола и нафталина в различном соотношении: № 0 – с чистым нафталином, № 10 – с чистым фенолом, №№ 1...9 – с различными составами фенола и нафталина от 10% до 90%;
- 3) центральный контроллер.

*Выполнение работы.* 1. Изучить структуру меню контроллера (приложение П.14).

2. Подключить модуль «Термический анализ» (рисунок 3.3) с помощью кабеля к контроллеру (рисунок 1.5). Подключить модуль и контроллер к сети и включить тумблер «СЕТЬ» контроллера. Нажать любую клавишу контроллера для остановки рекламы на дисплее. Высвечивается первый пункт меню «1. Выбор установки».

3. Произвести сброс предыдущих настроек исполнительных устройств, каналов и обнуление всех банков памяти контроллера. Для этого войти в подпункты меню «1. Выбор установки» через клавишу «↵» и стрелкой «▲» выбрать подпункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти». Нажать клавишу «↵» для возвращения в меню «1. Выбор установки».

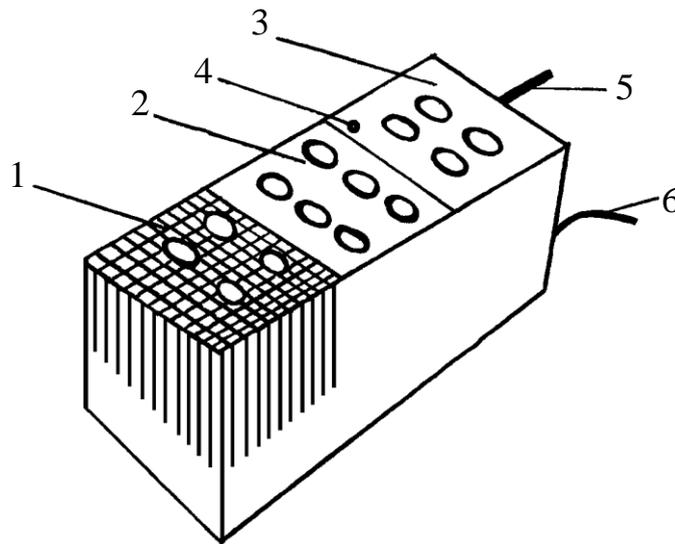


Рисунок 3.3 Модуль «Термический анализ»: 1 – гнездо для ампул измерительного блока, 2 – гнездо для хранения ампул, незадействованных в текущем опыте, 3 – гнездо для ампул нагревательного блока, 4 – светодиод индикации включения нагревателя, 5 – сетевой кабель, 6 – кабель связи с контроллером

4. Выбрать лабораторную установку. Для этого нажать клавишу « $\leftarrow$ » и с помощью стрелки « $\blacktriangledown$ » выбрать пункт «1. Термический анализ», нажать клавишу « $\leftarrow$ ».

5. Вернуться в главное меню, нажав клавишу «M». С помощью стрелки « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «2. Каналы измерения» и нажать клавишу « $\leftarrow$ ». На экране прибора высвечивается состояние 1-ого канала «0. Канал отключен». Нажав клавишу « $\blacktriangleright$ », перейти на вторую строку и с помощью стрелки « $\blacktriangle$ » выбрать тип датчика «1. Термодатчик».

6. С помощью стрелки « $\blacktriangleright$ » перейти на первую строку, стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать 2-й канал измерения, стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и стрелкой « $\blacktriangle$ » выбрать тип датчика 2-го канала «1. Термодатчик».

7. Таким образом установить на оставшиеся каналы измерения 3...6 тип датчика «1. Термодатчик».

8. Вернуться в меню, нажав клавишу «M». С помощью стрелки « $\blacktriangle$ » выбрать пункт меню «3. Исполнительные устройства» и нажать клавишу « $\leftarrow$ ».

С помощью стрелки « $\blacktriangle$ » выбрать пункт «5. Вентилятор». Стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и стрелкой « $\blacktriangle$ » включить вентилятор. Вернуться на первую строку с помощью стрелки « $\blacktriangleright$ ». Выбрать тип исполнительного устройства «6. Нагреватель». Стрелкой « $\blacktriangleright$ » перейти на вторую строку и, нажав клавишу « $\blacktriangleright$ », войти в поле ввода численного значения температуры нагрева. Стрелкой « $\blacktriangle$ » установить температуру  $90^{\circ}\text{C}$ . Стрелкой « $\blacktriangleleft$ » вернуться в режим включения нагревателя и нажать клавишу « $\blacktriangle$ ». При этом загорается лампочка блока нагревания.

9. В гнезда 5 и 6 блока нагревателя установить ампулы 0 и 1, а в остальные две – ампулы 2 и 3.

10. Вернуться в меню, нажав клавишу «М», и с помощью стрелки «▲» выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы» и войти в режим показа температуры. Строчки 5 и 6 показывают температуру в ампулах 0 и 1.

11. Выбрать автоматический режим записи экспериментальных данных через фиксированный промежуток времени для каждой ампулы в процессе их предстоящего охлаждения. Для этого в режиме показа температуры нажать на клавишу «↵» и с помощью курсора выбрать режим записи результатов измерений:

Режим записи: авто

Банк: 0 Ячейка 000

Интервал: 01:00 стоп

Усреднение: Выкл.

Нажать клавишу «↵» – на дисплее высвечивается «6. Нагреватель». Нажать клавишу «↵» и войти в режим слежения за температурой. Как только на 5 и 6 строчках температура дойдет до 98<sup>0</sup>С, переставить ампулы 0...3 в блок измерения и сразу же нажать клавишу «ПУСК». (*Примечание:* ампулу 0 вставить в ячейку 1, ампулу 1 – в ячейку 2 и так далее).

12. В измерительном блоке при работе вентилятора происходит охлаждение ампул. При этом происходит автоматическая запись температуры ампул в памяти контроллера через каждую минуту. На дисплее температуры этих ампул высвечиваются на строчках 1...4.

13. Прибор позволяет одновременно нагревать следующую серию ампул 4...7. Для этого уменьшить температуру нагревателя от 98<sup>0</sup>С до 85<sup>0</sup>С и указанные ампулы вставить в освободившиеся ячейки блока нагрева.

14. Охладить ампулы 0...3 до 25<sup>0</sup>С и нажать клавишу «СТОП» для остановки процесса автоматической записи температуры. Убрать охлажденные ампулы 0...3 из блока измерения и переставить ампулы 4...7 из блока нагрева в блок измерения (*Примечание:* ампулу 4 вставить в ячейку 1, ампулу 5 – в ячейку 2 и так далее).

15. Аналогично провести термический анализ ампул 8...10, предварительно уменьшив температуру нагревателя до 65<sup>0</sup>С.

16. Для просмотра данных нажать клавишу «М» и стрелкой «▲» выбрать пункт «5. Просмотр данных». Нажать клавишу «↵». На дисплее отображается панель просмотра результатов измерения, записанных в банке памяти. Банк 0 включает изменение температуры ампул 0...3, банк 1 – ампул 4...7, банк 2 – ампул 8...10. Номера строчек 1...4 совпадают с номером ячеек измерительного блока.

Установить курсор в поле ввода номера банка и с помощью стрелки «▼» выбрать номер банка «0». Стрелкой «▶» перейти в поле ввода номера ячейки и с помощью клавиши «▼» установить «000». При этом на первых четырех строчках высвечиваются температуры ампул 0...3, записанные в момент нажатия клавиши «ПУСК». Нажав на клавишу «▲», перейти на значение записи «001». При этом на первых четырех строчках высвечиваются показатели температуры

ампул 0...3, записанные через 1 минуту после нажатия клавиши «ПУСК». Таким образом записать все изменения температур ампул 0...3 до 20<sup>0</sup>С.

Данные температуры ампул 4...7 находятся в банке 1. Для этого установить курсор в поле ввода номера банка и с помощью клавиши «▲» выбрать цифру 1. Стрелкой «▶» перейти в поле ввода номера ячейки и с помощью клавиши «▼» установить «000». Стрелкой «▲» просмотреть изменения температуры ампул во времени.

Просмотр температуры ампул 8...10 провести в банке 2.

17. Выписать результаты термического анализа в таблицу 3.2 и построить по ним фазовую диаграмму смеси фенол-нафталин (рисунок 3.2).

Таблица 3.2 Результаты термического анализа смеси фенол-нафталин

<i>Время, мин.</i>	<i>Температура ампул, °С</i>										
	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>

18. Выключить тумблер «СЕТЬ» контроллера, отсоединить модуль «Термический анализ» и контроллер от сети.

19. При компьютерной обработке результатов, накопленных в контроллере, использовать специальное приложение к данному практикуму.

### Вопросы для контроля

1. Дайте определение понятиям: фаза, фазовое равновесие, фазовое превращение, фазовая диаграмма, степень свободы системы.

2. Начертить фазовую диаграмму воды и на основе правила фаз Гиббса показать количество фаз и степеней свободы на фигуративных точках, лежащих на полях, на линиях и на тройной точке.

3. Типы бинарных жидких растворов с ограниченной взаимной растворимостью. Связь положения КТР с теплотой смешения двух жидкостей.

4. Правило Алексева. Методика определения массы равновесных фаз – правило рычага.

5. Анализ диаграммы состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой.

6. Методика построения диаграммы растворимости ограниченно смешивающихся жидкостей: фенол – вода.

7. Методика эксперимента термического анализа системы фенол – нафталин.

8. Методика построения по кривым охлаждения диаграммы плавкости системы фенол – нафталин.

**Литература:** 1, стр.152-166, 174,175.

## 4 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для многих химических реакций при определенных внешних условиях наступает такое состояние, когда соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ становится постоянным. Подобное состояние соответствует состоянию устойчивого *химического равновесия*, а *концентрации* реагентов называются *равновесными*.

При достижении химически равновесного состояния число молекул веществ перестает меняться и остается постоянным во времени. Для химического равновесия характерны следующие признаки:

- 1) равенство скоростей прямой и обратной реакций;
- 2) постоянство концентраций (парциальных давлений) компонентов при постоянстве внешних условий;
- 3) подвижность, то есть способность самопроизвольно восстанавливаться при небольших смещениях;
- 4) при  $p, T = const$  величина  $G$  достигает минимального значения ( $dG=0$  или  $\Delta G=0$ );
- 5) равновесие достигается как прямым, так и обратным течением реакции.

Состояние химического равновесия характеризуется *константой химического равновесия*. Для химической реакции  $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$ , протекающей в жидкой фазе

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (4.1)$$

где  $K_c$  – константа химического равновесия, выраженная через концентрации компонентов;

$C_A^a, C_B^b, C_D^d, C_E^e$  – концентрации компонентов, определенные в состоянии равновесия.

Если указанная реакция является газофазной, то вместо концентрации компонентов используют их равновесные парциальные давления:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (4.2)$$

Если изменить концентрацию хотя бы одного из компонентов равновесной системы, то концентрации всех остальных компонентов (реагентов и продуктов) будут изменяться до тех пор, пока не будут выполнены все приведенные выше 5 условий. То же самое происходит, если изменить температуру. Подобные изменения свидетельствуют о подвижном характере химического равновесия. При этом говорят о *смещении равновесия* в сторону образования либо исходных веществ (влево), либо продуктов реакции (вправо). Суть смещения состояния равновесия заключается в том, что при изменении концентрации и температуры претерпевают

резкие изменения скорости прямой и обратной реакций. Это нарушает условие их равенства. Изменение скоростей вызывает изменение соотношения концентраций компонентов, а это в свою очередь снова приводит к выравниванию скоростей прямой и обратной реакций – возникает новое равновесное состояние.

Введение в систему других веществ, например, катализатора, не меняет постоянства соотношения равновесных концентраций реагентов, так как приводит к изменению в одинаковое число раз скорости прямой и обратной реакций.

Направление смещения равновесия в качественной форме определяется *принципом Ле Шателье – Брауна*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет влияние этого воздействия.

О влиянии изменения концентрации можно судить из *уравнения изотермы химической реакции*. Для приведенной выше реакции оно имеет следующий вид:

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{C_{D,n}^d \cdot C_{E,n}^e}{C_{A,n}^a \cdot C_{B,n}^b} - \ln K_c \right), \quad (4.3)$$

где  $C_{A,n}, C_{B,n}, C_{D,n}, C_{E,n}$  – неравновесные концентрации компонентов, моль/л;

$\Delta G$  – разница между свободными энергиями данного состояния и равновесного состояния системы;

$T$  – температура системы, К;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$K_c$  – константа равновесия при данной температуре  $T$ .

Если система находится в состоянии равновесия, то в уравнении 4.3 первый член внутри скобки становится равным  $\ln K_c$  и  $\Delta G = 0$ . Последний параметр является термодинамическим условием состояния равновесия.

После введения в равновесную систему исходных реагентов концентрация их возрастает и  $\Delta G < 0$ , то есть смещение равновесия происходит в направлении протекания прямой реакции (слева направо). Такой же результат дает удаление из равновесной системы продуктов реакции. Последним методом смещения равновесия нередко пользуются в технологических процессах для увеличения выхода продуктов равновесных процессов.

Уравнение 4.4 показывает зависимость направления смещения равновесия от изменения температуры равновесной системы:

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}, \quad (4.4)$$

где  $\Delta H$  – тепловой эффект прямой реакции, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

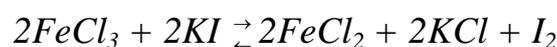
$K_1$  и  $K_2$  – константы равновесия данной реакционной системы при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Действительно, если прямая реакция является экзотермическим ( $\Delta H < 0$ ), то повышение температуры от  $T_1$  до  $T_2$  предполагает образование соотношения  $\frac{K_2}{K_1} < 0$ . Это свидетельствует о том, что в новом равновесном состоянии концентрация продуктов становится меньше, а исходных больше. Следовательно, повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону обратной эндотермической реакции (справа налево).

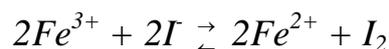
#### **Работа 4.1 Изучение химического равновесия гомогенной реакции**

*Цель работы:* экспериментально определить константы равновесия реакции при двух температурах и по ним вычислить тепловой эффект реакции.

Для гомогенной равновесной химической реакции



сокращенное ионное уравнение выглядит следующим образом:



и значение константы химического равновесия определяется соотношением:

$$K_c = \frac{C_{Fe^{2+}}^2 \cdot C_{I_2}}{C_{Fe^{3+}}^2 \cdot C_{I^-}^2} \quad (4.5)$$

Константы равновесия находят экспериментально, по данным анализа равновесной смеси. О достижении равновесного состояния судят по постоянству концентрации йода в системе. Концентрации  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $I^-$  вычисляют исходя из стехиометрических соотношений.

По двум значениям констант равновесия, найденным при двух разных температурах, вычисляют тепловой эффект прямой реакции по уравнению 4.4.

*Приборы и реактивы:*

- 1) растворы:  $FeCl_3$  (0,03 М);  $KI$  (0,03 М);  $Na_2S_2O_3$  (0,015 н.), крахмала (0,4%, свежеприготовленного);
- 2) термостат;
- 3) колбы на 100 мл с пробкой – 3 шт.;
- 4) коническая колба с пробкой на 250 мл – 2 шт.;
- 5) мерный цилиндр на 100 мл – 2 шт.;
- 6) пипетка Мора на 15 мл;
- 7) бюретка на 25 мл.

*Порядок выполнения работы:* 1. Включить термостат и установить температуру 30<sup>0</sup>С.

2. Отмерить в колбу на 100 мл цилиндром 50 мл раствора FeCl<sub>3</sub>, в другую – 50 мл раствора KI и термостатировать их 10 минут при температуре 30<sup>0</sup>С.

3. Слить растворы FeCl<sub>3</sub> и KI в сухую колбу на 250 мл и запустить секундомер. Поместить колбу с реакционной смесью в термостат с заданной температурой 30<sup>0</sup>С.

4. Отобрать через 5 минут пипеткой 15 мл реакционной смеси и слить ее в колбу для титрования, содержащую 50 мл дистиллированной воды, охлажденной до 0<sup>0</sup>С. Охлаждение пробы необходимо для прекращения реакции во время анализа.

5. Титровать разбавленную пробу раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до изменения цвета реакционной смеси от красно-бурого до желтого. Добавить 5...6 капель индикатора – свежеприготовленного раствора крахмала, при котором проба приобретает синюю окраску. Титровать до исчезновения синей окраски. Если проба не перетитрована, то через 1...2 минуты в охлажденной смеси снова появляется синяя окраска из-за образования в незначительной степени I<sub>2</sub>.

6. Отбирать следующие пробы реакционной смеси через 10, 20, 30, 40 минут после начала реакции и анализировать на содержание I<sub>2</sub>. Получение одинакового результата титрования в двух последовательно взятых пробах указывает на достижение в опыте химического равновесия. Использовать значение последних измерений для определения равновесной концентрации йода в системе

7. Провести аналогичный опыт при 40<sup>0</sup>С.

8. Рассчитать равновесные концентрации ионов по формулам (4.6) – (4.9):

$$[I_2]_p = 0,015 \cdot \frac{V_{TS}}{2V_{np}}, \text{ моль/л} \quad (4.6)$$

$$[Fe^{2+}]_p = 2[I_2]_p, \text{ моль/л} \quad (4.7)$$

$$[Fe^{3+}]_p = [Fe^{3+}]_0 \frac{V_1}{V_1 + V_2} - 2[I_2]_p, \text{ моль/л} \quad (4.8)$$

$$[I]_p = [I]_0 \frac{V_2}{V_1 + V_2} - 2[I_2]_p, \text{ моль/л} \quad (4.9)$$

$V_{np}$  – объем пробы, взятой на титрование, мл;

$V_{TS}$  – объем 0,015 н. раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пошедшего на титрование пробы, мл;

$[Fe^{3+}]_0$ ,  $[I]_0$  – концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> и I в исходных растворах FeCl<sub>3</sub> и KI (по 0,03 моль/л);

$[Fe^{3+}]_p$ ,  $[I]_p$ ,  $[Fe^{2+}]_p$ ,  $[I_2]_p$  – равновесные концентрации ионов и йода, моль/л;

$V_1$  – объем раствора FeCl<sub>3</sub> (50 мл);

$V_2$  – объем раствора KI (50 мл).

9. Полученные результаты занести в таблицу 4.1.

10. Вычислить константы химического равновесия реакции по формуле (4.5) при температурах 30 °С и 40 °С и определить тепловой эффект химической реакции по формуле (4.4).

Таблица 4.1 Экспериментальные и расчетные данные для вычисления констант равновесия

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин.}$	$V_{TS}, \text{мл}$	Равновесные концентрации, моль/л			
			$[\text{I}_2]_p$	$[\text{Fe}^{2+}]_p$	$[\text{Fe}^{3+}]_p$	$[\text{I}^-]_p$

### Вопросы для контроля

1. Признаки химического равновесия. Закон действующих масс, его термодинамическое обоснование.
2. Уравнение изотермы химической реакции и его применение.
3. Принцип Ле-Шателье. Смещение равновесия.
4. Методика анализа содержания йода в растворе.
5. Методика измерения константы равновесия реакции хлорида железа (III) с иодидом калия. Определение теплового эффекта реакции.
6. Методика обработки результатов измерений.

**Литература:** 1, стр. 108-123; 3, стр. 111-118, 125-134, 139-151; 4, стр. 139-147, 152-170; 6, стр. 61-76, 80-94.

## 5 РАСТВОРЫ

*Раствором* называется твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Растворы состоят из растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия – сольватов (гидратов). Растворение вещества нельзя рассматривать не как чисто физический процесс диффузии одного вещества в другом, а как сложный физико-химический процесс. Большинство свойств растворов зависят только от концентрации растворенного вещества. Они называются *коллигативными* свойствами и описываются соответствующими законами.

*1-й закон Рауля:* для растворов неэлектролитов относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi_B, \quad (5.1)$$

где  $P_0$  – давление пара растворителя над чистым растворителем;

$P$  – давление пара растворителя над раствором;

$\chi_B$  – молярная доля растворенного вещества.

*2-й закон Рауля:* 1) повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной концентрации:

$$t^0 - t_0^0 = \Delta t_k^0 = \mathcal{E} \cdot C_\mu, \quad (5.2)$$

где  $t^0$  – температура кипения раствора;

$t_0^0$  – температура кипения растворителя;

$\Delta t_k^0$  – повышение температуры кипения раствора;

$\mathcal{E}$  – *эбуллиоскопическая константа* показывает повышение температуры кипения раствора, имеющего концентрацию 1 моль/кг;

$C_\mu$  – молярная концентрация растворенного вещества, моль/кг.

2) понижение температуры замерзания (кристаллизации) по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной концентрации:

$$t_0^0 - t^0 = \Delta t_z^0 = K \cdot C_\mu, \quad (5.3)$$

где  $t_0^0$  – температура замерзания чистого растворителя;

$t^0$  – температура замерзания раствора;

$\Delta t_z^0$  – понижение температуры замерзания раствора;

$K$  – *криоскопическая константа* растворителя показывает понижение температуры замерзания раствора, имеющего концентрацию 1 моль/кг;

$C_\mu$  – молярная концентрация раствора, моль/кг.

Метод исследования растворов, основанный на измерении понижения температуры замерзания, называется *криоскопией*.

Методом криоскопии можно определить молярную массу растворенного вещества. При этом пользуются следующей формулой:

$$M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_3^0 \cdot G}, \quad (5.4)$$

где  $M$  – молярная масса растворенного вещества;

$m$  – масса растворенного вещества, г;

$G$  – масса растворителя, г;

$\Delta t_3^0$  – понижение температуры замерзания раствора;

$K$  – криоскопическая константа (для воды  $K=1,86$ ).

Для определения понижения температуры замерзания раствора  $\Delta t^0$  пользуются криоскопом, оснащенным термометром Бекмана (рисунок 5.2).

Устройство термометра Бекмана и методика работы с ним приведена в работе 1.1.

*Закон Вант-Гоффа:* осмотическое давление раствора пропорционально молярной концентрации растворенного вещества

$$\pi = R \cdot C_m \cdot T, \quad (5.5)$$

где  $C_m$  – молярная концентрация раствора, моль/л;  $R$  – универсальная газовая

постоянная ( $R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ );

$T$  – температура раствора, К.

*Осмоз* – это одностороннее направленное движение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из чистого растворителя в раствор или из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией.

*Рефрактометрия* – метод определения показателя преломления жидкости и зависимости этой величины от концентрации растворенного вещества.

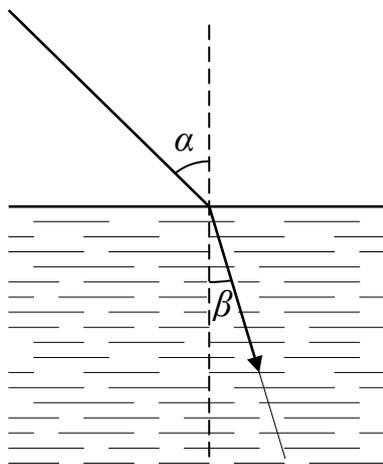


Рисунок 5.1 Преломление луча света при переходе из одной среды в другую

Если луч света переходит из одной среды в другую, то направление его меняется – он испытывает преломление. *Показатель преломления* ( $n$ ) – это отношение синуса угла падения луча  $\alpha$  к синусу угла его преломления  $\beta$  (рисунок 5.1):

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} . \quad (5.6)$$

Для определения концентрации растворенного вещества рефрактометрическим методом строят калибровочный график  $n=f(C_m)$ , используя набор стандартных растворов. Затем измеряют показатель преломления исследуемого раствора и из калибровочного графика определяют его концентрацию.

### **Работа 5.1 Определение молярной массы растворенного вещества и осмотического давления его раствора криоскопическим методом**

*Цель работы:* практическое ознакомление с криоскопическим методом определения молярной массы растворенного вещества и осмотического давления его раствора.

*Приборы и реактивы:*

- 1) аппарат для криоскопии;
- 2) водный раствор этилового спирта (10 мл спирта ( $d_n^{20} = 0,783$  г/мл) в 200 мл воды);
- 3) лед, сухая соль NaCl.

*Выполнение работы:* 1. Настроить термометр Бекмана так, чтобы отрыв столбика термометра произошел при температуре примерно  $3^{\circ}\text{C}$  (методика приведена в работе 1.1).

2. Наполнить стакан криоскопа (рисунок 5.2) почти доверху охлажденной смесью (3 весовые части льда или снега и 1 весовая часть NaCl).

3. Налить во внутреннюю пробирку криоскопа дистиллированной воды столько, чтобы ртутный баллончик термометра полностью в нее погрузился. Вставить в пробирку термометр Бекмана и поместить ее в охлаждающую смесь. Воду в пробирке непрерывно помешивать мешалкой. Температура воды вначале падает, а затем в течение некоторого времени остается постоянной. Это и есть температура замерзания воды  $t_0^{\circ}$ . При переохлаждении воды возможно изменение температуры по зависимости, приведенной на рисунке 5.3.

4. Вынуть пробирку, расплавить лед теплом руки, снова погрузить в охлаждающую смесь и определить температуру замерзания. Повторить 3 раза и определить среднее значение  $t_0^{\circ}$ .

5. Вылить воду из пробирки аппарата и налить в нее столько же раствора спирта.

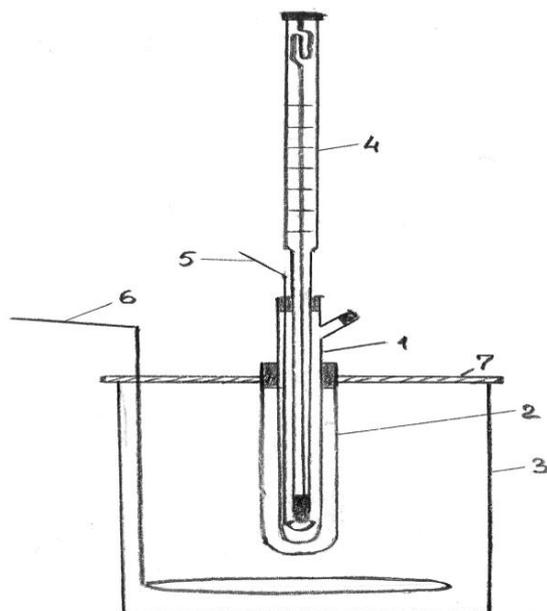


Рисунок 5.2 Криоскоп: 1 – внутренняя пробирка, 2 – наружная пробирка, 3 – стакан, 4 – термометр Бекмана, 5 и 6 – мешалки, 7 – крышка

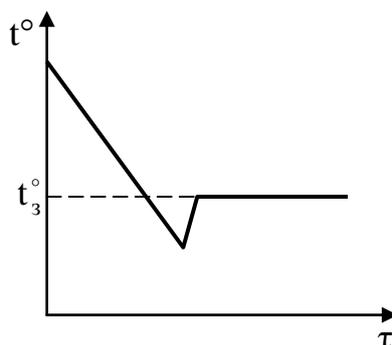


Рисунок 5.3 Изменение температуры жидкости во времени при ее переохлаждении

6. Определить 3 раза температуру замерзания раствора спирта  $t^0$  и взять среднее значение.
7. Найти  $\Delta t^0 = t_0^0 - t^0$ . Вычислить молярную массу этанола по формуле 5.2
8. Определить процент ошибки по формуле:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\Delta M}{M_{\text{расч.}}} \cdot 100\% , \quad (5.7)$$

где  $M_{\text{расч.}}$  – молярная масса, вычисленная по формуле  $C_2H_5OH$ ;  $\Delta M$  – разница между расчетным и опытным значениями молярной массы этанола.

9. Вычислить осмотическое давление данного раствора этанола при 25<sup>0</sup>С по формуле:

$$\pi = \frac{\Delta t^0}{K} \cdot R \cdot T = 12,9 \cdot \Delta t^0 \quad (5.8)$$

### **Работа 5.2 Рефрактометрическое определение концентрации соков овощей и их осмотических давлений**

*Цель работы:* определение концентрации сока овощей и его потенциального осмотического давления рефрактометрическим методом.

*Приборы и реактивы:*

- 1) рефрактометр;
- 2) терка для измельчения овощей;
- 3) марля (10x20 см);
- 4) растворы сахарозы: 0,05М; 0,1М; 0,15М; 0,2М; 0,25М; 0,3М;
- 5) овощи (лук, морковь, картофель и др.).

*Порядок выполнения работы:* 1. На нижнюю поверхность призмы рефрактометра нанести 2-3 капли дистиллированной воды и прижать верхней поверхностью призмы. Направить прибор на свет и вращением винта добиться четкого изображения в окуляре вертикальной шкалы с делениями. Деление шкалы, при котором горизонтальная граница между светлым и темным полями находится в точке скрещивания линий в окуляре, соответствует показателю преломления воды. Показатель преломления определить с точностью  $\pm 0,0001$ .

2. Аналогичным образом определить показатели преломления растворов сахарозы в порядке возрастания их концентрации. Построить на миллиметровке калибровочный график зависимости показателя преломления растворов сахарозы от их концентрации  $n=f(C_M)$  (рисунок 5.4).

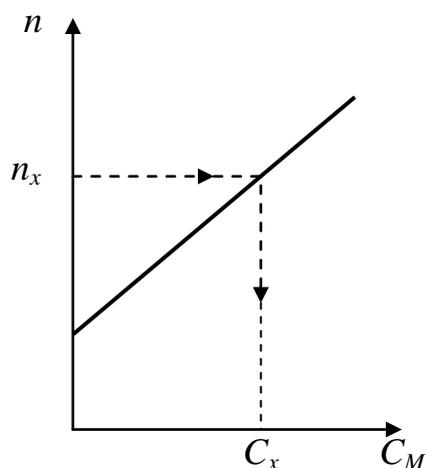


Рисунок 5.4 Определение концентрации сока овощей с помощью калибровочного графика

3. При помощи терки измельчить овощи, перенести их на двойной слой марли и отжать сок в количестве 3-5 капель. Определить показатели преломления соков овощей.

4. Определить концентрацию  $C_m$  сока овоща по его показателю преломления, используя калибровочный график. Вычислить осмотическое давление сока по формуле 5.5.

### **Вопросы для контроля**

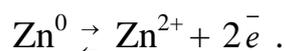
1. Свойства растворов неэлектролитов: первый и второй законы Рауля.
2. Осмос, осмотическое давление растворов, закон Вант-Гоффа.
3. Физиологическое значение осмоса.
4. Криоскопический метод определения молекулярной массы растворенного вещества и осмотического давления раствора.
5. Сущность рефрактометрического метода анализа. Показатель преломления вещества. Рефрактометрический метод определения осмотического давления сока овощей.

Литература: 3, стр. 165-181; 4, стр. 79-86, 92-108; 6, стр. 123-140; 7, стр. 40-45.

## 6 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 6.1 Равновесные электродные процессы

При погружении металлической пластинки в воду ионы металла, находящиеся на поверхности, под действием сил притяжения полярных молекул воды переходят в раствор. Электроны остаются в пластинке. Между металлической пластинкой и ионами металла в растворе устанавливается равновесие:



Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы притягиваются из раствора к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл – раствор возникает *двойной электрический слой (ДЭС)*. Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом E*.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, заряда его ионов, концентрации иона металла в растворе и температуры. Влияние всех указанных факторов учитывает *уравнение Нернста*:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}} , \quad (6.1)$$

где  $E_{M^{n+}/M}^0$  – стандартный электродный потенциал – потенциал электрода в растворе собственных ионов с концентрацией 1 моль/л, В;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К;

$n$  – заряд ионов металла;

$F$  – число Фарадея;

$C_{M^{n+}}$  – концентрация ионов металла, моль/л.

Переходя к десятичным логарифмам, подставляя  $T = 298$  К и соответствующие значения  $R$  и  $F$ , получаем

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{M^{n+}} . \quad (6.2)$$

Эта формула является основной формулой *потенциометрии*.

*Потенциометрия* – метод анализа, основанный на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раствора. При этом используют гальваническую цепь, составленную из *индикаторного электрода*,

потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в анализируемом растворе, и *электрода сравнения*, потенциал которого в условиях проведения эксперимента остается постоянным. Тогда разность потенциалов, которую можно непосредственно измерить с помощью милливольтметра, позволяет вычислить потенциал исследуемого электрода:

$$\xi = E_x - E_{cp.}, \quad (6.3)$$

где  $\xi$  – измеряемая разность потенциалов;

$E_x$  – потенциал исследуемого электрода;

$E_{cp.}$  – потенциал электрода сравнения (водородный или другой с известным потенциалом).

Так как электродный потенциал зависит от концентрации раствора, то и величина ЭДС элемента будет зависеть от концентрации ионов в исследуемом растворе.

*Приборы для потенциометрии.* *Электроды сравнения* обладают постоянным потенциалом (нормальный водородный, каломельный, хлорсеребряный и хингидронный электроды). Простейшим электродом сравнения является *нормальный водородный электрод*, потенциал которого условно принимается равным нулю ( $E_{H_2}^0 = 0$ ). Однако он неудобен при работе. Поэтому в качестве электрода сравнения в последнее время чаще используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

*Электроды измерительные.* Для измерения концентрации ионов  $H^+$  в водных растворах существует ряд электродов, обладающих водородной функцией. В настоящее время в лабораторной практике широко применяется стеклянный электрод (рисунок 6.1), так как он обладает рядом преимуществ. Принципиальную схему работы готового стеклянного электрода можно представить себе следующим образом:



Равновесие зависит от pH раствора. При адсорбции или десорбции иона  $H^+$  происходит изменение потенциала стеклянного электрода.

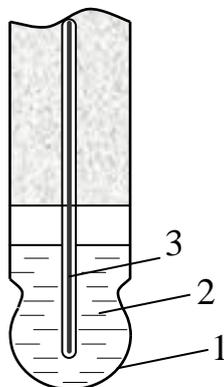
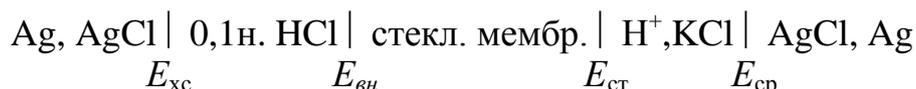


Рисунок 6.1 Устройство стеклянного электрода: 1 – стеклянная мембрана, 2 – стандартный раствор HCl, 3 – серебряная проволока, покрытая AgCl

Шарик стеклянного электрода заполнен стандартным раствором HCl, в него погружена серебряная проволока, поверхность которой покрыта AgCl (хлорсеребряный электрод сравнения). Формула стеклянного электрода:



*Принцип измерения.* Для измерения pH раствора составляют цепь из стеклянного электрода, имеющего водородную функцию, и вспомогательного – хлорсеребряного электрода. Образующаяся при этом стеклянно – хлорсеребряная цепь записывается следующим образом:



где  $E_{\text{xc}}$  – потенциал, возникающий внутри стеклянного электрода;

$E_{\text{вн}}$  – потенциал, возникающий на внутренней поверхности стеклянной мембраны;

$E_{\text{ст}}$  – потенциал, возникающий на внешней поверхности стеклянной мембраны;

$E_{\text{ср}}$  – потенциал электрода сравнения (вспомогательный электрод).

ЭДС цепи выражается формулой:  $\xi = E_{\text{xc}} + E_{\text{вн}} - E_{\text{ст}} - E_{\text{ср}}$ .

Введем обозначение  $E_{\Sigma} = E_{\text{xc}} + E_{\text{вн}} - E_{\text{ср}}$ . Тогда

$$\xi = E_{\Sigma} - E_{\text{ст}} = E_{\Sigma} - E_{\text{ст}}^0 - 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = E_{\text{acc}} + 0,059\text{pH}. \quad (6.4)$$

Величина  $E_{\text{acc}} = E_{\Sigma} - E_{\text{ст}}^0$  называется *потенциалом асимметрии*. Он учитывается при калибровке прибора.

Таким образом, ЭДС цепи находится в прямой пропорциональной зависимости от pH среды. Поскольку она имеет небольшую величину, то для ее измерения используют специальные потенциометры.

*Потенциометр pH-150 М.* Лабораторный pH-метр-милливольтметр pH-150М предназначен для определения:

- 1) pH водных растворов с помощью стеклянных электродов;
- 2) рХ (показателя концентрации) любых ионов с помощью соответствующих ионоселективных электродов;
- 3) окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) растворов с помощью платинового электрода.

### **Работа 6.1.1 Калибровка pH-метра**

*Цель работы:* научиться калибровать pH-метр.

*Приборы и реактивы:*

- 1) pH-метр pH-150М;
- 2) стакан на 100 мл – 3 шт.;
- 3) термометр – (0...50<sup>0</sup>);
- 4) буферные растворы (pH = 1,68 и pH = 6,86);
- 5) насыщенный раствор KCl;
- 6) пипетка;
- 7) отвертка.

- Выполнение работы.* 1. Открыть отверстие вспомогательного электрода и при необходимости долить с помощью пипетки насыщенный раствор KCl.
2. Включить адаптор в сеть и включить прибор.
3. С помощью переключателя «РЕЖИМ» настроить прибор в режим установки температуры « $^{\circ}\text{C}$ ».
4. Измерить температуру раствора с помощью термометра и, вращая ручку настройки температуры «РУЧН.ТЕМП.», установить на дисплее значение температуры раствора.

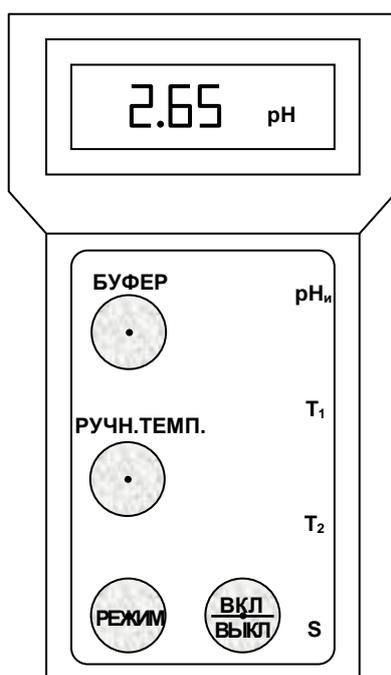


Рисунок 6.2 pH-метр pH-150 M

5. С помощью переключателя «РЕЖИМ» перевести показания прибора на режим «pH».
6. Установить с помощью отвертки расположенный на боковой стене резистор «pH<sub>н</sub>» примерно в среднее положение.
7. Погрузить электроды в буферный раствор с pH = 1,68 и, вращая ось резистора «БУФЕР», установить на дисплее значение 1,68.
8. Промыть электроды дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и погрузить во второй буферный раствор с pH = 6,86.
9. Вращая ось резистора «S» на боковой стенке прибора, установить на дисплее значение 6,86.

**(Внимание! Если винт резистора «S» не вращается дальше, а значение 6,86 не достигнуто, то винт *оставить в таком положении (не перекрутить!)* и, сполоснув электроды, перейти к раствору с pH=1,68 для продолжения калибровки).**

10. Промыть электроды дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и снова погрузить в раствор с  $\text{pH}=1,68$ . При этом возможны две ситуации:

а) показание прибора находится в интервале  $1,68 \pm 0,05$ : прибор считать калиброванным и приступить к измерениям;

б) показания прибора отклонены на большую величину: продолжать калибровку – снова ручкой «БУФЕР» установить на дисплее значение 1,68 и перейти на раствор с  $\text{pH}=6,86$ .

11. Калибровку производить до получения погрешности показаний  $\text{pH} = \pm 0,05$  в обоих растворах.

### **Работа 6.1.2 Определение $\text{pH}$ раствора с неизвестным значением концентрации ионов $\text{H}^+$**

*Цель работы:* определить  $\text{pH}$  водных растворов солей с неизвестной концентрацией ионов  $\text{H}^+$  и объяснить полученные результаты.

*Приборы и реактивы:*

1)  $\text{pH}$ -метр  $\text{pH-150M}$ ;

2) стаканы на 50 мл – 3 шт.;

3) растворы:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 н.);  $\text{NaCl}$  (1 н.) и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1 н.); по усмотрению преподавателя и с учетом специальности могут быть дополнительно предложены другие растворы

*Выполнение работы.* 1. Промыть электроды дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и погрузить в исследуемый раствор.

2. Измерить  $\text{pH}$  растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и водопроводной воды. Объяснить различие в  $\text{pH}$  растворов солей. Написать уравнения реакций гидролиза.

3. Измерить  $\text{pH}$  других растворов по заданию преподавателя.

### **Работа 6.1.3 Составление буферного раствора с заданным значением $\text{pH}$ и определение его буферной емкости**

*Цель работы:* научиться готовить буферный раствор с заданным значением  $\text{pH}$  и определять его буферную емкость.

*Приборы и реактивы:*

1)  $\text{pH}$ -метр  $\text{pH-150M}$ ;

2) колба на 100 мл;

3) стаканы на 50 мл – 2 шт.;

4) растворы:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (все по 0,1 н.);

5) бюретки: на 50 мл – 2 шт., на 25 мл – 2 шт.;

1) мерный цилиндр на 50 мл;

2) штативы для бюреток – 4 шт.;

3) магнитная мешалка.

*Выполнение работы.* 1. Подготовить рН – метр к работе.

2. Получить данные у преподавателя для составления ацетатного буферного раствора: значение рН и объем буферного раствора (50...100 мл).

3. Рассчитать требуемое количественное соотношение объемов растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  для приготовления ацетатного буферного раствора по следующим уравнениям:

$$V_{\text{кис.}} = \frac{V_{\text{буф.}}}{1 + 10^{(pH-4,75)}}, \quad V_{\text{соль}} = V_{\text{буф.}} - V_{\text{кис.}}, \quad (6.5)$$

где  $pH$  – значение рН приготавливаемого буферного раствора;

$V_{\text{кис.}}$  – объем раствора кислоты, необходимого для приготовления буферного раствора, мл;

$V_{\text{соль}}$  – объем раствора соли, необходимого для приготовления буферного раствора, мл;

$V_{\text{буф.}}$  – объем приготавливаемого буферного раствора, мл.

4. Отмерить в колбу при помощи бюреток требуемые объемы растворов, перемешать, определить рН и вычислить процент отклонения рН от требуемого значения:

$$\% \Delta pH = \frac{pH_u - pH_б}{pH_б} \cdot 100, \quad (6.6)$$

где  $pH_б$  – заданное преподавателем значение рН;

$pH_u$  – определенное рН-метром значение.

5. Поделить приготовленный буферный раствор на две равные части. Одну часть использовать для определения буферной емкости по щелочи  $B_{щ}$ , другую часть – для определения буферной емкости по кислоте  $B_{к}$ .

6. Поместить первую часть буферного раствора в измерительный стакан и титровать содержимое при перемешивании 0,1 н. раствором NaOH до изменения рН примерно на единицу. Вычислить буферную емкость ( $B_{щ}$ ) ацетатного буферного раствора по щелочи:

$$B_{щ} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{буф}} (pH_{к} - pH_u)}, \quad (6.7)$$

где  $B_{щ}$  – буферная емкость раствора,  $\frac{\text{моль} - \text{экв.}}{\text{л}}$ ;

$C_{\text{NaOH}}$  – нормальность раствора NaOH;

$pH_u$  – значение рН буферного раствора до добавления NaOH;

$pH_{к}$  – значение рН буферного раствора после добавления раствора NaOH в количестве  $V_{\text{NaOH}}$  мл;

$V_{\text{буф.}}$  – объем приготавливаемого буферного раствора, мл.

7. Использовать вторую часть приготовленного буферного раствора для определения его буферной емкости по кислоте ( $B_k$ ), используя вторую часть приготовленного ацетатного буфера. Титрование вести 0,1 н. раствором HCl. Вычислить буферную емкость по кислоте:

$$B_k = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{буф} (pH_u - pH_k)} \quad (6.8)$$

#### **Работа 6.1.4 Сравнение буферной емкости различных почв**

*Цель работы:* сравнить буферную емкость чернозема и песчаной почвы.

*Приборы и реактивы:*

- 1) рН-метр рН-150М;
- 2) стакан на 100 мл – 2 шт.;
- 3) колбы на 250 мл – 2 шт.;
- 4) 0,1М растворы NaOH и HCl;
- 5) образцы двух почв – чернозема и песчаной почвы;
- 6) фильтровальная бумага;
- 7) бюретки на 25 мл.

*Выполнение работы.* 1. В 2 колбы поместить по 20 г чернозема и песчаной почвы и залить в каждую из них по 100 мл дистиллированной воды, тщательно перемешать и дать отстояться.

2. Осторожно перенести часть раствора из колбы с черноземом в измерительный стакан и определить рН раствора.

3. Перенести раствор обратно в колбу, добавить 0,5 мл 0,1М раствора NaOH, перемешать в течение 3-х минут, дать отстояться и определить рН раствора.

4. Повторить добавление по 0,5 мл раствора NaOH еще 3 раза тщательно перемешивая и измеряя каждый раз значение рН.

5. Провести аналогичные измерения с песчаной почвой.

6. На одном и том же графике построить зависимости  $pH = f(V_{NaOH})$  для обеих почв (рисунок 6.3). Сравнить полученные зависимости и сделать вывод о буферной емкости различных типов почв.

7. Вылить суспензии почв в специальный слив.

8. После завершения измерений необходимо:

- тщательно сполоснуть электроды 2-3 раза дистиллированной водой, закрыть отверстие вспомогательного электрода и поместить электроды в 0,1М раствор HCl или в дистиллированную воду;
- выключить рН-метр;
- вынуть адаптор из розетки.

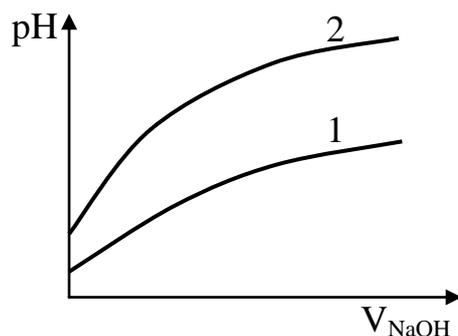


Рисунок 6.3 Изменение pH суспензий различных почв при добавлении щелочи:  
1 – чернозем; 2 – песчаная почва

### **Работа 6.1.5. Определение буферной емкости раствора желатина**

*Цель работы:* Определить буферную емкость растворов белков.

*Приборы и реактивы:*

- 1) раствор желатина (0,5%);
- 2) раствор NaOH (0,01н.);
- 3) раствор HCl (0,01н.);
- 4) бюретка на 25 мл – 2 шт.;
- 5) стакан на 100 мл.

*Выполнение работы:* 1. В стакан поместить 100 мл 0,5% раствора желатина и титровать 0,01н. раствором NaOH до изменения pH на единицу. Вычислить буферную емкость раствора желатина по щелочи.

2. Аналогичным образом определить буферную емкость раствора желатина по кислоте путем титрования 0,01н. раствором HCl.

3. После завершения измерений повторить действия п.8 работы 6.1.4.

### **Работа 6.1.6 Определение произведения растворимости малорастворимых солей**

*Цель работы:* определить произведение растворимости малорастворимых солей серебра методом потенциометрии.

*Приборы и реактивы:*

- 1) модуль “Электрохимия”;
- 2) центральный контроллер;
- 3) серебряные электроды с двумя шнурами для подсоединения;
- 4) датчик температуры;
- 5) электролитический мостик;
- 6) два стаканчика на 50 мл;
- 7) две пипетки на 10 мл;
- 8) растворы:  $\text{AgNO}_3$  (0,01 M), KCl (0,01 M), KBr (0,01 M),  $\text{KNO}_3$ , агар - агар,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (конц.).

Произведения растворимости галогенида серебра определяют путем составления гальванического элемента, в котором один электрод - электрод 1-го рода, а другой электрод – электрод 2-го рода с осадком исследуемого соединения на электроде.

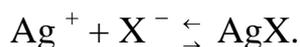


где X – соответствующий галоген (Cl, Br, I).

Реакции на электродах:



Реакция, протекающая в электрохимическом элементе, соответствует реакции образования исследуемого малорастворимого соединения из ионов:



Электрод 2-го рода можно представить как электрод 1-го рода, только с очень малой концентрацией иона металла, которая будет зависеть от концентрации аниона, образующего с ним малорастворимое соединение.

Запишем уравнение Нернста для этих электродов:

$$E_1 = E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln C'_{\text{Ag}^+} \quad (1\text{-го рода})$$

$$E_2 = E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln C''_{\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{\text{AgX}}}{C''_{\text{X}^-}} \quad (2\text{-го рода})$$

Выражение для ЭДС гальванического элемента

$$E = E_1 - E_2 = E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln C'_{\text{Ag}^+} - E^\circ_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{\text{AgX}}}{C''_{\text{X}^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C'_{\text{Ag}^+} C''_{\text{X}^-}}{L_{\text{AgX}}} \quad (6.9)$$

Таким образом, произведение растворимости малорастворимого соединения связано с ЭДС элемента и для его определения необходимо измерить ЭДС элемента при известных концентрациях иона серебра ( $\text{Ag}^+$ ) в растворе первого электрода и аниона  $\text{X}^-$  в растворе второго.

*Сущность работы.* Составляется гальванический элемент с двумя серебряными электродами, соединенными электролитическим мостиком. Сначала оба электрода погружаются в растворы  $\text{AgNO}_3$  одинаковой концентрации. Разность потенциалов

на электродах должна быть близка к нулю. Если ЭДС больше 2 мВ, необходимо очистить поверхность электродов.

В одном из стаканчиков оставляется раствор  $\text{AgNO}_3$  (электрод 1-го рода). Содержимое второго стаканчика выливается и не споласкивая стаканчик, в него наливается раствор КХ ( $\text{KCl}$  или  $\text{KBr}$ ). Оставшийся на поверхности электрода  $\text{AgNO}_3$  взаимодействует с КХ и образует нерастворимый  $\text{AgX}$  – возникает электрод 2-го рода. Измеряется ЭДС полученного гальванического элемента.

Затем уменьшается концентрация раствора КХ несколько раз методом двукратного разбавления, при этом измеряя ЭДС для каждой концентрации.

*Выполнение работы.* 1. Изучить структуру меню контроллера (приложение П.14).

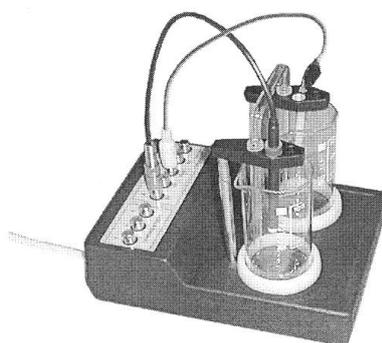


Рисунок 6.4 Внешний вид модуля «Электрохимия» учебно-лабораторного комплекса «Химия»

2. Обработать серебряные электроды концентрированным раствором аммиака (несколько минут).

3. Установить тщательно вымытые стаканчики емкостью 50 мл в штативы модуля «Электрохимия». Налить в каждый стаканчик примерно 20 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ , установить в отверстия штативов электролитический мостик, серебряные электроды и один термодатчик. Подключить серебряный электрод (электрод 1-го рода) к разъему «5», а другой электрод (электрод 2-го рода) – к разъему «8», термодатчик – к разъему «1».

4. Подсоединить модуль «Электрохимия» (рисунок 6.4) к контроллеру (рисунок 1.4). Подключить модуль и контроллер к сети и включить тумблер «СЕТЬ» контроллера. Нажать любую клавишу контроллера для остановки рекламы на дисплее. Высвечивается первый пункт меню «1. Выбор установки».

5. Произвести сброс предыдущих настроек исполнительных устройств, каналов и обнуление всех банков памяти контроллера. Для этого нажать клавишу «↵» и стрелкой «▲» выбрать подпункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти!». Нажать клавишу «↵». Высвечивается меню «1. Выбор установки».

6. Выбрать лабораторную установку. Для этого нажать клавишу «↵» и с помощью стрелки «▲» выбрать пункт «2. Электрохимия», нажать клавишу «↵».

7. Вернуться в главное меню, нажав клавишу «М». С помощью стрелки «▲» выбрать пункт «2. Каналы измерения» и нажать клавишу «↳». На экране прибора высвечивается состояние 1-ого канала «0. Канал отключен». Нажав клавишу «▶», перейти на вторую строку и с помощью стрелки «▲» выбрать тип датчика «1. Термодатчик». С помощью стрелки «▶» перейти на 5-й канал измерения, стрелкой «▶» перейти на вторую строку и стрелкой «▲» выбрать «3.ЭДС (\*.\*\*\*\*)». Подтвердить выбор клавишей «↳».

8. Выйти в меню с помощью клавиши «М» и стрелкой «▲» выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы». Двукратным нажатием клавиши «↳» войти в режим записи данных и установить следующий режим:

Режим записи: ручной

Банк: 0 Ячейка: 000

Интервал: 00:10 стоп

Усреднение: Вкл

Двукратным нажатием клавиши «↳» войти в режим измерения температуры и ЭДС. Измерение осуществляется нажатием клавиши «ПУСК». Значение измеряемой ЭДС находится в верхнем ряду, а показание термодатчика – слева.

9. Измерить ЭДС составленного гальванического элемента. Если значение ЭДС превышает 2 мВ, необходимо повторить пункт 1, если не превышает, то продолжают выполнение работы.

10. Вылить из стаканчика, в котором находится электрод, подключенный к разъему «8», раствор нитрата серебра и, не промывая, налить 20 мл раствора 0,01 М раствора КСl. Нажать клавишу «ПУСК» для измерения ЭДС. Значение записать в таблицу 6.1.

Таблица 6.1 Экспериментальные и расчетные данные для определения произведения растворимости малорастворимой соли

<i>№ измерения</i>	<i><math>C_{KX}, M</math></i>	<i><math>E, B</math></i>	<i><math>L_{AgX}</math></i>
1	0,01		
2	0,005		
3	0,0025		
4	0,00125		
5	0,000625		
6	0,000312		

11. Разбавить раствор КСl, для чего отобрать из стаканчика пипеткой 10 мл 0,01 М раствора КСl и вместо него поместить 10 мл воды (концентрация раствора КХ стала равной 0,005 М). Измерить ЭДС, значение записать в таблицу 6.1.

12. Аналогично разбавляя раствор КСl, измерить ЭДС элементов с концентрацией КСl 0,0025 – 0,000312 М. Полученные результаты записать в таблицу 6.1.

*Обработка результатов.* 1. Из уравнения 6.9 следует

$$\ln L_{AgX} = \ln(C'_{Ag^+} \cdot C''_{X^-}) - \frac{EF}{RT}, \quad (6.10)$$

где  $C'_{Ag^+}$  – концентрация ионов серебра в растворе электрода 1-го рода;

$C''_{X^-}$  – концентрация галогенид – иона в растворе электрода 2-го рода.

Рассчитать произведение растворимости  $AgX$  для разных концентраций галогенид – иона, используя уравнение 6.10.

Получить среднее значение и сравнить его с данными, приведенными в справочной литературе (таблица П.7).

2. Построить график в координатах  $E = f(C_{X^-})$ .

3. Построить график в координатах  $E = f(\ln C_{X^-})$ . Отсечение на оси ординат соответствует  $\frac{RT}{F} \ln \frac{C_{Ag^+}}{L_{AgX}}$ , а тангенс угла наклона -  $\frac{RT}{F}$ . Рассчитать произведение растворимости и сравнить полученное значение с расчетным значением.

4. При компьютерной обработке результатов, накопленных в контроллере, использовать специальное приложение к данному практикуму.

### Вопросы для контроля

1. Ионное произведение воды. Водородный показатель. рН водных растворов солей, гидролиз.

2. Буферные растворы, состав, механизм действия, расчет рН, буферная емкость, значение буферных растворов.

3. Возникновение электродного потенциала, уравнение Нернста.

4. Классификация электродов. Устройство стеклянного электрода.

5. Гальванический элемент, электродные реакции, ЭДС.

6. Потенциометрическое определение рН растворов.

7. Калибровка прибора “рН-150М”.

8. Рассчитать объемы компонентов ацетатного буфера по его параметрам ( $V_{буф.} = \dots$  мл,  $pH_{буф.} = \dots$ ).

9. Методика определения буферной емкости ацетатного буферного раствора и раствора желатина.

10. Потенциометрическое определение произведения растворимости мало-растворимой соли.

**Литература:** 1. стр.247-279; 3, стр.200-215, 238-242, 246-256, 264-266; 4, стр.202-217, 223-229, 235-245, 248-253, 262-265; 6, стр.152-163, 178-206; 7, стр. 48-55, 62-70.

## 6.2 Электропроводность растворов

*Электропроводностью* называется способность вещества проводить электрический ток. Мерой электропроводности является количество электричества,

прошедшее через поперечное сечение проводника в единицу времени при электродвижущей силе, равной единице. Электропроводность  $W$  связана с сопротивлением  $R$ :

$$W = \frac{1}{R}. \quad (6.11)$$

Таким образом, электропроводность, как и сопротивление, зависит от материала проводника, его длины и площади поперечного сечения.

Металлы и сплавы, у которых электропроводность осуществляется за счет перемещения электронов, называются *проводниками I рода*.

Растворы и расплавы электролитов, у которых электропроводность осуществляется направленным движением ионов, называются *проводниками II рода*.

Чем больше концентрации ионов в растворах электролитов и чем больше скорость их движения, тем выше электропроводность.

Концентрация иона в растворе определяется силой и концентрацией электролита. При равной концентрации количество ионов в растворе сильного электролита больше, чем в растворе слабого электролита, который на ионы распадается незначительно.

Растворы электролитов одинаковой силы и равной концентрации могут иметь разную электропроводность. Это зависит от скорости движения (подвижности) ионов. *Абсолютная скорость движения иона ( $l$ )* – это путь в сантиметрах, проходимый ионом за секунду в электрическом поле, с падением напряжения между электродами в 1 В на каждый сантиметр длины. Скорости движения ионов невелики, например:

$$l_{H^+} = 0,0032 \text{ см/сек}, \quad l_{OH^-} = 0,0018 \text{ см/сек}.$$

Поэтому более удобно пользоваться параметром, который называется подвижностью иона.

*Подвижность иона* – произведение абсолютной скорости иона на число Фарадея –  $F$ , равное 96500 Кл/моль-экв. Следовательно, подвижность иона – это количество электричества в кулонах, которое 1 моль-экв иона переносит за секунду при падении потенциала поля в 1 В/см.

Различают три вида электропроводности:

- *общая электропроводность ( $W$ )* – электропроводность раствора, заключенного между данными электродами ( $\text{Ом}^{-1}$  или См – сименс).

- *удельная электропроводность ( $\chi$ )* – электропроводность столбика раствора, заключенного между двумя электродами, площадью  $1\text{ см}^2$  каждый и расположенными на расстоянии 1 см друг от друга ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  или См / см).

- *эквивалентная электропроводность ( $\lambda$ )* – электропроводность столбика раствора, содержащего 1 г-экв. растворенного вещества, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 см ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$  / моль-экв или См·см<sup>2</sup>/моль-экв.)

Взаимосвязь между удельной и эквивалентной электропроводностью выражается уравнением:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi \cdot V \cdot 1000, \quad (6.12)$$

где  $C$  – нормальная концентрация электролита, моль-экв/л;

$V = \frac{1}{C}$  – разбавление, л/моль-экв.

В условиях бесконечного разбавления эквивалентная электропроводность растворов равна сумме подвижностей ионов электролита (закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}. \quad (6.13)$$

В более концентрированных растворах электролиты диссоциируют на ионы лишь частично. Поэтому  $\lambda < \lambda_{\infty}$ . Степень диссоциации ( $\alpha$ ) электролита в растворе можно вычислить по величине эквивалентной электропроводности:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (6.14)$$

исходя из которой затем определяется значение константы диссоциации электролита ( $K_{\text{д}}$ ):

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C, \quad (6.15)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;

$C$  – нормальная концентрация для одновалентного электролита, моль-экв/л.

*Кондуктометрия* – метод анализа, основанный на измерении электропроводности растворов.

*Описание прибора.* Кондуктометр «Анион-7020» состоит из электронного измерительного блока, комбинированного датчика ДКВ-1 и сетевого адаптора на 9 В.

Датчик содержит четырехэлектродную контактную ячейку погружного типа, в которой находится терморезистор – термометрический первичный преобразователь для определения температуры раствора.

Прибор позволяет измерить:

- 1) температуру раствора;
- 2) удельную электропроводность раствора (0,001...100 мСм/см);
- 3) общую минерализацию раствора  $C_{\text{NaCl}}$  (0,001...20 г/л);
- 4) удельную электропроводность раствора при изменении температуры раствора с учетом автоматической термокомпенсации;

5) общую минерализацию раствора  $C_{NaCl}$  при изменении температуры с учетом автоматической термокомпенсации;

б) концентрации растворов 30 видов солей, оснований и кислот.

Электронный измерительный блок имеет жидкокристаллический дисплей и клавиатуру управления.

Назначение клавиатуры:

ВКЛ/ВЫКЛ – клавиша включения – выключения прибора;

ВВОД – клавиша ввода данных и подтверждения режима;

ОТМЕНА – клавиша выхода из любого режима, возврата к предыдущему состоянию;

←, →, ↑, ↓ - клавиши управления движения маркера экрана;

↑, ↓ - клавиши установки цифровых значений параметров-констант.

Прибор позволяет работать в четырех режимах: «измерение», «градуировка», «установка» и «блокнот». Для выхода из любого режима работы нажать клавишу «ОТМЕНА».

**Внимание! Во избежание нарушения градуировки прибора и изменения параметров-констант датчика входить в режим «градуировка» категорически запрещается!**

Поставить маркер с помощью клавиши ↑ в режим «измерение» и нажать на клавишу «ВВОД». В верхней части дисплея появляется функциональная строка, по которой маркер перемещается с помощью клавиш → или ← в одну из 4-х позиций: «?», «УЭП или (NaCl)», «--- или АТК», «Р 00».

Поставив маркер во второе слева положение функциональной строки и нажимая на клавишу «ВВОД», можно выбрать режим измерения удельной электропроводности «УЭП» или общей минерализации раствора в пересчете на концентрацию хлорида натрия «NaCl».

Поставив маркер в третье слева положение функциональной строки и нажимая на клавишу «ВВОД», можно вывести символ «---», который дает результат измерения при имеющейся температуре раствора или символ «АТК», который дает результат измерения, пересчитанный для температуры 25<sup>0</sup>С.

В режиме «измерение» возможны 4 варианта состояния функциональной строки:

1) ?, УЭП, ---, Р 00 — прибор определяет величину удельной электропроводности в интервале 0,001...100 мСм/см при данной температуре раствора;

2) ?, УЭП, АТК, Р 00 — то же самое, только приведенное к температуре 25<sup>0</sup>С;

3) ?, NaCl, ---, Р 00 — прибор показывает общую минерализацию в интервале 0,001...20 г/л, сравнивая электропроводность раствора с электропроводностью раствора NaCl при данной температуре;

4) ?, NaCl, АТК, Р 00 — то же, что в п.3, только приведенное к температуре 25<sup>0</sup>С.

Поставив маркер в четвертое слева положение «Р 00» и нажимая на клавишу «ВВОД», можно записать результат измерения в блокнот прибора. После первого нажатия запись меняется на «Р 01», указывая на то, что в блокноте произведена запись первого измерения в позиции 01: значение УЭП,  $C_{NaCl}$  и температура раствора. Таким образом, в блокноте можно записать результаты 99 измерений. Записи в блокноте сохраняются в памяти и после выключения прибора.

Чтобы прочитать записи в блокноте, необходимо:

- а) нажать клавишу «ОТМЕНА», что приводит к выходу из режима «измерение» в меню режима работы прибора;
- б) установить маркер с помощью клавиши ↓ на запись «блокнот»;
- в) нажать клавишу «ВВОД»; на экране появляются записи результатов измерений;
- г) с помощью клавиш ↑ или ↓ выбрать необходимую запись результата измерения.

Для стирания всех записей необходимо установить маркер в позицию «сброс» и нажать клавишу «ВВОД».

*Кондуктометрические измерения.* 1. Подготовить рабочее место, дистиллированную воду, фильтровальную бумагу и анализируемый раствор.

2. Включить прибор нажатием клавиши ВКЛ/ВЫКЛ и прогреть его в течение трех минут.

3. Ополоснуть датчик ДКВ-1 и осушить его фильтровальной бумагой.

4. Войти из меню режима работы прибора в режим «измерение».

5. Установить соответствующий режим измерения путем изменения показателей функциональной строки.

6. Опустить датчик в измерительный стакан с раствором следя за тем, чтобы расстояние между корпусом датчика и стенками стакана было не менее 1 см.

7. Записать результат измерения.

### **Работа 6.2.1 Определение константы диссоциации уксусной кислоты**

*Цель работы:* освоение методов кондуктометрии для решения практической задачи – измерения величины константы диссоциации слабого электролита.

*Приборы и реактивы:*

1) кондуктометр Анион-7020;

2) стаканы на 100 и 250 мл;

3) 0,01 н. раствор  $CH_3COOH$ ;

4) мерный цилиндр на 100 мл;

5) фильтровальная бумага.

*Порядок выполнения работы:* 1. Настроить кондуктометр на режим измерения удельной электропроводности при 25<sup>0</sup>С.

2. Тщательно 4-5 раз сполоснуть измерительный стакан (100 мл) дистиллированной водой и налить в него дистиллированной воды. Определить ее удельную электропроводность  $\chi_{H_2O}$ .

3. Вылить воду из измерительного стакана и налить 0,01 н. раствора уксусной кислоты. Определить его удельную электропроводность  $\chi_x$ . Вынуть датчик прибора из раствора и сполоснуть его дистиллированной водой в стакане на 250 мл.

4. Отлить из стакана в мерный цилиндр ровно 50 мл 0,01 н. раствора  $CH_3COOH$  и добавить дистиллированную воду до объема 100 мл. Полученный раствор имеет концентрацию 0,005 н. Поместить его в предварительно сполоснутый измерительный стакан и определить удельную электропроводность.

5. Получить из 0,005 н. раствора методом двукратного разбавления 0,0025 н. раствор. Для этого смешать 50 мл 0,005 н. раствора и 50 мл дистиллированной воды. Определить его удельную электропроводность.

6. Приготовление по 100 мл остальных растворов уксусной кислоты (0,00125 н. и 0,000625 н.) произвести по аналогичной схеме методом двукратного разбавления предыдущих растворов.

*Обработка результатов измерения.*

Рассчитать:

1) эквивалентные электропроводности растворов  $CH_3COOH$ :

$$\lambda_x = \frac{(\chi_x - \chi_{H_2O})}{C_x \cdot 1000}, \quad (6.16)$$

где  $\lambda_x$  – эквивалентная электропроводность раствора  $CH_3COOH$ ,  $См \cdot см^2 / моль-экв.$ ;

$\chi_x$  и  $\chi_{H_2O}$  – удельная электропроводность раствора  $CH_3COOH$  и дистиллированной воды,  $мкСм / см$ ;

$C_x$  – нормальная концентрация раствора  $CH_3COOH$ ,  $моль-экв / л$ .

2) степень диссоциации  $CH_3COOH$  в растворах:

$$\alpha_x = \frac{\lambda_x}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H^+}} = \frac{\lambda_x}{391}; \quad (6.17)$$

3) константу диссоциации:

$$K_\theta = \frac{\alpha_x^2}{1 - \alpha_x} \cdot C_x. \quad (6.18)$$

Расчетные данные свести в таблицу 6.2. По полученным данным построить графики зависимости:

$$\chi = f(V_x); \quad \lambda = f(V_x); \quad \alpha_x = f(V_x); \quad K_{\partial} = f(V_x).$$

Константа диссоциации водного раствора уксусной кислоты при 25<sup>0</sup>С  
 $K_{\partial} = 1,754 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_{\partial} = 4,756$ .

Таблица 6.2 Экспериментальные и расчетные данные для определения константы диссоциации уксусной кислоты

$C_x$ , моль/л	$V_x$ , л/моль	$\chi_x$ , См/см	$\lambda_x$ , См·см <sup>2</sup> /моль-эquiv	$\alpha_x$	$K_{\partial}$
0,000625					
0,00125					
0,0025					
0,0050					
0,0100					

### Работе 6.2.2 Изучение влияния индуктивного эффекта заместителя на константу диссоциации карбоновых кислот

. Приготовить методом двукратного разбавления растворы такой же концентрации, которые приведены в таблице 6.2, из 0,01 н. раствора муравьиной кислоты и 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и измерить их удельные электропроводности.

*Обработка результатов измерений.*

1. Составить таблицы, аналогичные таблице 6.2 для муравьиной кислоты и щавелевой кислоты. При определении  $\lambda_{\infty}$  электролитов необходимо учитывать следующие значения подвижностей ионов (См·см<sup>2</sup>·моль-эquiv.<sup>-1</sup>):  
 $\lambda_{H^+} = 349,8$ ;  $\lambda_{CH_3COO^-} = 40,9$ ;  $\lambda_{HCOO^-} = 54,59$ ;  $\frac{1}{2} \lambda_{C_2O_4^{2-}} = 74,15$  (См·см<sup>2</sup>·моль-эquiv.)

2. Найти средние значения констант диссоциации всех трех кислот и сравнить их с литературными данными (таблица 6.3).

3. Построить график зависимости  $pK_{\partial} = f(\sigma^*)$  по полученным средним значениям  $K_{\partial}$ , где  $pK_{\partial} = -\lg K_{\partial}$ ;  $\sigma^*$  - константы индуктивного эффекта заместителей R при группе -COOH в молекуле R-COOH.

4. Сделать вывод о характере влияния индуктивного эффекта заместителя на константу диссоциации карбоновых кислот.

5. Используя  $\sigma^*$ -константы заместителей C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>- и ClCH<sub>2</sub>- групп (таблица 6.3) и зависимость  $pK_{\partial} = f(\sigma^*)$  предскажите значения  $pK_{\partial}$  для бутановой (масляной) и хлорэтановой (моноклоруксусной) кислот. Сравните эти значения с литературными данными, приведенными в таблице 6.3.

Таблица 6.3. Константы индуктивного эффекта заместителей и константы диссоциации кислот

Кислота	Заместитель	$\sigma^*$	$K_d$	$pK_d$
Муравьиная	H-	+0,49	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Уксусная	CH <sub>3</sub> -	0	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Масляная	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	-0,115	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Монохлоруксусная	ClCH <sub>2</sub> -	+1,05	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Щавелевая	HOOC-	+2,1	$6,0 \cdot 10^{-2}$	1,22

Примечание.  $\sigma^*$ -константы характеризуют способность заместителя смещать электронную плотность  $\sigma$  связи, находящейся между заместителем R- и реакционным центром –COOH. Если  $\sigma^* < 0$  (*электронодонорные заместители*), то смещение происходит от заместителя к реакционному центру R→COOH, что повышает электронную плотность последнего. Если  $\sigma^* > 0$  (*электроноакцепторные заместители*), то смещение происходит в сторону заместителя R←COOH и электронная плотность на реакционном центре уменьшается.

Изменение электронной плотности реакционного центра влияет на реакционную способность молекул, в частности, и на константу диссоциации карбоновых кислот.

### **Работа 6.2.3 Определение содержания NaCl в пищевых продуктах**

*Цель работы:* освоение методов кондуктометрии для определения содержания NaCl в пищевых продуктах.

*Приборы и реактивы:*

- 1) кондуктометр Анион-7020;
- 2) стаканы на 100 и 250 мл;
- 3) раствор NaCl (1г/л);
- 4) фарш рыбный или мясной;
- 5) марля (20 x 10 см);
- 6) мерный цилиндр на 100 мл.

*Выполнение работы:* 1. Взвесить 5 г фарша и получить его суспензию в 150 мл дистиллированной воды. Размять комки стеклянной палочкой и перемешать в течение 10 минут.

2. Отфильтровать суспензию через трехслойную марлю.

3. Измерить удельную электропроводность стандартного раствора NaCl ( $C_{NaCl} = 1$  г/л).

4. Получить из стандартного раствора NaCl методом двукратного разбавления 5 калибровочных растворов количеством по 100 мл и определить их удельные электропроводности при 25<sup>0</sup>С.

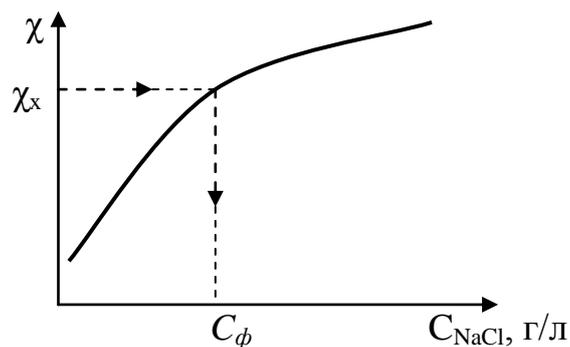


Рисунок 6.5 Определение концентрации растворенных солей в фильтрате с помощью калибровочного графика

*Примечание.* Удельная электропроводность фильтрата должна находиться в области удельных электропроводностей калибровочных растворов.

5. Построить график зависимости  $\chi = f(C_{NaCl})$ .

6. Определить удельную электропроводность фильтрата при  $25^{\circ}\text{C}$ , а также измерить концентрацию NaCl в ней (перейти на функциональной строке прибора из «УЭП» в «NaCl»). Сравнить полученную концентрацию с концентрацией NaCl в фильтрате, определенной из калибровочного графика.

7. Из калибровочного графика определить концентрацию соли в фильтрате.

8. Определить процентное содержание NaCl в фарше

$$\% NaCl = \frac{C_{\phi} \cdot V}{10 \cdot m}, \quad (6.19)$$

где  $C_{\phi}$  – содержание NaCl в фильтрате, г/л;

$V$  – объем воды, взятой для приготовления суспензии, мл;

$m$  – масса фарша, г.

#### **Работа 6.2.4 Определение солесодержания в почвах**

*Цель работы:* научиться определять содержание растворимых солей в составе почвы.

*Приборы и реактивы:*

1) кондуктометр Анион 7020;

2) калибровочные растворы (г/л): 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8;

3) колба на 500 мл;

4) воронка  $\varnothing$  150 мм;

5) стаканы на 100 мл и 500 мл;

6) стеклянная палочка;

7) фильтровальная бумага.

*Выполнение работы:* 1. Измерить удельную электропроводность калибровочных растворов в порядке возрастания их концентрации и построить график зависимости удельной электропроводности раствора от концентрации соли  $\chi_x = f(C_x)$ .

Соотношение компонентов в калибровочных растворах – 60% CaSO<sub>4</sub>, 30% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 10% MgSO<sub>4</sub>.

2. Поместить в стакан 25 г воздушно-сухой почвы, налить туда же 200мл дистиллированной воды, перемешать полученную суспензию стеклянной палочкой в течение 2-3 минут и фильтровать через бумажный фильтр.

3. Измерить удельную электропроводность фильтрата  $\chi_{\phi}$  и, пользуясь калибровочным графиком  $\chi_x=f(C_x)$ , определить концентрацию соли в фильтрате ( $C_{\phi}$ ).

4. Вычислить процентное содержание солей в почве по формуле

$$\% \text{ соли} = \frac{C_{\phi} \cdot V}{10 \cdot m}, \quad (6.20)$$

где  $C_{\phi}$  – содержание солей в фильтрате, г/л;

$V$  – объем воды, взятой для приготовления суспензии, мл;

$m$  – масса почвы, г.

### Вопросы для контроля

1. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа электролитической диссоциации, изотонический коэффициент.

2. Параметры электропроводности и их взаимосвязь.

3. Механизм электропроводности. Подвижность ионов и закон Кольрауша.

4. Влияние природы электролита, концентрации и температуры на молярную электропроводность.

5. Методика работы на кондуктометре Анион - 7020.

6. Методика определения константы диссоциации уксусной кислоты.

7. Методика определения влияния индуктивного эффекта заместителя на константу диссоциации карбоновых кислот.

8. Определение солесодержания в пищевых продуктах .

9. Определение содержания растворимых солей в почвах.

**Литература:** 1, стр. 234-247; 3, стр. 216-237; 4, стр. 109-138; 6, стр. 164-177; 7, стр. 56-61.

## 7 АДСОРБЦИЯ

*Адсорбция* – процесс самопроизвольного концентрирования газов или растворенных веществ на поверхности раздела фаз.

Вещество, которое может адсорбироваться, называется *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*, а вещество, которое адсорбирует на своей поверхности – *адсорбентом*. Процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*.

Для количественного описания адсорбции применяют три величины:

1. *Избыточная (гиббсовская) адсорбция* ( $\Gamma$ ) характеризует избыток адсорбата в поверхностном слое единицы поверхности по сравнению с глубинным слоем,

$$[\Gamma] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} :$$

$$\Gamma = C_n - C_{ж}, \quad (7.1)$$

где  $C_n$  – молярная концентрация вещества в поверхностном слое, моль/м<sup>2</sup>;

$C_{ж}$  – молярная концентрация вещества в глубинном слое жидкой фазы, моль/м<sup>2</sup>;

2. *Абсолютная адсорбция* ( $A$ ) – общее количество адсорбата в единице поверхностного слоя,  $[A] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} :$

$$A = \frac{n}{S}, \quad (7.2)$$

где  $n$  – количество вещества в поверхностном слое, моль;

$S$  – площадь поверхности адсорбента, м<sup>2</sup>.

3. *Удельная адсорбция* ( $a$ ).

Если измерить площадь поверхности  $S$  трудно, то количество компонента  $n$  относят к массе адсорбента,  $[a] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ .

$$a = \frac{n}{m}, \quad (7.3)$$

где  $m$  – масса адсорбента, кг;

$n$  – количество адсорбата, моль.

*Физическая адсорбция* обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. *Химическая адсорбция (хемосорбция)* возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием нового поверхностного соединения.

В зависимости от природы контактирующих фаз различают адсорбцию на границах: газ – жидкость; газ – твердое тело; жидкость – твердое тело.

График зависимости количества адсорбированного вещества от его равновесного парциального давления или от равновесной концентрации в растворе называется *изотермой адсорбции*. Уравнение, описывающее изотерму адсорбции, называется *уравнением изотермы адсорбции*.

### Адсорбция на границе газ-жидкость

В данной системе рассматривается разность концентраций растворенного вещества на поверхности и в глубинном слое раствора.

Изотерму адсорбции в такой системе часто описывают *уравнением Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (7.4)$$

где  $\Gamma$  – избыточная (гиббсовская) адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;

$C$  – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К;

$\frac{d\sigma}{dC}$  – изменение поверхностного натяжения при изменении концентрации на величину  $dC$ .

Для описания изотермы адсорбции на границе газ-жидкость помимо уравнения Гиббса используют уравнения Ленгмюра, Шишковского и Фрумкина.

### Адсорбция на границе газ-твердое тело

В данном случае рассматривается переход вещества из газовой фазы на поверхность адсорбента.

Изотерму адсорбции делят на 3 области (рисунок 7.1):

- область I – низкие равновесные давления адсорбтива;
- область II – область средних давлений адсорбтива;
- область III – область высоких давлений.

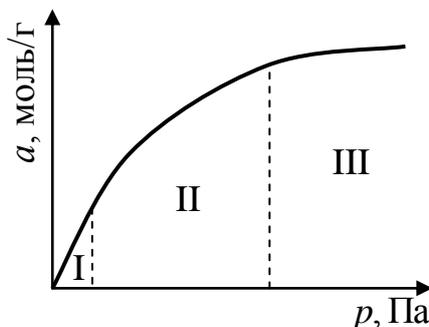


Рисунок 7.1 Изотерма адсорбции на границе газ – твердое тело

Области I и III лучше описывает уравнение Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad (7.5)$$

где  $a$  – удельная адсорбция при парциальном давлении компонента в газовой фазе  $p$ , моль/кг;

$a_{\infty}$  – емкость адсорбционного мономолекулярного слоя, моль/кг;

$K$  – константа адсорбционного равновесия.

Область II изотермы адсорбции лучше описывается уравнением Фрейндлиха:

$$a = K \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad (7.6)$$

где  $K$  и  $\frac{1}{n}$  – константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива, а также от условий адсорбции.

Постоянные  $K$  и  $n$  находят из опытных данных. Для этого уравнение Фрейндлиха представляют в логарифмическом виде:

$$\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \ln p \quad (7.7)$$

В координатах  $\ln a - \ln p$  уравнение прямой не проходит через начала координат. Тангенс угла наклона равен  $\frac{1}{n}$ , а отсечение на оси ординат –  $\ln K$ .

### **Адсорбция на границе жидкость – твердое тело**

Различают молекулярную и ионную адсорбцию.

При *молекулярной адсорбции* растворенные вещества адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул, а при *ионной адсорбции* роль адсорбтива играют ионы электролита из раствора.

*Молекулярная адсорбция.* Факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию:

- равновесная концентрация растворенного вещества;
- природа растворителя;
- природа адсорбента;
- природа растворенного вещества;
- температура, время адсорбции.

Как и в случае адсорбции на границе газ-твердое, тело изотерму молекулярной адсорбции делят на 3 области (рисунок 7.1). Область II (средние концентрации адсорбтива) описывают уравнением Фрейндлиха:

$$a = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (7.8)$$

где  $a$  – удельная адсорбция, моль/кг;

$C$  – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, моль/л.

Области I и III изотермы молекулярной адсорбции описывают уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (7.9)$$

После некоторых преобразований уравнение Ленгмюра принимает вид

$$\frac{C}{a} = \frac{C}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} \quad (7.10)$$

и может быть решено графически. В координатах  $\frac{C}{a} - a$  это уравнение прямой линейной зависимости. Котангенс угла наклона прямой равен  $a_{\infty}$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\frac{1}{a_{\infty} \cdot K}$ . Зная  $a_{\infty}$ , из последнего выражения можно вычислить значение  $K$ .

*Ионная адсорбция.* Различают 3 вида ионной адсорбции:

1. *Эквивалентная адсорбция* – это когда из раствора на поверхность адсорбируются эквивалентные количества как катиона, так и аниона адсорбтива. Она наблюдается при адсорбции слабых электролитов (например, из растворов карбоновых кислот). Эквивалентную адсорбцию приближенно можно рассматривать как молекулярную. Поэтому изотерму эквивалентной адсорбции описывают тоже с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

2. При *ионообменной адсорбции* поглощение одного иона из раствора сопровождается вытеснением эквивалентного количества другого иона с поверхности. Причем, катион обменивается только на катион, анион – только на анион. Процесс ионообменной адсорбции описывается *уравнением Никольского*:

$$\frac{z_1 \sqrt{G_1}}{z_2 \sqrt{G_2}} = K \cdot \frac{z_1 \sqrt{C_1}}{z_2 \sqrt{C_2}}, \quad (7.11)$$

где  $G_1$  и  $G_2$  – удельные адсорбции 1-го и 2-го иона при их равновесной концентрации в растворе  $C_1$  и  $C_2$ ;  $Z_1$  и  $Z_2$  – заряды ионов;

$K$  – константа, зависящая от природы веществ в системе и от условий адсорбции.

3. При *специфической адсорбции* происходит избирательное и необменное поглощение одного из ионов из раствора. Обычно это тот ион, который имеется в составе самого адсорбента или любой другой ион, который способен достраивать кристаллическую решетку и давать труднорастворимое соединение с ионами кристаллической решетки адсорбента.

### **Работа 7.1 Изучение адсорбции на границе твердое тело – жидкость**

*Цель работы:* изучить процесс адсорбции уксусной кислоты на поверхности активированного угля; определить какое из уравнений – Фрейндлиха или Ленгмюра – лучше описывает этот процесс.

*Приборы и реактивы:*

- 1) вибромешалка для колб;
- 2) колбы конические на 250 мл – 12 шт;
- 3) колбы конические на 500 мл и на 100 мл;
- 4) пипетка с делениями на 10 мл;
- 5) мерные цилиндры на 100 мл и 250 мл;
- 6) воронки стеклянные ( $\varnothing = 150$  мм) – 6 шт;
- 7) весы (точность  $\pm 0,01$  г);
- 8) уголь активированный;
- 9) раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,4 н.);
- 10) раствор  $\text{NaOH}$  (0,1 н.);
- 11) раствор фенолфталеина в капельнице;
- 12) фильтровальная бумага;
- 13) карандаш по стеклу.

*Выполнение работы:* 1. Пронумеровать первые 6 колб на 250 мл цифрами 1...6, а остальные шесть – цифрами 1...6.

2. Подготовить бюретку для титрования с 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$ .

3. Определить точную концентрацию исходного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Для этого в колбу для титрования (на 100 мл) с помощью пипетки отмерить 5 мл исходного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и титровать его 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии 2-3 капель фенолфталеина до появления не исчезающего бледно-розового окрашивания.

4. В колбу № 1 с помощью мерного цилиндра отмерить 100 мл 0,4 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

5. Приготовить остальные растворы в концентрациях 0,2 н.; 0,1 н.; 0,05 н.; 0,025 н. и 0,0125 н. из исходного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  следующим образом.

– колбу на 500 мл добавить с помощью мерного цилиндра 200 мл 0,4 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 200 мл дистиллированной воды; перемешать содержимое колбы и отмерить мерным цилиндром в колбу № 2 и № 2 по 100 мл приготовленного 0,2 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;

– 200 мл раствора оставшегося в колбе, добавить 200 мл дистиллированной воды; перемешать и в колбы № 3 и № 3 отмерить по 100 мл приготовленного 0,1 н. раствора;

– посредством аналогичного разбавления приготовить остальные растворы.

Растворы в колбах №№ 1...6 далее использовать для проведения опытов, а в колбах №№ 2...6 – для установления их точных концентраций.

6. Определить точные концентрации  $C_k^0$  растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в колбах №№ 2...6. Для титрования из колбы № 2 пипеткой отбирают 10 мл раствора, а из колб №№ 3...6 – по 20 мл. Каждый раствор титровать по 3 раза и взять среднее значение объема  $\text{NaOH}$ , пошедшего на титрование  $V_1$ .

7. Взвесить с точностью 0,01 г 6 навесок активированного угля по 2 г каждый. В каждую колбу №№ 1...6 поместить по 2 г активированного угля и время от времени перемешивать содержимое колб в течение 30 минут.

8. Остаток растворов из колб №№ 2...6 вылить и колбы сполоснуть дистиллированной водой.

9. В колбы №№ 1...6 вставить воронки со складчатым бумажным фильтром. Растворы с добавкой адсорбента пропустить через фильтры, отбрасывая первые 3-5 мл фильтрата из каждой колбы (во избежание ошибок, возникающих за счет адсорбции кислоты на фильтре).

10. Определить точные концентрации кислоты в фильтратах. Для титрования из колбы № 1 взять пробу 5 мл, из № 2 – 10 мл и из остальных – по 20 мл. Каждый раствор титровать 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  по 3 раза и взять среднее значение объема, пошедшего на титрование  $V_2$ .

11. Вычислить:

а) концентрации растворов кислоты до адсорбции  $C_k^0$ :

$$C_k^0 = \frac{C_{\text{щ}} \cdot V_1}{V_k}, \quad (7.12)$$

где  $C_k^0$  – концентрация раствора кислоты до адсорбции, моль/л;

$C_{\text{щ}}$  – концентрация раствора  $\text{NaOH}$ , моль/л;

$V_1$  – объем раствора  $\text{NaOH}$ , пошедшего на титрование раствора кислоты до адсорбции, мл;

$V_k$  – объем раствора кислоты, взятого на титрование, мл.

б) равновесные концентрации кислоты в растворах (после адсорбции)  $C_k$ :

$$C_k = \frac{C_{\text{щ}} \cdot V_2}{V_{\phi}} \cdot 1000, \quad (7.13)$$

где  $C_k$  – концентрация кислоты в фильтрате (равновесная концентрация), ммоль/л;

$V_2$  – объем раствора  $\text{NaOH}$ , пошедшего на титрование пробы фильтрата, мл;

$V_{\phi}$  – объем фильтрата, взятого на титрование, мл.

в) величина удельной адсорбции  $a$  по формуле:

$$a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot V_0 \cdot C_{щ}}{V_k \cdot m}, \quad (7.14)$$

где  $a$  – удельная адсорбция – количество кислоты, поглощенное 1 г угля, ммоль/г;  
 $V_1$  – объем раствора NaOH, пошедшего на титрование раствора кислоты до адсорбции, мл;  
 $V_2$  – объем раствора NaOH, пошедшего на титрование раствора кислоты после адсорбции, мл;  
 $V_0$  – объем раствора кислоты, взятого для адсорбции углем (100 мл), мл;  
 $C_{щ}$  – концентрация раствора NaOH, моль/л;  
 $V_k$  – объем раствора кислоты, взятого на титрование, мл;  
 $m$  – масса навески угля (1 г), г.

Результаты занести в таблицу 7.1.

12. Построить изотерму адсорбции  $a = f(C_k)$ .

Таблица 7.1 Результаты титрования растворов уксусной кислоты

№ колбы	$V_k$ , мл	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	$C_k^0$ , моль/л	$C_k$ , ммоль/л	$a$ , ммоль/г

13. Подготовить данные для определения параметров уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Занести данные в таблицу 7.2.

Таблица 7.2 Результаты обработки данных по уравнению Фрейндлиха и Ленгмюра

$C_k^0$ , моль/л	$C_k$ , ммоль/л	$a$ , ммоль/г	$\lg C_k$	$\lg a$	$\frac{C_k}{a}$ , г/ммоль

14. Найти константы уравнения Фрейндлиха. Для этого построить график зависимости  $\lg a = f(\lg C_k)$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\lg K$ , а тангенс угла наклона прямой – константе  $\frac{1}{n}$  (рисунок 7.2). Вычислить величину константы  $K$ . Подставляя полученные значения констант в уравнение Фрейндлиха вычислить расчетные значения удельной адсорбции  $a_{расч.}^Ф$  для всех концентраций  $C_k$ . Полученные значения занести в таблицу 7.3.

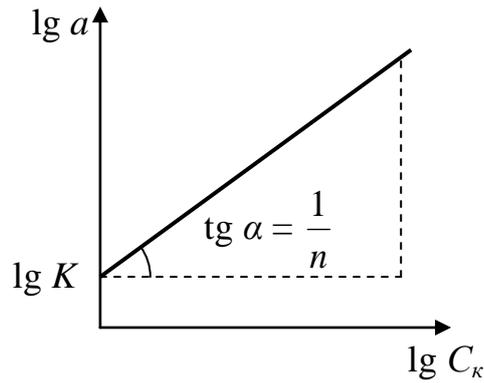


Рисунок 7.2 Определение параметров уравнения Фрейндлиха графическим методом

15. Для нахождения констант уравнения Ленгмюра построить график зависимости  $\frac{C_k}{a} = f(C_k)$ . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает величину  $\frac{1}{a_\infty \cdot K}$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $\frac{1}{a_\infty}$  (рисунок 7.3). Определить значение константы  $K$ . Подставляя константы в уравнение Ленгмюра, вычислить расчетные значения удельной адсорбции  $a_{расч.}^Л$  для всех концентраций. Результаты занести в таблицу 7.3.

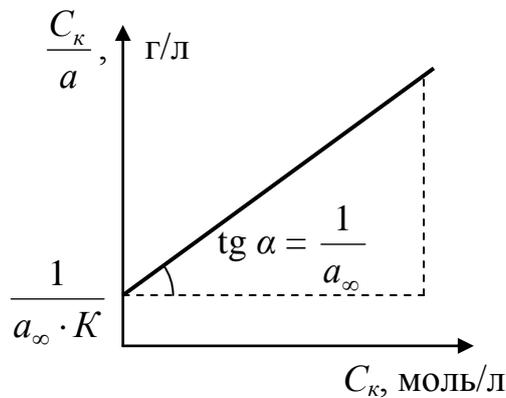


Рисунок 7.3 Определение параметров уравнения Ленгмюра графическим методом

Таблица 7.3 Сравнение экспериментальных данных, полученных по уравнению Фрейндлиха и Ленгмюра

№ колбы	$C_k$ , моль/л	Найдено		Вычислено	
		$a$	$a_{расч.}^Ф$	$a_{расч.}^Л$	

На одном и том же графике  $a=f(t)$  построить три изотермы адсорбции – экспериментальную, вычисленную по уравнению Ленгмюра и вычисленную по уравнению Фрейндлиха.

16. По близости изотерм по Ленгмюру и Фрейндлиху к экспериментальной изотерме сделать вывод, какое из уравнений – Ленгмюра или Фрейндлиха – точнее отражает процесс адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.

### Вопросы для контроля

1. Адсорбция: основные понятия и особенности адсорбционных процессов.
2. Природа адсорбционных сил.
3. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
4. Уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Графический метод определения констант этих уравнений.
5. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.
6. Приготовления растворов методом двукратного разбавления.
7. Методика изучения адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. Определение равновесной концентрации уксусной кислоты.
8. Методика обработки результатов опытов. Выбор уравнения для описания изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.

**Литература:** 2, стр. 15-23, 35-51; 3, стр. 25-27, 267-280; 4, стр. 341-366; 5, стр. 60-74, 81-83; 6, стр. 207-211, 222-232; 7, стр. 74-83.

## 8 КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Установлено, что частицы лиофобных зелей имеют *мицеллярное* строение. Исходя из строения мицеллы, объясняют их поведение в различных условиях, в том числе и в электрическом поле.

*Мицелла* в целом электронейтральная частица и состоит из:

а) *электронейтрального ядра*, представляющего собой микрокристалл или агрегат молекул низкомолекулярных соединений (например,  $mFe(OH)_3$ , где  $m = 20 \dots 500$ );

б) *адсорбционного слоя*, в который входят с большим суммарным количеством зарядов *потенциалопределяющие ионы* и с меньшим суммарным количеством зарядов – *противоионы* (например,  $nFeO^+(n-x)Cl^-$ , где  $nFeO^+$  – потенциалопределяющие ионы,  $(n-x)Cl^-$  – противоионы);

в) *диффузного слоя*, включающего в себя такое дополнительное количество противоионов, которое необходимо для полной нейтрализации зарядов, имеющих в мицелле, потенциалопределяющих ионов (например,  $xCl^-$ ).

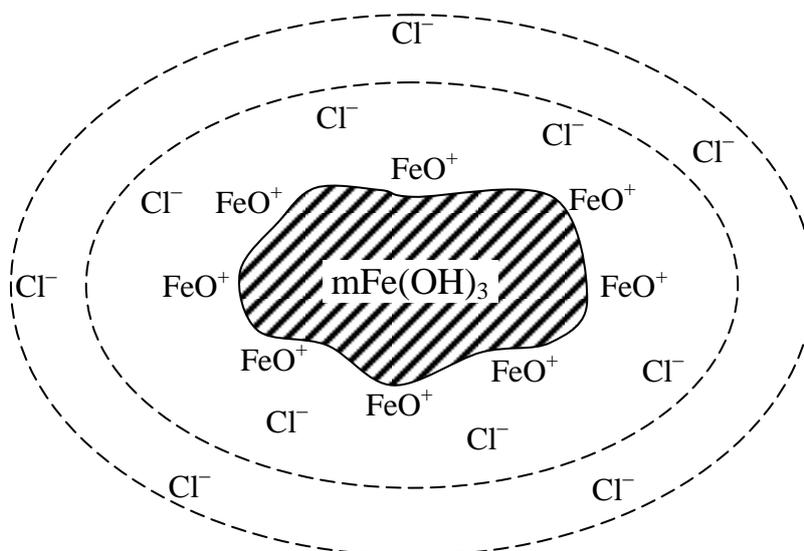
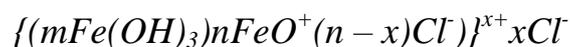


Рисунок 8.1 Схема строения мицеллы гидрозоля  $Fe(OH)_3$

Таким образом, вокруг ядра находится *двойной электрический слой*, один слой которого образован потенциалопределяющими ионами  $FeO^+$ , а другой – противоионами  $Cl^-$ . Одна часть противоионов  $Cl^-$  находится в адсорбционном слое, а другая часть – в диффузном слое (рисунок 8.1).

*Формула мицеллы* золя гидроксида железа:



Та часть мицеллы, которая находится внутри фигурных скобок, называется *гранулой*. Гранула представляет собой *компактную частицу*, состоящую из ядра

и ионов адсорбционного слоя. В различных условиях гранула ведет себя как единое целое, то есть ионы адсорбционного слоя прочно прикреплены к ядру. По этой причине поведение коллоидных систем определяется величиной заряда ядра – *электрокинетическим потенциалом* (другие названия *дзета-потенциал*, *ζ-потенциал*). Для устойчивых коллоидных систем  $|\zeta| > 25$  мВ.

Наличие диффузного слоя мицеллы обусловлено тепловым движением молекул дисперсионной среды и самих противоионов.

Для коллоидных систем различают 2 вида устойчивости:

а) *агрегативная устойчивость* – способность частиц коллоидной системы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности дисперсной фазы;

б) *кинетическая устойчивость* – способность частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения.

Агрегативная устойчивость обусловлена:

– наличием у гранул одноименных зарядов;

– наличием диффузного слоя вокруг гранул, который оказывает расклинивающее действие при их сближении.

При изменении условий коллоидная система сначала теряет агрегативную устойчивость – происходит укрупнение частиц дисперсной фазы, затем – кинетическую устойчивость (частицы выпадают в осадок или всплывают на поверхность). Подобное изменение состояния коллоидной системы, приводящее к укрупнению частиц дисперсной фазы, называется *коагуляцией*.

Коагуляцию можно вызвать путем добавления электролитов в коллоидную систему. По характеру взаимодействия ионов добавленного электролита на мицеллу золя различают *концентрационную* и *нейтрализационную коагуляцию*.

*Нейтрализационная* коагуляция происходит, если ионы добавленного электролита вступают в ионообменное взаимодействие с гранулой мицеллы. Влияние знака и величины заряда коагулирующего иона определяется *правилом Шульце-Гарди*: коагулирующим действием обладает лишь тот ион, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд иона.

Коагулирующий ион, имея более высокую величину заряда и более высокую адсорбируемость, проникает в гранулу, что приводит к нейтрализации ее заряда – ζ-потенциал уменьшается. По этой причине часть противоионов покидают диффузный слой – происходит сжатие диффузного слоя. Таким образом, уменьшается действие обоих факторов агрегативной устойчивости, что вызывает коагуляцию золя.

*Концентрационная коагуляция* происходит, если ионы электролита не вступают в ионообменное взаимодействие с гранулой мицеллы. Обычно это происходит при добавлении электролитов, содержащих одновалентные ионы. Ионы добавленного электролита снижают активность молекул дисперсионной среды. Поэтому часть ионов диффузного слоя мицеллы переходят в адсорбционный слой, что приводит к снижению ζ-потенциала и сжатию диффузного слоя. Следует

отметить, что порог коагуляции обычно при концентрационной коагуляции намного выше, чем при нейтрализационной коагуляции. *Порог коагуляции* – это минимальное количество электролита (ммоль-экв), которое вызывает явную коагуляцию 1 л золя.

## **Работа 8.1 Получение и коагуляция лиофобных коллоидных систем**

*Цель работы:* получить коллоидные системы различными способами и изучить закономерности их коагуляции при действии электролитов.

### **8.1.1 Получение золя берлинской лазури обменной реакцией**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пипетки на 10 мл – 2 шт;
- 2) пробирка;
- 3) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0,5%).

*Выполнение работы.* В пробирку с 6 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавить 1 мл 0,5%-ного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Написать формулу мицеллы образовавшегося золя, считая, что стабилизирующим электролитом является  $\text{FeCl}_3$ .

### **8.1.2 Получение золя берлинской лазури методом пептизации**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пипетки на 10 мл – 2 шт.;
- 2) воронка ( $\varnothing = 150$  мм);
- 3) фильтровальная бумага;
- 4) пробирки – 2 шт;
- 5) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (насыщ.), щавелевой кислоты (0,1 н.).

*Выполнение работы.* 1. В пробирку к 6 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавить 1 мл насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

2. Отфильтровать выпавший темно-синий осадок берлинской лазури, промыть его, добавляя к осадку на фильтре дистиллированной воды.

3. Воронку с фильтром и осадком переставить в чистую пробирку и прилить 0,1 н. раствор щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

4. Написать формулу мицеллы полученного золя считая, что потенциалопределяющими ионами являются  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , а противоионами – ионы  $\text{H}^+$ .

### **8.1.3 Получение гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом гидролиза**

*Приборы и реактивы:*

- 1) спиртовка;
- 2) пробирка;
- 3) держатель для пробирки;
- 4) пипетки на 1 и на 10 мл;
- 5) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2 н.).

*Выполнение работы.* В пробирку налить 1 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  и 10 мл дистиллированной воды. Раствор нагреть до кипения и появления красной окраски. Убедиться в том, что действительно получена коллоидная система, можно следующим образом. К 1/3 полученного золя прибавить 1 мл 2н. раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Золь на глазах мутнеет, образуются хлопья и выпадает осадок. Написать формулу мицеллы гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , в которой стабилизирующими ионами являются  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

#### **8.1.4 Получение гидрозоля серебра методом восстановления**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пробирка;
- 2) капельница;
- 3) бюретка;
- 4) спиртовка;
- 5) держатель пробирки;
- 6) растворы:  $\text{AgNO}_3$  (0,001 н.), таннина (1%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1%).

*Выполнение работы.* 1. К 10 мл 0,001 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавить 5-7 капель раствора таннина, являющегося восстановителем.

2. Подогреть полученный раствор до начала кипения, прибавить к нему при перемешивании 1%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до тех пор, пока получаемая гидрозоль металлического серебра не приобретет желтовато-красную окраску.

3. Написать формулу мицеллы полученного золя, считая, что потенциалопределяющими ионами являются  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ , а противоионами – ионы  $\text{Na}^+$ .

#### **8.1.5 Получение гидрозоля канифоли методом понижения растворимости (метод замены растворителя)**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пипетки на 1 и на 10 мл;
- 2) пробирка;
- 3) источник света;
- 4) раствор канифоли в этаноле (2%).

*Выполнение работы.* В пробирку с 10 мл дистиллированной воды при перемешивании влить 0,5 мл 2%-ного спиртового раствора канифоли. В полученном смешанном растворителе спирт-вода резко понижается растворимость смоляных кислот, из которых состоит канифоль. Появляется коллоидный раствор белого цвета, который в проходящем свете кажется красноватым, а при освещении сбоку – голубоватым (*опалесценция*).

### 8.1.6 Проверка правила Шульце-Гарди

*Приборы и реактивы:*

- 1) бюретки – 8 шт;
- 2) пробирки – 12 шт;
- 3) штатив для пробирок;
- 4) растворы KCl (0,02 M); KCl (3 M); K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02 M); K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0,02M); BaCl<sub>2</sub> (0,02 M); FeCl<sub>3</sub> (0,02 M).

*Выполнение работы.* В 6 пробирок из бюретки влить по 5 мл золя гидроксида железа, а в 6 других – по 5 мл золя берлинской лазури. В пробирки с золем гидроксида железа прилить по 1 мл раствора электролитов, а в пробирки с золем берлинской лазури – по 2 мл.

Через 10-15 минут после приливания электролита отметить наблюдаемые эффекты в таблице 8.1 символами: «пр» – прозрачный раствор, «коаг» – коагуляция, то есть помутнение раствора или образование хлопьев, «седим» – *седиментация* (выпадение осадка).

Проверить соответствие полученных результатов, предсказанным по правилу Шульце-Гарди эффектам, учитывая, что гранулы золя гидроксида железа заряжены положительно, а берлинской лазури – отрицательно.

Таблица 8.1 Влияние электролитов на золь гидроксида железа и берлинской лазури

<i>Электролит</i>	<i>Концентрация электролита, моль/л</i>	<i>Золь гидроксида железа</i>	<i>Золь берлинской лазури</i>
KCl	0,02		
KCl	3,00		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02		
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,02		
BaCl <sub>2</sub>	0,02		
FeCl <sub>3</sub>	0,02		

### 8.1.7 Определение порогов коагуляции электролитов

*Приборы и реактивы:*

- 1) бюретки – 4 шт.;
- 2) золь Fe(OH)<sub>3</sub>;
- 3) растворы: KCl (3н.); K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02 н.); K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0,001 н.).

*Выполнение работы.* Налить из бюретки в 3 пробирки по 5 мл золя гидроксида железа. В первую пробирку медленно по каплям прилить 0,001 н. раствор K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] при тщательном перемешивании. Раствор электролита прибавлять до помутнения золя во всем объеме. Отметить минимальный объем электролита, вызывающий помутнение золя.

Титровать содержимое второй пробирки 0,02 н. раствором K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а третьей пробирки – 3 н. раствором KCl.

Величину порога коагуляции вычислить по формуле:

$$C = \frac{C_M \cdot V_{\text{э}}}{V + V_{\text{э}}}, \quad (8.1)$$

где  $C$  – порог коагуляции электролита, моль/л;

$C_M$  – молярная концентрация раствора электролита, моль/л;

$V$  – объем золя, мл;

$V_{\text{э}}$  – объем добавленного раствора электролита, мл.

Представить соотношение порогов коагуляции электролитов в следующем виде:

$$\frac{C_{KCl}}{C_{K_3[Fe(CN)_6]}} : \frac{C_{K_2SO_4}}{C_{K_3[Fe(CN)_6]}} : \frac{C_{K_3[Fe(CN)_6]}}{C_{K_3[Fe(CN)_6]}}, \quad (8.2)$$

которое наглядно показывает снижение коагулирующей способности электролита с уменьшением заряда коагулирующего иона.

### Вопросы для контроля

1. Дисперсные системы и их классификация: а) по степени дисперсности; б) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды; в) по взаимодействию дисперсной фазы с дисперсионной средой; г) по взаимодействию частиц дисперсной фазы.

2. Методы получения лиофобных зольей.

3. Мицеллярная теория строения частиц лиофобных зольей.

4. Механизм нейтрализационной коагуляции лиофобных зольей.

5. Механизм концентрационной коагуляции лиофобных зольей.

6. Методики получения коллоидных систем пептизацией, обменной реакцией и гидролиза.

7. Методики получения лиофобных зольей методами восстановления и замены растворителя.

8. Методика проверки правила Шульце-Гарди.

9. Методика определения порога коагуляции электролита.

**Литература:** 2, стр. 6-10, 80-84, 104-142; 3, стр. 292-299, 310-318, 324-330, 332-338; 4, стр. 275-309, 317-322, 324, 325, 367-378; 5, стр. 143-166; 6, стр. 235-244, 251-258, 269-282; 7, стр. 84-91, 100-101, 107-115.

## **Работа 8.2 Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов**

*Цель работы:* синтез гидрозоля гидроксида железа конденсационным методом; определение порога электролитной коагуляции золя и изучение зависимости его от заряда коагулирующего иона; определение защитного числа желатина.

*Приборы и реактивы:*

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-3;
- 2) электрическая плитка;
- 3) стакан на 500 мл;
- 4) колбы на 50 мл – 10 шт;
- 5) бюретки на 25 мл – 3 шт;
- 6) пипетки на 10 мл и 5 мл;
- 7) мерные цилиндры на 25 мл и на 500 мл;
- 8) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%);  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,0125 М);  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,5 М); желатина (0,01%).

*Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3.* 1. Включить штепсель прибора в розетку (220 В), включить тумблер «СЕТЬ» (с правого торца), нажать на клавишу «ПУСК» (на табло высвечивается символ «Г») и прогреть 30 минут.

**Внимание!** Крышка кюветного отделения все время должна находиться в открытом состоянии. Крышка закрывается только на время измерения. В закрытом состоянии бортик крышки нажимает на рычаг шторки и открывается доступ света через окошко на фотоэлемент.

2. Выбрать нужную длину волны, вращая ручку, расположенную на левой стороне передней панели. Значение длины волны излучения высвечивается на верхнем цифровом табло. **Подойти к нужной длине волны со стороны более коротких волн.**

3. Заполнить одну кювету анализируемым раствором, другую – дистиллированной водой. Кювету необходимо предварительно ополоснуть исследуемым раствором и заполнить до метки. Тщательно протереть с внешней стороны те грани кюветы, через которые проходит световой поток. Установить кювету с дистиллированной водой в дальнее гнездо, а с раствором – в ближнее. Поставить рукоятку перемещения кювет в левое крайнее положение. При этом на пути луча света устанавливается кювета с водой.

4. Закрывать крышку кюветного отделения, нажать клавишу «Г». На нижнем табло появляется символ «Г».

5. Нажать клавишу «Е» (оптическая плотность). Слева от мигающей запятой высвечивается символ «Е», а справа от мигающей запятой – «0,000±0,002», означающий, что начальный отсчет оптической плотности установился правильно. Если отсчет установился с большим отклонением (например, «0,000±0,005»), нажать на клавиши «Г» и «Е» повторно, соблюдая паузу 3...5 секунд.

6. Открыть крышку кюветного отделения и нажать на клавишу «НУЛЬ», затем закрыть крышку и нажать на клавишу «Е». На нижнем табло высвечиваются символ «Е» и справа от мигающей запятой – цифры «0,000». При этом шкала показаний прибора настроена таким образом, что оптическая плотность растворителя считается равной нулю.

7. Не открывая крышку кюветного отделения установить рукоятку перемещения кювет в крайнее правое положение. При этом в световой пучок вводится кювета с раствором. На световом табло справа от мигающей запятой появляется цифра, соответствующая оптической плотности исследуемого раствора. Записать это значение как оптическую плотность данного раствора.

8. Перевести рукоятку перемещения кювет в крайнее левое положение, открыть крышку кюветного отделения, осторожно вынуть из держателя кювету с раствором и вылить ее содержимое обратно в колбу. Сполоснуть кювету несколько раз водопроводной водой, затем – дистиллированной водой и в конце – следующим анализируемым раствором.

9. Для измерения оптической плотности нового раствора повторить п.п.4...7.

10. После окончания работы вымыть кюветы, выключить тумблер «СЕТЬ», вынуть штепсель из розетки, протереть насухо ячейки держателей кювет.

*Выполнение работы:* 1. Включить фотоэлектроколориметр, поставить длину волны излучения 620 нм и прогреть прибор не менее 30 минут до начала измерения.

2. Получить гидрозоль  $Fe(OH)_3$ . Для этого налить в стакан 350 мл дистиллированной воды, довести ее до кипения и добавить при постепенном перемешивании с помощью мерного цилиндра 14 мл раствора  $FeCl_3$ . Кипятить 3...5 минут и охладить под струей водопроводной воды до комнатной температуры.

3. Отмерить в 10 колб с помощью пипетки по 10 мл золя  $Fe(OH)_3$ . Налить из бюреток в каждую колбу дистиллированную воду и раствор  $K_2SO_4$  в приведенных ниже соотношениях:

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем воды, мл	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем электролита, мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

**Внимание!** Добавить в каждую пробирку воду и электролит только за 2...4 минуты непосредственно перед измерением оптической плотности раствора.

Измерить оптическую плотность полученных растворов. Занести результаты в таблицу 8.1.

4. Построить график зависимости оптической плотности от объема добавленного электролита  $D = f(V)$ . Найти пороговый объем электролита  $V_k$ , при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения (рисунок 8.1). Вычислить порог коагуляции  $K_2SO_4$  по отношению к гидрозолью  $Fe(OH)_3$  по формуле:

$$C_k = \frac{C_m \cdot V_k}{V_{золь}}, \quad (8.3)$$

где  $C_k$  – порог коагуляции, моль/л;

$C_m$  – концентрация электролита, моль/л;

$V_k$  – пороговый объем электролита, мл;

$V_{золь}$  – объем золя, мл.

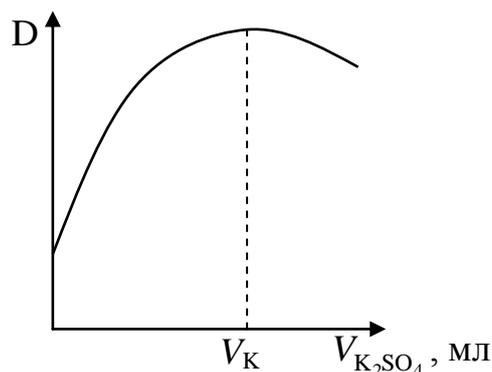


Рисунок 8.1 Определение порогового объема электролита  $V_K$

5. Найти аналогичным образом параметры  $V_K$  и  $C_K$  для электролита  $CH_3COONa$  по отношению к данному гидрозолью  $Fe(OH)_3$ . (см. пп. 3, 4).

Таблица 8.1 Результаты исследования коагуляции золя гидроксида железа электролитами

Объем электролита $V$ , мл	Оптическая плотность золя, $D$	
	Электролит $K_2SO_4$	Электролит $CH_3COONa$

6. Определить защитное число желатина относительно гидрозолью  $Fe(OH)_3$ . Для этого в 10 пробирок поместить по 10 мл золя. Воду и остальные растворы добавить в следующей последовательности – вода, раствор желатина и раствор  $K_2SO_4$  (или раствор  $CH_3COONa$  по заданию преподавателя):

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл	Вычисляется в зависимости от значения $V_K$									
Объем желатина, мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объем электролита	В объемах, соответствующих $V_K$ (см. рис.8.1)									

Объем раствора электролита взять в количестве, равным  $V_K$  для данного электролита. Исходя из этого вычислить объем воды  $V_{вода}$ , который надо добавить в каждую пробирку как  $V_{вода} = 20 - (V_{золь} + V_K + V_{жел})$ , где  $V_{жел}$  – объем раствора желатина.

**Внимание!** Электролит-коагулятор добавить через 10...15 мин после введения раствора желатина, а оптическую плотность раствора измерить через 3...5 минут после введения электролита.

Результаты занести в таблицу 8.2.

Таблица 8.2 Экспериментальные данные для определения защитного числа желатина

<i>№ пробирки</i>	<i>Объем раствора желатина, <math>V_{жел}</math></i>	<i>Оптическая плотность золя, <math>D</math></i>

7. Построить график зависимости оптической плотности растворов от добавленного объема раствора желатина  $D = f(V_{жел})$ . По графику найти объем раствора желатина  $V_{защ}$ , необходимый для предотвращения коагуляции золя (рисунок 8.2). Вычислить защитное число желатина  $S$  по отношению к гидрозолью  $Fe(OH)_3$  по формуле

$$S = \frac{C_{ст} \cdot V_{защ}}{V_{золь}}, \quad (8.4)$$

где  $S$  – защитное число стабилизатора – желатина, г/л золя;

$C_{ст}$  – концентрация раствора стабилизатора – желатина, г/л;

$V_{защ}$  – объем раствора желатина, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл;

$V_{золь}$  – объем золя, мл.

Сравнить полученное значение с литературными данными (таблица П9).

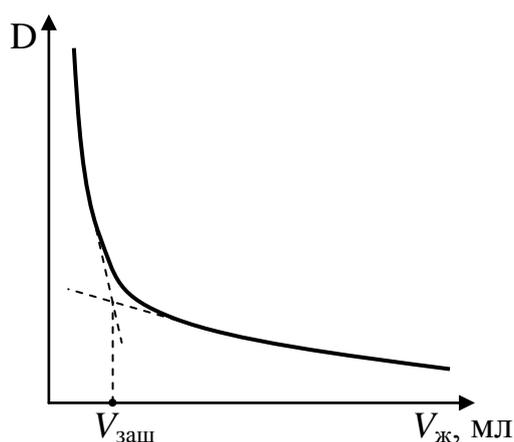


Рисунок 8.2 Определение объема раствора желатина, необходимого для предотвращения коагуляции  $V_{защ}$

## Вопросы для контроля

- 1) Общая характеристика лиофобных коллоидных систем.
- 2) Методы получения коллоидных систем.
- 3) Мицеллярная теория строения коллоидных систем.
- 4) Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных систем.
- 5) Концентрационная и нейтрализационная коагуляция коллоидных систем электролитами. Правило Шульце – Гарди.
- 6) Коллоидная защита лиофобных зольей. Золотое число.
- 7) Методика получения гидрозоль гидроксид железа.
- 8) Методика определения порога коагуляции электролитов.
- 9) Методика определения защитного числа желатина по отношению к гидрозоль гидроксид железа.

**Литература:** 2, стр. 129-146; 3, стр. 292-299, 316-319, 324-341; 4, стр. 282-288, 317-322, 324-326, 367-375, 385-388; 5, стр. 143-168; 6, стр. 239-244, 251-253, 269-286; 7, стр. 84-89, 100-101, 107-115.

## 9 ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

*Электрофорез* относится к так называемым *электрокинетическим явлениям*, наблюдаемым в дисперсных системах.

*Электрокинетические явления* – это эффекты, связанные относительным движением двух фаз под действием электрического поля, а также возникновением разности потенциалов при вынужденном относительном движении двух фаз, на границе между которыми существует двойной электрический слой. К электрокинетическим явлениям относятся *электрофорез*, *электроосмос*, *возникновение потенциала течения (эффект Квинке)* и *потенциала седиментации (эффект Дорна)*.

*Электрофорез* – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду, причем гранула мицеллы движется к одному из электродов, а ионы диффузного слоя – к другому.

На скорость движения коллоидной частицы влияет величина  $\zeta$  – потенциала, напряженность электрического поля, вязкость и диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды. Зная скорость движения частиц и значения остальных параметров, можно вычислить величину  $\zeta$  – потенциала по формуле (9.1):

$$\zeta = \frac{4\pi\eta ul}{\varepsilon E} \cdot 300^2, \quad (9.1)$$

где  $\zeta$  – электрокинетический потенциал, В;

$\eta$  – динамическая вязкость растворителя, Пз (пуаз);

$u$  – скорость движения частиц, см/с;

$l$  – расстояние между электродами, см;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;

$E$  – приложенная к электродам разность потенциалов, В;

$300^2$  – коэффициент перевода электростатической единицы в вольты.

### **Работа 9.1 Определение знака заряда частиц методом капилляризации**

*Цель работы:* научиться определять знак заряда гранулы в окрашенных золях простым методом капилляризации.

*Приборы и реактивы:*

- 1) пипетки на 1 мл – 2 шт.;
- 2) фильтровальная бумага;
- 3) золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- 4) золь берлинской лазури.

*Выполнение работы.* На листочек фильтровальной бумаги нанести 1 каплю золя берлинской лазури. На другой участок этой же бумаги нанести 1 каплю гидрозоль  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . По характеру пятна определить знак заряда гранул коллоидов. Если гранулы заряжены положительно, то золь дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно. Отрицательно заряженные золи дают равномерно до краев окрашенное пятно (рисунок 9.1).

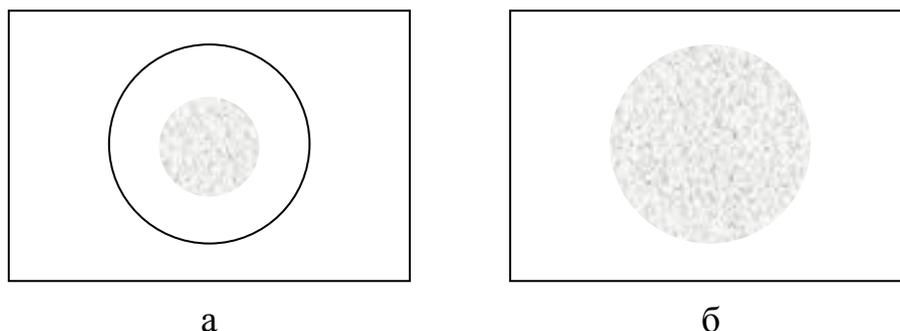


Рисунок 9.1 Определение знака заряда гранулы:  
*a* – заряд положительный, *б* – заряд отрицательный

### **Работа 9.2 Определение электрокинетического потенциала золя гидроксида железа методом электрофореза**

*Цель работы:* научиться определять знак заряда гранул коллоидных систем и измерять величину  $\zeta$ -потенциала частиц лиофобного золя методом электрофореза.

*Приборы и реактивы:*

- 1) прибор для электрофореза;
- 2) источник постоянного тока ( $U = 0 \dots 200$  В,  $I = 0 \dots 20$  мА);
- 3) электролитические ключи, заполненные студнем из агар-агара, приготовленного в растворе KCl – 2 шт.;
- 4) одножильные электрические провода ( $l \approx 1$  м) с изоляцией и с медными электродами – 2 шт.;
- 5) стаканы на 50 мл – 2 шт.;
- 6) пипетка на 10 мл;
- 7) золь Fe(OH)<sub>3</sub>;
- 8) контактная жидкость - раствор HCl ( $\chi_{HCl} = \chi_{золь}$ );
- 9) раствор CuSO<sub>4</sub> (1 М);
- 10) штатив;
- 11) подставки под стаканы – 2 шт.;
- 12) карандаш по стеклу;
- 13) линейка, катушка с ниткой.

*Выполнение работы.* 1. Прибор для электрофореза (рисунок 9.2) сполоснуть дистиллированной водой, открыть кран и через трубку с воронкой налить золь Fe(OH)<sub>3</sub> до появления его в U-образной трубке. Кран закрыть.

2. Сполоснуть U-образную трубку дистиллированной водой и небольшим количеством контактной жидкости. При этом следить за тем, чтобы под краном в объеме золя не появлялись пузырьки воздуха.

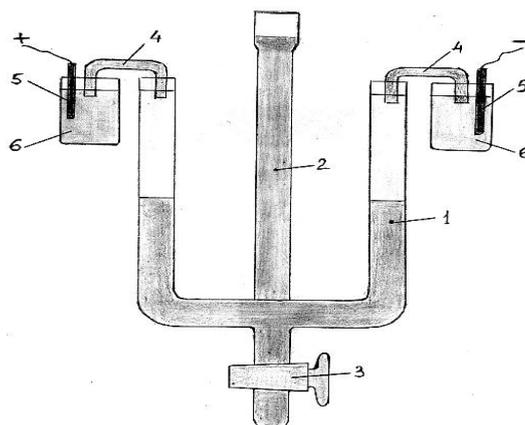


Рисунок 9.2 Прибор для электрофореза: 1 – U-образная трубка, 2 – трубка с воронкой, 3 – кран, 4 – агар-агаровые ключи, 5 – медные электроды, 6 – стаканы с раствором  $\text{CuSO}_4$

3. В U-образную трубку налить контактную жидкость на высоту примерно 5 см, а в трубку с воронкой добавить золь гидроксида железа так, чтобы его уровень был выше уровня контактной жидкости на 2-3 см.

Концентрация  $\text{HCl}$  в контактной жидкости заранее подбирается лаборантом таким образом, чтобы удельные электропроводности ее и золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имели одинаковые значения. В противном случае из-за диффузии электролитов между контактной жидкостью и золем четкой границы не получается.

4. Установить трубку на штатив. С помощью подставок установить стаканы, заполненные раствором  $\text{CuSO}_4$ . Вынуть агар-агаровые ключи из раствора  $\text{KCl}$ , промыть под струей водопроводной воды, сполоснуть дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой и с их помощью соединить концы U-образной трубки со стаканами.

5. Медленно открыть кран прибора и впустить золь в U-образную трубку со скоростью примерно 5..7 мм/мин. в одном колене трубки. По мере выравнивания уровней жидкостей постепенно с помощью пипетки добавлять золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в трубку с воронкой, обеспечивая постоянный подпор столбика золя (2..3 см). Граница между золем и контактной жидкостью должна оставаться все время возможно более четкой.

6. Когда контактная жидкость дойдет до агар-агаровых ключей и концы их погрузятся на 0,5...1 см в жидкость, кран прибора закрыть и отметить положения границ раздела между золем и контактной жидкостью в U-образной трубке с помощью карандаша по стеклу с точностью  $\pm 1$  мм.

7. Концы проводов с медными электродами опустить в стаканы с  $\text{CuSO}_4$ , а другие концы подсоединить к клеммам источника постоянного тока. Включить выпрямитель в сеть и подать к электродам напряжение 120 В. Одновременно включить секундомер.

Электрофорез протекает с достаточно хорошей скоростью при напряженности электрического поля 3...4 В/см.

**Внимание!** Включение выпрямителя в сеть осуществлять только в присутствии преподавателя. Во время проведения опыта к электродам и к растворам  $\text{CuSO}_4$  руками не прикасаться.

8. Через 30 минут выпрямитель выключить и одновременно остановить секундомер. Отсоединить выпрямитель от сети. С целью определения знака заряда частиц отметить направление перемещения границ золя.

9. С помощью линейки измерить перемещение границ между золем и контактной жидкостью на обоих коленах U-образной трубки  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$ . Для определения напряженности электрического поля измерить с помощью нитки и линейки расстояние  $l$  между концами агар-агаровых ключей вдоль U-образной трубки.

*Вычисления.* 1. Определить путь, пройденный частицей при электрофорезе только под действием электрических сил, по формуле:

$$s = \frac{\Delta h_1 + \Delta h_2}{2}. \quad (9.2)$$

2. Вычислить величину  $\zeta$ -потенциала по формуле:

$$\zeta = \frac{4\pi \eta s l (300)^2}{\varepsilon \tau E}, \quad (9.3)$$

где  $\pi = 3,14$ ;  $\eta = 0,01$  – вязкость среды, Па·с;

$s$  – путь, пройденный частицей, см;

$l$  – расстояние между концами агар-агаровых ключей вдоль U-образной трубки, см;

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость воды ( $\varepsilon = 81$ );

$\tau$  – время перемещения частиц золя, с;

$E$  – напряжение, подведенное к электродам, В.

### Вопросы для контроля

- 1) Строение мицеллы лиофобного золя.
- 2) Строение двойного электрического слоя (ДЭС) в мицелле по теории Штерна. График изменения потенциала в ДЭС. Электрокинетический потенциал.
- 3) Электрофорез. Эффект Квинке (возникновение потенциала течения).
- 4) Электроосмос. Эффект Дорна (возникновение потенциала седиментации).
- 5) Определение знака заряда коллоидной частицы методом капилляризации.
- 6) Последовательность подготовки прибора для электрофореза.
- 7) Методика проведения опыта и обработки результатов. Определение знака заряда частиц и оценка устойчивости коллоидной системы.

**Литература:** 2, стр. 101-115; 3, стр. 316-323; 4, стр. 313-322; 5, стр. 106-120; 6, стр. 264-272; 7, стр. 100-106.

## 10 ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

*Лиофильные коллоиды* характеризуются интенсивным взаимодействием молекул дисперсионной среды с макромолекулами дисперсной фазы. Поэтому процесс растворения высокомолекулярного соединения (ВМС) происходит в две стадии.

На первой стадии происходит набухание образца ВМС. Происходит сольватация макромолекул и при этом выделяется теплота  $\Delta H < 0$ . Так как не происходит существенное изменение энтропии ( $\Delta S \cong 0$ ), то движущей силой процесса набухания является *энтальпийный фактор* ( $\Delta H \cong \Delta G < 0$ ).

На второй стадии происходит растворение набухшего образца ВМС. Выделение теплоты прекращается ( $\Delta H \cong 0$ ), но происходит возрастание энтропии системы ( $\Delta S > 0$ ). Поэтому движущей силой второй стадии образования лиофильного золя является *энтропийный фактор* ( $-T\Delta S \cong \Delta G < 0$ ).

В целом происходит снижение свободной энергии системы и процесс образования лиофильного золя протекает *самопроизвольно*. Поэтому лиофильные золи являются *термодинамически устойчивыми системами*.

*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  $-\text{NH}_2$ .

Различают 4 уровня организации структуры белков.

*Первичная структура* представляет собой полипептидную цепь, в которой остатки аминокислот расположены в определенной последовательности согласно генетической информации. В зависимости от этой информации возможны следующие виды белковых молекул: а)  $n_{\text{COOH}} > n_{\text{NH}_2}$ ; б)  $n_{\text{COOH}} \cong n_{\text{NH}_2}$ ; в)  $n_{\text{COOH}} < n_{\text{NH}_2}$ , где  $n$  – число функциональных групп.

*Вторичная структура* возникает в результате образования спиралевидной конформации макромолекулы белка.

*Третичная структура* – это глобула или фибрилла, образованная из спиралевидной макромолекулы.

В достаточно кислых растворах группы  $-\text{COOH}$  находятся в неионизированном состоянии, в то время как аминогруппы представлены в виде  $-\text{NH}_3^+$ . Поэтому в сильнокислых растворах макромолекула белка имеет определенный суммарный положительный заряд. Положительно заряженные участки макромолекулы отталкиваются друг от друга и молекула белка принимает форму развернутого клубка.

В щелочных растворах, наоборот, ионизированы карбоксильные группы  $\text{COO}^-$ , а аминогруппы нейтральны  $\text{-NH}_3\text{OH}$ . Поэтому макромолекула в целом несет определенный отрицательный заряд. Отрицательно заряженные участки молекулы отталкиваются друг от друга и разворачивают молекулярный клубок.

При переходе от кислых растворов к щелочным растворам (или наоборот) существует определенное значение рН, при достижении которого заряд молекулы белка становится нейтральным.

*Изоэлектрическое состояние* – это состояние молекулы белка, при котором суммарный заряд его функциональных групп равен нулю. В изоэлектрическом состоянии спираль макромолекулы сворачивается в клубок.

*Изоэлектрическая точка (ИЭТ)* – это значение рН раствора белка, при котором возникает изоэлектрическое состояние. В изоэлектрической точке свойства растворов белков резко меняются – имеют наименьшую вязкость, минимум оптической плотности. В изоэлектрическом состоянии белки плохо растворимы и поэтому в растворах с  $\text{pH}=\text{ИЭТ}$  наблюдается максимальная скорость коагуляции – растворы быстро мутнеют и имеют максимум оптической плотности. ИЭТ различных белков имеют разные значения (таблица П 10).

### **Работа 10.1 Определение изоэлектрической точки желатина вискозиметрическим методом**

*Цель работы:* определить изоэлектрическую точку желатина вискозиметрическим методом.

*Приборы и реактивы:*

- 1) вискозиметр Оствальда (диаметр капилляра 0,56 мм или 0,73 мм);
- 2) резиновая трубка с грушей;
- 3) штативы – 4 шт;
- 4) секундомер;
- 5) колбы на 50 мл – 9 шт;
- 6) пипетка на 10 мл;
- 7) бюретки на 25 мл – 3 шт;
- 8) стеклянная воронка с диаметром 3 см;
- 9) 1,5%-ный свежеприготовленный и отфильтрованный раствор желатина;
- 10) 0,05 М раствор  $\text{HCl}$ ;
- 11) 0,01 М раствор  $\text{KOH}$ .

*Выполнение работы.* 1. В пронумерованные колбы (1...9) внести с помощью бюреток следующие объемы растворов и дистиллированной воды:

Номер колбы .....	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем $\text{HCl}$ , мл .....	10	4	1	0,5	-	-	-	-	-
Объем, $\text{KOH}$ , мл .....	-	-	-	-	-	1	3	6	10
Объем воды, мл .....	-	6	9	9,5	10	9	7	4	-

2. В каждую колбу с помощью пипетки добавить по 10 мл свежеприготовленного, отфильтрованного и охлажденного до комнатной температуры раствора желатина и оставить на 10 минут.

3. Заполнить резервуар вискозиметра через воронку дистиллированной водой, убрать воронку, закрыть пальцем верхнее отверстие правого колена и с помощью груши продавить воду через капилляр вверх выше верхней метки. Убрать палец с отверстия правого колена, включить секундомер при прохождении мениска воды через верхнюю метку и выключить его при прохождении мениска через нижнюю метку. Так измерить время истечения воды, заключенного в объем между верхней и нижней метками, через капилляр вискозиметра. Измерения проводить с точностью  $\pm 0,2$  с. Определять время истечения несколько раз до тех пор, пока не получатся три значения, различающиеся между собой не более, чем на 0,4 с.

4. По полученным результатам найти среднее арифметическое времени истечения воды  $\tau_{\text{воды}}$ , определить по таблице П.12 значение вязкости воды при данной температуре  $\eta_{\text{воды}}$  и вычислить *постоянную вискозиметра Z* по формуле:

$$Z = \frac{\eta_{\text{воды}}}{\tau_{\text{воды}}}. \quad (10.1)$$

5. Измерить только по одному разу время истечения  $\tau_x$  всех приготовленных растворов последовательно с 1 по 9 колб. После каждого измерения вискозиметр тщательно сполоснуть. При споласкивании необходимо проследить за тем, чтобы жидкость не попала в резиновую трубку.

6. Вычислить вязкость растворов желатина по формуле:

$$\eta_x = Z \cdot \tau_x \quad (10.2)$$

Результаты занести в таблицу 10.1.

Таблица 10.1 Результаты измерений вязкости растворов желатина

<i>Исследуемый раствор</i>	<i>№ колбы</i>	<i>pH раствора</i>	<i>Время истечения жидкости, с</i>	<i>Вязкость растворов, Па·с</i>
Вода	—			
Раствор желатина	1	1,5		
	2	2,2		
	3	4,0		
	4	4,7		
	5	5,5		
	6	6,1		
	7	7,1		
	8	7,8		
	9	10,0		

7. Построить график зависимости  $\eta_x = f(pH)$ . Известно, что в изоэлектрической точке вязкость растворов полиэлектролитов имеет минимальное значение.

Поэтому по минимуму кривой полученной зависимости на оси абсцисс определить изоэлектрическую точку желатина (ИЭТ) – значение рН, при котором заряд молекулы белка становится равным нулю (рисунок 10.1).

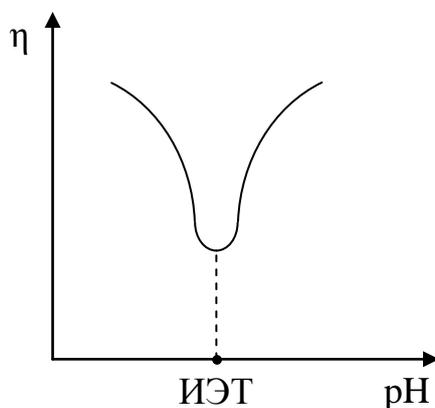


Рисунок 10.1 Определение изоэлектрической точки белка по зависимости вязкости от рН

### **Работа 10.2 Определение изоэлектрической точки желатина фотоэлектроколориметрическим методом**

*Цель работы:* определить изоэлектрическую точку желатина фотоэлектроколориметрическим методом.

*Приборы и реактивы:*

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-3;
- 2) кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм – 2 шт;
- 3) растворы желатина с разным значением рН, приготовленные в предыдущей работе – 9 шт.

*Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3.* Включить штепсель КФК-3 в розетку (220в), включить тумблер «сеть» (с правого торца); нажать на клавишу «ПУСК» (на табло высвечивается символ «Г») и прогреть 30 минут.

**Внимание!** Крышка кюветного отделения должна находиться в открытом состоянии. Крышка закрывается только на время измерения.

1. Установить кювету с растворителем в дальнее гнездо, а с раствором – в ближнее. Рукоятку перемещения кювет ставить в левое крайнее положение.

2. Вращая ручку, расположенную на левой стороне передней панели, выбрать нужную длину волны (364 нм). Длина волны высвечивается на верхнем цифровом табло.

3. Закрывать крышку кюветного отделения, нажать клавишу «Г». На нижнем табло появляется символ «Г».

4. Нажать клавишу «Е» (оптическая плотность). Слева от мигающей запятой высвечивается символ «Е», а справа от мигающей запятой – «0,000 ± 0,002», означающий, что начальный отсчет оптической плотности установлен правильно. Если отсчет «0,000 ± 0,002» установился с большим отклонением, нажать на клавиши «Г» и «Е» повторно, соблюдая паузу 3-5 секунд.

5. Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «нуль», закрыть крышку, нажать клавишу «Е».

6. Рукоятку перемещения кювет установить в крайнее правое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с раствором. На световом табло справа от мигающей запятой появляется цифра, соответствующая оптической плотности исследуемого раствора.

7. При измерении оптической плотности другого раствора повторить п.п.2.7.

*Выполнение работы.* 1. Измерить оптические плотности растворов желатина в порядке убывания значения рН, то есть измерения начинать с раствора в колбе № 9 и постепенно перейти к раствору в колбе № 1.

2. Вычислить показатели мутности растворов  $Z$  по формуле:

$$Z = \frac{2,3 \cdot D}{l}, \quad (10.3)$$

где  $Z$  – показатель мутности,  $\text{см}^{-1}$ ;

$D$  – оптическая плотность;

$l$  – длина кюветы, см.

3. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу 10.2

Таблица 10.2 Результаты измерений и вычислений для определения изоэлектрической точки желатина фотоэлектроколориметрическим методом.

<i>Номер колбы</i>	<i>рН раствора</i>	<i>Оптическая плотность, D</i>	<i>Показатель мутности, Z</i>

4. Построить график зависимости  $Z = f(pH)$  и по максимуму на кривой зависимости найти значение изоэлектрической точки (ИЭТ), находящейся на оси абсцисс.

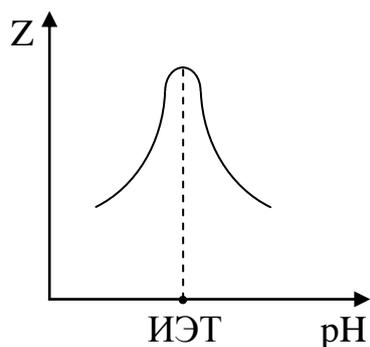


Рисунок 10.2 Определение изоэлектрической точки белка по зависимости оптической плотности от pH

### Вопросы для контроля

1. Общая характеристика лиофильных коллоидов.
2. Молекулярная теория строения частиц растворов ВМС.
3. Нарушение устойчивости растворов ВМС: коацервация, высаливание и денатурация.
4. Строение белковых молекул.
5. Влияние pH на заряд и структуру молекулы белка. Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка.
6. Методика приготовления растворов желатина с разными значениями pH.
7. Методика определения ИЭТ по вязкости раствора.
8. Методика определения ИЭТ по мутности раствора.

**Литература:** 2, стр. 178-187; 3, стр. 351-367; 4, стр. 326-340; 5, стр. 288-297; 6, стр. 312-328; 7, стр. 101-103.

## 11 ПОЛУКОЛЛОИДЫ

*Полуколлоиды* – это вещества, которые с одним и тем же растворителем в зависимости от условий образуют истинный и коллоидный раствор.

Для таких систем характерно существование динамического равновесия:  
*истинный раствор*  $\rightleftharpoons$  *коллоидный раствор*

Полуколлоидные системы образуются при растворении поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также некоторых красителей и таннидов.

Различают *ионогенные* и *неионогенные* коллоидные ПАВ.

*Ионогенные* коллоидные ПАВ включают в себя:

1) *анионные ПАВ* – ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно – активного аниона, к ним относятся карбоновые кислоты и их соли; алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты;

2) *катионные ПАВ* – ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона. Как правило, это соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

3) *амфолитные ПАВ* – это ПАВ, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный характер, а другая основной, к ним, например, относятся аминокислоты.

*Неионогенные* коллоидные ПАВ – ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы, это соединения, полученные на основе окиси этилена путем присоединения ее к спиртам, карбоновым кислотам, аминам.

Растворы полуколлоидов образуются самопроизвольно, они значительно снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, способны к мицеллообразованию и солубилизации.

При малых концентрациях водные растворы полуколлоидов являются молекулярно-дисперсными системами, а при повышении концентрации в них появляются *мицеллы*, образованные в виде агрегатов особого строения из дифильных молекул ПАВ, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро.

Форма образующихся мицелл зависит от концентрации ПАВ в растворе. При небольших концентрациях ПАВ образуются *сферические мицеллы*, в которых полярные группы находятся на поверхности сферы, а углеводородные радикалы направлены к центру сферы (*мицеллы Гартли*). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ увеличивается концентрация сферических мицелл, которые затем начинают перестраивать структуру, образуя *цилиндрические мицеллы*. В них полярные группы располагаются на поверхности цилиндра, а углеводородные радикалы направлены к оси цилиндра. При более высоких концентрациях возникают *пластинчатые мицеллы*, в которых полярные группы располагаются на поверхности пластинок, а углеводородные радикалы направлены вовнутрь пластинки. Цилиндрические и пластинчатые мицеллы также называют *мицеллами Мак – Бена*.

Важнейшей характеристикой полуколлоидов является *критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)*. Так называют минимальную концентрацию

растворенного вещества, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. ККМ выражается в моль/л или в % растворенного вещества.

Значение ККМ зависит от различных факторов: природы полуколлоида, температуры, присутствия примесей (особенно электролитов) и других. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала ККМ уменьшается. Аналогично действует и понижение температуры. Добавление электролитов приводит к уменьшению ККМ ионогенного ПАВ, но не оказывает существенного влияния на ККМ неионогенного ПАВ.

ККМ можно определить по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности по изменениям осмотического давления, поверхностного натяжения, электропроводности раствора и оптических его характеристик. Так при переходе от истинного раствора к коллоидному раствору изменяется размер кинетически активных частиц (ионы, молекулы, мицеллы) и их число, и на графике «свойство-концентрация» появляется точка излома, отвечающая ККМ.

Одним из важнейших свойств полуколлоидов, из-за которого они находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства и часто встречаются в природе, является *солюбилизация*.

*Солюбилизация* – это самопроизвольный процесс перехода нерастворимых или малорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу в присутствии полуколлоидов.

Механизм солюбилизации заключается в вовлечении молекулы нерастворимого вещества в гидрофобном ядре мицеллы полуколлоида и переносе его из поверхности в объем раствора. Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации выше ККМ число мицелл увеличивается, и солюбилизация идет более интенсивно. Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизующей способностью по сравнению с неионогенными.

Очень высока солюбилизующая активность биологически активных коллоидных электролитов – холата и дезоксихолата натрия, содержащихся в составе желчи, которые обеспечивают солюбилизацию жиров в желудочном соке.

Явлением солюбилизации объясняется высокая моющая активность ПАВ.

### **Работа 11.1 Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активных веществ кондуктометрическим методом**

*Цель работы:* определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворах олеата натрия и стеарата натрия кондуктометрическим методом.

*Приборы и реактивы:*

- 1) кондуктометр «Анион - 020»;
- 2) стакан на 100 мл;
- 3) стакан на 500 мл;
- 4) мерный цилиндр на 100 мл;
- 5) пипетка на 50 мл – 2 шт;
- 6) раствор олеата натрия (0,04 М);
- 7) раствор стеарата натрия (0,02 М).

Описание прибора и методику кондуктометрических измерений смотри в работе 6.2 “Электропроводность растворов”.

*Выполнение работы.* 1. Включить кондуктометр и прогреть не менее 3 минут. Установить на дисплее режим измерения, определяемый позициями «УЭП» и «---». При этом прибор выдает значение удельной электропроводности раствора при данной температуре.

2. Отмерить в измерительный стакан с помощью мерного цилиндра 100 мл раствора олеата натрия. Погрузить в раствор датчик прибора и записать результат измерения после стабилизации показания прибора. Обратит внимание на показание прибором размерности удельной электропроводности (мСм/см или мкСм/см).

3. Вынуть датчик прибора и поместить его в стакан на 500 мл с дистиллированной водой.

4. Отобрать из измерительного стакана с помощью пипетки 50 мл раствора и вместо него к оставшемуся раствору олеата натрия добавить 50 мл дистиллированной воды. Приготовленный таким образом раствор имеет концентрацию в два раза меньшую, чем предыдущий раствор олеата натрия (0,02М).

5. Вынуть датчик прибора из воды, высушить его с помощью фильтровальной бумаги и погрузить в измерительный стакан. Осторожно перемешать содержимое стакана с помощью датчика до стабилизации показания прибора.

6. Поместить датчик прибора обратно в стакан на 500 мл с водой.

7. Приготовить аналогичным образом остальные растворы с концентрациями 0,01М; 0,005М; 0,0025М, 0,00125М и 0,000625М путем последовательного двукратного разбавления предыдущего раствора и измерить их удельные электропроводности.

8. Вычислить молярные электропроводности растворов по формуле (11.1):

$$\lambda = \frac{\chi}{1000 \cdot C_m}, \quad (11.1)$$

где  $\lambda$  – молярная электропроводность, См·см<sup>2</sup>/моль;

$\chi$  – удельная электропроводность, мкСм/см;

$C_m$  – молярная концентрация олеата натрия, моль/л.

Занести результаты в таблицу 11.1.

Таблица 11.1 Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации олеата натрия.

<i>№ п/п</i>	<i>C<sub>м</sub>, моль/л</i>	<i>χ, мкСм/см</i>	<i>λ, См·см<sup>2</sup>/моль</i>

9. Построить график зависимости  $\lambda = f(C_m)$  и определить по излому на кривой значение ККМ для олеата натрия. Сравнить полученное значение с литературными данными (таблица П11).

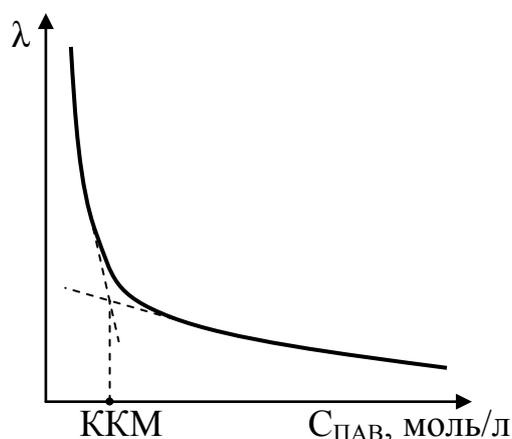


Рисунок 11.1 Определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ

10. Аналогичным образом определить ККМ для стеарата натрия. Так как растворимость стеарата натрия низкая, то кондуктометрические измерения провести при температуре  $50^{\circ}\text{C}$ , поместив измерительную ячейку с раствором в водяную баню. Концентрации для стеарата натрия: 0,02М, 0,01М, 0,005М, 0,0025М, 0,00125М.

### Вопросы для контроля

1. Поверхностно-активные вещества: строение и классификация.
2. Зависимость формы мицеллы от концентрации раствора ПАВ и от природы растворителя.
3. Число гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) и его роль в классификации ПАВ по применению.
4. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и методы ее определения.
5. Солюбилизация и ее практическое значение.
6. Определение ККМ олеата натрия.
7. Определение ККМ стеарата натрия.

**Литература:** 2, стр. 163-167; 3, стр. 288-291, 374-378; 5, стр. 297-311; 6, стр. 309-311.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая химия: Учебник для хим. спец. вузов / Под редакцией А.Г. Стромберга. – М.: Высшая школа, 2001. – 527с.
2. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.: Изд-во «Лань», 2003. – 336 с.
3. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
4. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1983. – 408 с.
5. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия: Учебник для вузов. – М.: ВЛАДМО, 1999. – 320 с.
6. Заплишный В.Н. Физическая и коллоидная химия. – Краснодар: ГУП «Печатный двор Кубани», 2001. – 344 с.
7. Нигматуллин Н.Г. Лекции по физической и коллоидной химии: Учебное пособие. – Уфа.: Изд-во БГАУ, 2001. – 124 с.
8. Комплекс учебно-лабораторный «Химия». Модуль «Универсальный контроллер». Руководство по эксплуатации РЭ 9667-042-02069303-2003. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 17 с.
9. Комплекс учебно-лабораторный «Химия». Модуль «Термостат». Руководство по эксплуатации РЭ 9667-042-02069303-2003. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 7 с.
10. Комплекс учебно-лабораторный «Химия». Модуль «Термический анализ». Руководство по эксплуатации РЭ 9667-042-02069303-2003. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 7 с.
11. Комплекс учебно-лабораторный «Химия». Модуль «Электрохимия». Руководство по эксплуатации РЭ 9667-042-02069303-2003. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 6 с.
12. Колпаков В.А. Термохимия. Методические указания. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 24 с.
13. Колпаков В.А., Романенко С.В. Химическая кинетика. Методические указания. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 24 с.
14. Романенко С.В. Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах. Термический анализ. Методические указания. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 24 с.
15. Романенко С.В. Равновесные электродные процессы. Потенциометрия. Методические указания. – Томск: изд. ТПУ, 2004. – 36 с.
16. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. Под ред. проф. Фролова Ю.Г. и доц. Гродского А.С. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
17. Цюрупа Н.Н. Практикум по коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1963. – 184 с.
18. Курамшин Э.М., Зворыгина О.Б., Журкин О.П. Практикум по физической химии. – Уфа: изд. УГНТУ, 2001. – 187 с.
19. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1962. – 339 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1 Некоторые физические постоянные

<i>Название постоянной</i>	<i>Размерность</i>	<i>Значение</i>
Постоянная Авогадро $N_A$ Универсальная газовая постоянная $R$	$\text{моль}^{-1}$	$6,02 \cdot 10^{23}$
	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	8,314
	$\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	1,987
	$\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	0,082
	$\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$	$1,38 \cdot 10^{-23}$
Постоянная Больцмана $k = R/N_A$	$\frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$	$9,65 \cdot 10^4$
Постоянная Фарадея $F$	$\frac{\text{л}}{\text{моль}}$	22,4
Нормальный молярный объем газа $V_0$	Па	101325
Нормальное атмосферное давление $p_0$		

Таблица П.2 Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их обозначения

<i>Множитель</i>	<i>Наименование</i>	<i>Обозначение</i>	<i>Множитель</i>	<i>Наименование</i>	<i>Обозначение</i>
$10^{12}$	тера	Т	0,1	деци	д
$10^9$	гига	Г	$10^{-2}$	санتي	с
$10^6$	мега	М	$10^{-3}$	милли	м
$10^3$	кило	к	$10^{-6}$	микро	мк
$10^2$	гекто	г	$10^{-9}$	нано	н
10	дека	да	$10^{-12}$	пико	п

Таблица П.3 Коэффициенты Стьюдента  $t(P, f)$  при различных значениях заданной вероятности  $P$  и числа операций  $n$

$f = n-1$	$P$			$f = n-1$	$P$		
	$0,9$	$0,95$	$0,99$		$0,9$	$0,95$	$0,99$
1	6,31	12,71	63,66	6	1,94	2,45	3,71
2	2,92	4,30	9,92	7	1,89	2,36	3,50
3	2,35	3,18	5,84	8	1,86	2,31	3,35
4	2,13	2,78	4,60	9	1,83	2,26	3,25
5	2,01	2,57	4,03	10	1,81	2,23	3,17

Таблица П.4 Первые интегральные теплоты растворения  $\Delta H_0$  солей в воде при 25<sup>0</sup>С

<i>Соль</i>	$\Delta H_0$ ,		<i>Соль</i>	$\Delta H_0$ ,	
	<i>кДж/моль</i>	<i>ккал/моль</i>		<i>кДж/моль</i>	<i>ккал/моль</i>
CaCl <sub>2</sub>	-82,93	-19,82	NH <sub>4</sub> Cl	14,73	3,520
KBr	20,04	4,790	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	25,77	6,160
KCl	17,23	4,119	NaBr	-0,63	-0,150
KI	20,50	4,900	NaCl	3,89	0,930
KNO <sub>3</sub>	34,93	8,348	NaI	-7,57	-1,81

Таблица П.5 Плотность водных растворов хлороводородной (соляной) кислоты HCl

<i><math>\rho</math>, г/мл</i>	<i>Концентрация</i>		
	<i>%</i>	<i>моль/л</i>	<i>г/л</i>
1,000	0,36	0,0987	3,60
1,005	1,360	0,3745	13,65
1,010	2,364	0,6547	23,87
1,015	3,374	0,939	34,24
1,020	4,388	1,227	44,74
1,025	5,408	1,520	55,42
1,030	6,433	1,817	66,25
1,035	7,464	2,118	77,22

Таблица П.6 Плотность водных растворов гидроксида натрия NaOH

<i><math>\rho</math>, г/мл</i>	<i>Концентрация</i>		
	<i>%</i>	<i>моль/л</i>	<i>г/л</i>
1,000	0,159	0,0398	1,592
1,005	0,602	0,151	6,040
1,010	1,04	0,264	10,56
1,020	1,94	0,494	19,76
1,030	2,84	0,731	29,24
1,040	3,74	0,971	38,84
1,050	4,65	1,222	48,88

Таблица П.7 Произведения растворимости малорастворимых солей серебра в воде (25<sup>0</sup>С)

<i>Вещество</i>	<i>ПР</i>
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,2 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$10^{-20}$

Таблица П.8 Термодинамические свойства ионов и неорганических соединений в водных растворах при 298 К и 1 атм

	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/моль·К
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0
OH <sup>-</sup> (aq)	-229,99	-157,24	-10,75
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	-237,13	69,91
Fe <sup>2+</sup> (aq)	-89,1	-78,90	-137,7
Fe <sup>3+</sup> (aq)	-48,5	-4,7	-315,9
Γ (aq)	-55,19	-51,57	111,3
I <sub>2</sub> (т)	0	0	116,35

Таблица П.9 Защитное действие некоторых коллоидов

<i>Высокомолекулярное соединение</i>	<i>Золотое число, мг</i>	<i>Рубиновое число, мг</i>	<i>Железное число, мг</i>
Желатин	0,008	2,5	5,0
Казеинат натрия	0,01	0,4	-
Гемоглобин	0,25	0,8	-
Яичный альбумин	2,50	2,0	15,0
Крахмал	25,00	20,0	20,0

Таблица П.10 Изoeлектрические точки некоторых белков

<i>Белок</i>	<i>ИЭТ</i>	<i>Белок</i>	<i>ИЭТ</i>
Фиброин шелка	2,0...2,4	Сывороточный альбумин	4,88
Лактоглобулин	4,5...5,5	Инсулин	5,30...5,35
Казеин	4,6	Глобулин	5,4
Желатин	4,7	Гемоглобин	6,79...6,83
Альбумин яйца	4,8	Глиадин пшеницы	9,8

Таблица П.11 Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) некоторых соединений

<i>Соединение</i>	<i>T, K</i>	<i>ККМ, моль/л·10<sup>4</sup></i>
Деаноат натрия C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COONa	298	940
Мирилат натрия C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COONa	298	69
Стеарат калия C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOK	323	5
Олеат калия C <sub>13</sub> H <sub>33</sub> COOK	298	12
Олеат натрия C <sub>13</sub> H <sub>33</sub> COONa	298	15
Пальмитат калия C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOK	323	22
Холат натрия	298	130

Таблица П.12 Зависимость вязкости воды от температуры

<i>t, °C</i>	<i>Вязкость, Па·с</i>	<i>t, °C</i>	<i>Вязкость, Па·с</i>
16	1,1111	22	0,9579
18	1,0559	24	0,9142
20	1,0050	26	0,8737

Таблица П.13 Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25<sup>0</sup>C

<i>Электрод</i>	<i>Реакция</i>	<i>E<sup>0</sup>, В</i>
Mg <sup>2+</sup> , Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Mg	-2,363
Zn <sup>2+</sup> , Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Zn	-0,763
Fe <sup>2+</sup> , Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Fe	-0,440
Ag, AgI, I <sup>-</sup>	AgI + e ⇌ Ag + I <sup>-</sup>	-0,152
Pb <sup>2+</sup> , Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Pb	-0,126
H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup> + 2e ⇌ 1/2 H <sub>2</sub>	0,000
Ag, AgBr, Br <sup>-</sup>	AgBr + e ⇌ Ag + Br <sup>-</sup>	+0,071
Ag, AgCl, Cl <sup>-</sup>	AgCl + e ⇌ Ag + Cl <sup>-</sup>	+0,222
Cu <sup>2+</sup> , Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e ⇌ Cu	+0,337
Ag <sup>+</sup> , Ag	Ag <sup>+</sup> + e ⇌ Ag	+0,799

Приложение П.14 Структура меню контроллера

После включения контроллера и остановки рекламы на дисплее отображается первый пункт основного меню. Надпись «Меню:» в верхней строке означает, что отображается основное меню. Структура меню контроллера:

### 1. Выбор установки:

- 1) термический анализ;
- 2) электрохимия;
- 3) термостат + электрохимия;
- 4) давление;
- 5) оригинальная установка;
- 6) сброс настроек, каналов и памяти.

2. Каналы измерения (6 каналов для слежения за параметрами процесса, 2 канала – служебные). К каждому каналу можно подключить следующие типы датчиков:

- 1) термодатчик;
- 2) термопара ТХА;
- 3) ЭДС (\* \*\*\*\*);
- 4) ЭДС (\* \*\*\*\*);
- 5) входной ток;
- 6) проводимость;
- 7) давление;
- 8) (E4 – E5)(\* \*\*\*\*).

### 3. Исполнительные устройства:

- 1) магнитная мешалка;
- 2) термостат;
- 3) источник ЭДС;
- 4) источник тока;
- 5) вентилятор;
- 6) нагреватель;
- 7) источник переменного напряжения.

### 4. Мониторинг текущей работы:

- 1) панель контроля текущего состояния каналов измерения:
  - 4 строчки первого столбца отображают результаты измерений с 1 по 4 каналы; в первой и второй строках 2-го столбца отображаются результаты измерений 5-го и 6-го каналов; третья и четвертая строка выдают параметров режима записи – интервала времени до последующего измерения и номера ячейки (банка) памяти, в которую будет производиться запись результатов последующего измерения;
- 2) панель управления режимами измерения и записи результатов

### 5. Просмотр данных.

Данный пункт предназначен для просмотра содержимого банков памяти. В 1-м столбце, сверху вниз отображаются результаты измерений, полученные с 1-го по 4-й канал. Во 2-м столбце в 1-й и 2-й строках отображаются результаты измерений, полученные на 5-м и 6-м каналах соответственно; в 3-й строке находится номер банка памяти, а в 4-й строке – номер ячейки.

### 6. Настройка.

В данном пункте меню задается параметр «число измерений», который ограничивает количество записей данных в указанном банке памяти в ходе эксперимента.