

Учреждение образования
"Брестский государственный технический университет"
Кафедра инженерной экологии и химии

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам по разделу
"ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ"
курса "Общая, физическая и неорганическая химия"
и курса "Химия"

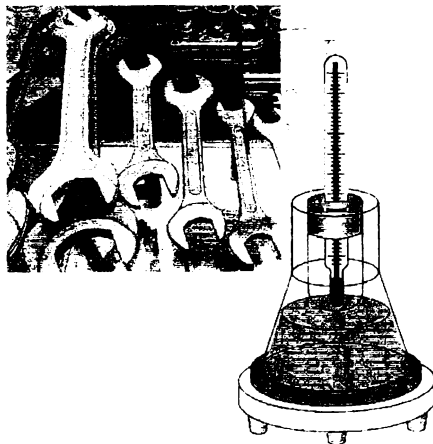
для студентов специальностей:

36 01 01 "Технология машиностроения",

36 01 03 "Технология и оборудование машиностроительного производства",

37 01 06 "Техническая эксплуатация автомобилей"

53 01 01 "Автоматизация технологических процессов и производств",



Брест
2003

УДК 541.1 (076.5)

Методические указания содержат описание лабораторных работ по физической химии, предусмотренных программой курса "Общая, неорганическая и физическая химия" для студентов специальностей 36 01 01, 36 01 03, 37 01 06 и 53 01 01 выполняемых в учебном процессе на кафедре инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Составители: Басов С.В., *к.т.н., доцент,*
Халецкий В.А., *старший преподаватель,*
Строкач П.П., *к.т.н., профессор*
Кафедра инженерной экологии и химии
Брестского государственного технического университета

Рецензент: Новиков Д.В., *к.х.н., научный сотрудник*
Лаборатория морфологии полимеров
Институт высокомолекулярных соединений (г. Санкт-Петербург)
Российская академия наук

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические указания предназначены для студентов нехимических специальностей технических вузов и содержат описание двенадцати лабораторных работ по физической химии. Представленные лабораторные работы охватывают все основные разделы курса физической химии, предусмотренные учебной программой дисциплины «Общая, неорганическая и физическая химия» для студентов специальности 53 01 01 «Автоматизация технологических процессов и производств» и ряд специальных разделов курса «Химия» для студентов специальностей 36 01 01 «Технология машиностроения», 36 01 03 «Технология и оборудование машиностроительного производства» и 37 01 06 «Техническая эксплуатация автомобилей».

Лабораторный практикум ставит своей целью практическое ознакомление студентов с основными закономерностями изучаемой науки, современными физико-химическими методами анализа, а так же развитие навыков экспериментальной работы и техники обработки получаемых результатов.

В соответствии с этим в настоящих методических указаниях описание лабораторных работ состоит из теоретической и экспериментальной частей, а также списка литературы для самостоятельной подготовки к работе. Предшествующее каждой лабораторной работе теоретическое введение, несмотря на краткость изложения, содержит основной материал, необходимый для сознательного выполнения работ.

Экспериментальная часть описана достаточно подробно, содержит все указания, необходимые для самостоятельного проведения исследований и представлении результатов.

Лабораторные работы № 5, 7 - 12 составлены С.В. Басовым, № 1 - 4 и № 6 С.В. Басовым и В.А. Халецким. Все иллюстрации и оригинал-макет методических указаний подготовил В.А. Халецкий. Общую редакцию методических указаний выполнил профессор П.П. Строкач.

При выполнении лабораторной работы студент должен уметь правильно обращаться с химической посудой, электрооборудованием, газовыми горелками, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой медицинской помощи.

Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

☑ *Первая помощь.* При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

Работа с электрооборудованием. Постоянный и, особенно, переменный электрический ток способен вызывать разнообразные поражения. Электрический ток, проходя через живой организм, оказывает термическое (ожоги), электрохимическое (разложение крови с нарушением ее состава) и биологическое воздействие. Человек ощущает постоянный электрический ток, имеющий силу 5 - 7 мА, переменный - 0.5 - 1.5 мА. Поэтому при работе с электрическим током необходимо соблюдать все меры предосторожности. Категорически запрещается касаться руками части электроприборов, находящиеся под напряжением. Для предотвращения электротравматизма применяется электрическая изоляция открытых токоведущих частей приборов, защитное заземление, зануление, защитное отключение и т.д.

☑ *Первая помощь.* При поражении электрическим током следует немедленно выключить ток рубильником или перерубить провод. Затем следует отделить пострадавшего от электрического прибора или провода, что нужно делать в резиновых перчатках или при помощи сухой веревки (сухой шерстяной ткани). Брать пострадавшего необходимо не за тело, а за одежду.

Если пострадавший находится в сознании, имеет устойчивое дыхание и пульс, его следует уложить, расстегнуть одежду, стесняющую дыхание, создать приток свежего воздуха, растереть и согреть тело и обеспечить полный покой.

Если пострадавший потерял сознание и дышит редко, судорожно, со всхлипыванием, а дыхание постепенно ухудшается или прекращается, то необходимо немедленно вызвать врача и до его прибытия делать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. Для этого пострадавшего освобождают от стесняющей дыхание одежды, удаляют изо рта посторонние предметы, если рот стиснут, раскрывают его, выдвинув нижнюю челюсть или осторожно разжав зубы дощечкой, металлическим предметом и т.п.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо обязательно вызывать врача - независимо от состояния пострадавшего.

Работа с газовыми горелками. Газ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при использовании природного газа необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с газовыми горелками необходимо ознакомиться

с инструкцией по их эксплуатации. Во избежание термического ожога нельзя касаться руками нагретых пробирок, верхней части газовой горелки.

☑ *Первая помощь.* При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2% раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

При отравлении газом пострадавшему нужно обеспечить свежий воздух.

Работа с электронагревательными приборами. При использовании электронагревательных приборов необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с ними следует ознакомиться с инструкцией по их эксплуатации. При работе с водяной баней нужно следить, чтобы в ней постоянно была вода. Во избежание термического ожога нельзя касаться руками нагревательных элементов электрической плитки.

☑ *Первая помощь.* При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2% раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

Серная, азотная, соляная, уксусная кислоты. Представляет опасность, так как вызывает сильные химические ожоги и при внешнем воздействии, и при попадании вовнутрь.

☑ *Первая помощь.* При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором питьевой соды. В случае поражения глаз - обильное промывание водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь - обильное питье, вызывать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Гидроксиды натрия и калия. При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза щелочи и ее растворов возникают сильные химические ожоги.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов щелочи необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить примочку 2%-ного раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза - немедленное интенсивное промывание водой в течение длительного времени.

Соли меди, марганца, хрома и других металлов. Обладают общетоксическим действием и способны поражать различные органы человеческого организма.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу водных растворов солей металлов следует немедленно промыть пораженное место большим количеством воды. При попадании растворов солей вовнутрь следует вызвать рвоту и затем обратиться за помощью в медицинское учреждение.

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лабораторная работа №1

Тепловые эффекты химических реакций. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Цель работы - экспериментальное определение теплового эффекта нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

В любом химическом процессе соблюдается закон сохранения энергии: теплота Q , подведенная к системе (или отведенная от системы), расходуется на изменение ее внутренней энергии U и на совершение системой работы A над внешней средой (первый закон термодинамики):

$$Q = \Delta U + A.$$

Если химическая реакция протекает в открытом сосуде при постоянном давлении ($p = \text{const}$, изобарный процесс) и единственным видом совершаемой работы является работа расширения ($A = p\Delta V$), то тепловой эффект этой реакции равен изменению *энтальпии* системы:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H,$$

где $H = U + pV$.

При $\Delta H > 0$ (теплота подводится к системе из окружающей среды) реакцию называют *эндотермической*, при $\Delta H < 0$ (теплота выделяется в окружающую среду) - *экзотермической*.

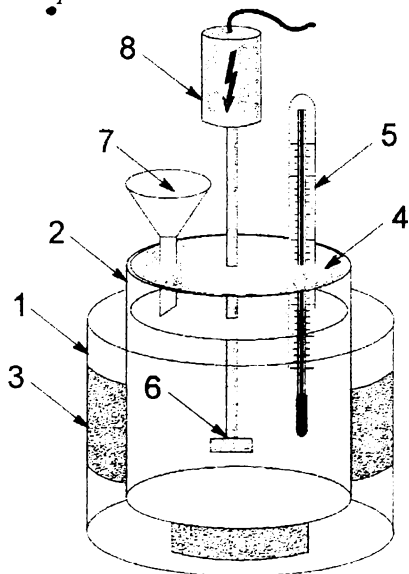


Рис. 1. Краткая схема калориметрической установки

Для определения тепловых эффектов химических реакций применяют *калориметры* (по названию ранее употреблявшейся единицы измерения теплоты - калории; 1 кал = 4.18 Дж) или, точнее, *калориметрические установки*. Схема калориметрической установки, используемой в данной лабораторной работе, приведена на рисунке 1. В наружный стакан установки 1 вставляется внутренний калориметрический стакан 2 меньшей вместимости. Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрического стакана между сосудами помещают специальные теплоизолирующие прокладки 3. Калориметрический стакан закрывают крышкой 4 с отверстиями для термометра 5, мешалки 6 и воронки 7. Мешалку присоединяют к электромотору 8 или приводят в движение вручную.

Теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся в калориметре, вычисляют по формуле:

$$\Delta H = \Sigma c \cdot (T_2 - T_1) = \Sigma c \cdot \Delta T, \quad (1.1)$$

где T_2 и T_1 - конечная и начальная температуры жидкости в калориметрическом стакане; Σc - суммарная теплоемкость системы, равная $c_1 m_1 + c_2 m_2$ (m_1 и m_2 - массы калориметрического стакана и жидкости в стакане; c_1 и c_2 - удельные теплоемкости стекла и жидкости).

Поскольку сильные кислоты и сильные основания полностью диссоциируют в воде с образованием соответствующих гидратированных ионов, то тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты - это теплота образования одного моль воды из гидратированных ионов водорода (H^+_{aq}) и гидроксид-ионов (OH^-_{aq}). По этой причине вне зависимости от природы сильной кислоты и сильного основания теплота нейтрализации составляет $-55,9$ кДж/моль при температуре 25°C :



Следует понимать, что в любом случае добавление кислоты к щелочи сопровождается тепловым эффектом, представляющим результат сложения трех величин, а именно, энтальпий нейтрализации кислоты щелочью ($\Delta H_{\text{НЕЙТР.}}$); разбавления щелочи водой, вносимой вместе с кислотой ($\Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}}$), и разбавления кислоты водой ($\Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.ЩЕЛОЧИ}}$).

В соответствии с этим в процессе выделяется не только теплота нейтрализации, но и теплоты разбавления:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{НЕЙТР.}} + \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}} + \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.ЩЕЛОЧИ.}}$$

Поскольку в данной лабораторной работе используется разбавленный раствор щелочи (0.1н), объем которого во много раз больше объема более концентрированного раствора кислоты (2н), т.е. $V_{\text{ЩЕЛОЧИ}} \gg V_{\text{КИСЛОТЫ}}$, разбавление раствора щелочи будет гораздо меньшим (от 200 мл до 210 мл), чем раствора кислоты (от 10 мл до 210 мл). По этой причине теплотой разбавления щелочи можно пренебречь ($\Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.ЩЕЛОЧИ}}=0$), следовательно:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{НЕЙТР.}} + \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}}$$

Таким образом, для точного определения теплоты нейтрализации необходимо определить теплоту разбавления кислоты.

Порядок выполнения работы

В лабораторной работе используют 0.1н раствор гидроксида натрия (NaOH) или калия (KOH) и 2н раствор соляной (HCl) или азотной (HNO₃) кислоты (по указанию преподавателя).

1. Взвесьте сухой калориметрический стакан с точностью до 0.1 г. Результат запишите в таблицу 2.
2. Соберите калориметрическую установку согласно рис. 1 на с.3.
3. При помощи измерительного цилиндра отмерьте 200 мл 0.1н раствора щелочи и через воронку влейте раствор щелочи в калориметрический стакан.
4. С помощью измерительного цилиндра на 10 мл (или пипетки с резиновой грушей) точно отмерьте в пробирку 10 мл 2н раствора кислоты.
5. Закройте пробирку пробкой и опустите в отверстие крышки калориметра вместо воронки.
6. Включите мешалку и убедитесь, что ни термометр, ни пробирка, ни внутренние стенки калориметрического стакана не мешают ее движению.
7. Для установления теплового равновесия оставьте калориметр с работающей мешалкой на 10 мин.
8. В течение 6 минут, через каждые 30 секунд, измеряйте и записывайте в таблицу 1 температуру калориметра с точностью 0.1 К или 0.01 К (по указанию преподавателя).

9. Рассчитайте и запишите в таблицу 2 начальную температуру T_1 кислоты и щелочи в калориметре, как среднее арифметическое от измеренных в течение 6 минут температур.

10. Не выключая мешалки, быстро, но осторожно, выньте пробирку и вылейте раствор кислоты в калориметрический сосуд со щелочью.

11. Наблюдайте за изменением температуры в течение 6 минут, записывая показания термометра в таблицу 1.

12. Отметьте и запишите в таблицу 2 максимальную температуру T_2 , которую покажет термометр после сливания растворов.

13. Выключите мешалку, аккуратно открутите крышку и вылейте содержимое калориметрического стакана в указанную емкость.

14. Подготовьте калориметр к определению теплоты разбавления кислоты. Для этого в сухой калориметрический стакан отмеряют при помощи измерительного цилиндра объем дистиллированной воды равный объему щелочи, т.е. 200 мл.

15. Проведите опыт аналогично п.п. 4 -13, учитывая различие, что в калориметрическом стакане находится не раствор щелочи, а вода.

16. Определите и запишите в таблицу 2 повышение температуры в результате разбавления кислоты $\Delta T_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}}$.

Таблица №1 к лабораторной работе №1

Номер отсчета времени	Опыт №1	Опыт №2
	Определение энтальпии нейтрализации кислоты ($\Delta H' = \Delta H_{\text{НЕЙТР.}} + \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}}$)	Определение энтальпии разбавления кислоты ($\Delta H'' = \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}}$)
•	Температура калориметра, К	Температура калориметра, К
1		
2		
...		

Таблица №2 к лабораторной работе №1

Масса калориметрического стакана, m_1 , г				Суммарный объем жидкости в калориметрическом стакане, V , см^3			
Опыт №1				Опыт №2			
Определение энтальпии нейтрализации кислоты ($\Delta H' = \Delta H_{\text{НЕЙТР.}} + \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}}$)				Определение энтальпии разбавления кислоты ($\Delta H'' = \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К-ТЫ}}$)			
T_1' , К	T_2' , К	$\Delta T'$, К	$\Delta H'$, кДж	T_1'' , К	T_2'' , К	$\Delta T''$, К	$\Delta H''$, кДж

По полученным данным:

1. Рассчитайте разницу температур $\Delta T = T_2 - T_1$ для опытов 1 и 2.
2. Рассчитайте массу жидкости (m_2) в калориметрическом стакане (при расчете считать плотность жидкости равной 1 г/см^3).
3. Определите теплоемкость системы (при расчете считать удельную теплоемкость стекла $c_1 = 0.75 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$, а удельную теплоемкость раствора $c_2 = 4.18 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$).

4. По формуле (1.1) и результатам опыта №2 рассчитайте тепловой эффект разбавления кислоты $\Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К.ТЫ}}$.

5. По результатам опыта №1 рассчитайте тепловой эффект реакции нейтрализации $\Delta H_{\text{НЕЙТР.}}$:

$$\Delta H_{\text{НЕЙТР.}} = \Delta H' - \Delta H_{\text{РАЗБАВЛ.К.ТЫ}} \text{ или}$$

$$\Delta H_{\text{НЕЙТР.}} = \Sigma c \cdot (\Delta T' - \Delta T'').$$

6. Рассчитайте число моль нейтрализованной кислоты (щелочи) или число моль полученной воды, учитывая заданную концентрацию и объем раствора.

7. Определите тепловой эффект реакции нейтрализации, рассчитанный на один моль ионов водорода и один моль гидроксид-ионов (кДж/моль).

8. Сравните экспериментально полученное значение теплоты нейтрализации с теоретическим и рассчитайте абсолютную и относительную ошибку опыта.

9. Запишите термохимическое уравнение проведенной реакции нейтрализации.

10. Объясните причину изменения энтальпии в процессе нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

11. Сформулируйте и запишите вывод по проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С.9-35; С. 387-401.

2. Практические работы по физической химии. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1982. С.44-60.

3. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.175-238.

4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. С.60-99.

5. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.116-142.

6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. С.199-222.

Лабораторная работа №2

Тепловые эффекты химических реакций. Определение теплового эффекта растворения хлорида калия в воде.

Цель работы - экспериментальное определение теплового эффекта растворения хлорида калия в воде.

Порядок выполнения работы

1. Взвесьте сухой калориметрический стакан с точностью до 0.1г. Результат запишите в таблицу 2.

2. При помощи измерительного цилиндра отмерьте в калориметрический стакан 200 мл дистиллированной воды, температура которой на 2-3 К ниже комнатной.

3. Взвесьте на технохимических весах калориметрический стакан вместе с водой с точностью до 0.1 г и рассчитайте массу воды. Результат запишите в таблицу 2.

4. Соберите калориметрическую установку согласно рис.1 на с. 3.

5. В сухую пробирку внесите высушенный при 110°C тщательно измельченный препарат - хлорид калия KCl массой ≈ 2 г. В случае необходимости измельчите соль в фарфоровой ступке.

6. Взвесьте на технохимических весах пробирку с солью с точностью до 0.01 г. после чего закройте пробирку пробкой. После окончания опыта взвесьте пустую сухую

пробирку и по разности найдите точную массу растворенной соли. Результаты запишите в таблицу 2.

7. Поместите пробирку в отверстие крышки калориметра.

8. Включите мешалку и убедитесь, что ни термометр, ни пробирка, ни внутренние стенки калориметрического стакана не мешают ее движению.

9. Определите изменение температуры в калориметре ΔT при растворении в воде соли. Поскольку на точное определение этой величины влияет непрерывно идущий теплообмен с окружающей средой, то для определения истинного изменения температуры весь калориметрический опыт делят на три периода:

- предварительный период, продолжающийся 10-15 минут;

- главный период - время протекания изучаемого процесса (процесса растворения соли);

- заключительный период, продолжающийся 10-15 минут.

10. Для установления теплового равновесия оставьте калориметр с работающей мешалкой на 5 минут. Предварительный период служит для измерения температуры до начала теплового процесса в калориметре.

11. В течение последующих 15 минут, через каждые 60 секунд, измеряйте и записывайте в таблицу 1 температуру калориметра с точностью 0.1 К или 0.01 К (по указанию преподавателя). При использовании метастатического термометра (термометра Бекмана) перед измерением температуры по нему слегка ударяют деревянной палочкой, а для точности измерений пользуются лупой.

12. В 20-ю минуту от начала опыта не выключая мешалки, быстро, но осторожно, выньте пробирку и всыпьте ее содержимое в калориметрический сосуд с водой. Пустую пробирку с пробкой снова вставьте в отверстие крышки калориметра. Момент введения соли в калориметр отмечают как начало главного периода.

13. В течение главного периода продолжайте производить и записывать в таблицу 1 измерения температуры через каждые 15 секунд. Растворение соли заканчивается обычно за 1-2 мин. В это время температура резко понижается, а затем вновь устанавливается равномерный ее ход. Главный период можно считать законченным, когда изменение температуры со временем примет такой же характер, как и в предварительном периоде, т.е. станет постоянным.

14. В заключительном периоде регистрируйте температуру в течение 10 минут через каждые 30 секунд.

15. Выключите мешалку, аккуратно открутите крышку и вылейте содержимое калориметрического стакана в указанную емкость.

Таблица №1 к лабораторной работе №2

Время от начала опыта, мин	Температура калориметра, К		Время от начала опыта, мин	Температура калориметра, К	
	Опыт №1	Опыт №2		Опыт №1	Опыт №2

Таблица №2 к лабораторной работе №2

Параметр	Опыт №1	Опыт №2
Масса стакана, m_1 , г		
Масса воды, m_2 , г		
Масса пробирки с хлоридом калия, m_3 , г		
Масса пустой пробирки, m_4 , г		
Масса хлорида калия, $m_5 = m_3 - m_4$, г		
ΔT , К		
Теплоемкость раствора, $C_{p,ра}$, Дж/кг·К		

По полученным данным:

1. Определите изменение температуры ΔT во время растворения соли. Для этого на миллиметровой бумаге постройте график *время-температура*, на котором по оси ординат нанесите значения температуры в масштабе 0.1 К или 0.01 К (по указанию преподавателя), а по оси абсцисс - время.

Определение величины ΔT графическим способом проводится путем нахождения середины основного периода, восстановления через нее перпендикуляра и экстраполяции зависимостей температуры от времени в предварительном и заключительном периодах до пересечения с перпендикуляром.

Таким образом, полагается, что в первой половине основного периода происходит дополнительное нагревание за счет работы мешалки, а во второй половине - изменение температуры за счет теплообмена с окружающей средой. Представленный на рис. 2 графический способ эти дополнительные эффекты учитывает, и полученная величина ΔT соответствует только тепловому эффекту процесса.

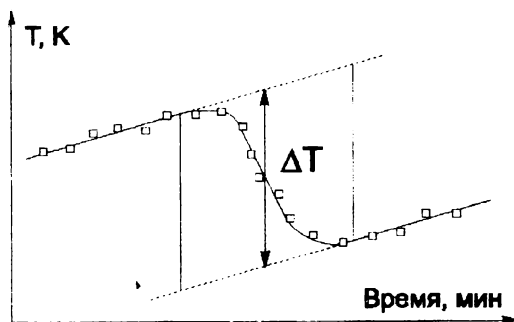


Рис. 2. Изменение относительной температуры калориметра со временем при протекании процесса с поглощением тепла.

Описанным способом (более точным, чем упрощенный вариант, использованный в лабораторной работе №1) можно определить теплоту растворения, разведения, нейтрализации, а также различных реакций, протекающих в жидкой фазе.

2. Рассчитайте теплоемкость $C_{p,ра}$ водного раствора хлорида калия при помощи зависимости, указанной в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Зависимость теплоемкости водного раствора хлорида калия от его молярной доли

Отношение молярных концентраций воды и хлорида калия, $C_M(\text{H}_2\text{O})/C_M(\text{KCl})$	200	100	50	30	15
Теплоемкость раствора, $C_{p,ра}$, кал/г·°C	0.950	0.948	0.904	0.850	0.761

3. Определив ΔT , и, кроме того, зная массу раствора, массу калориметрического стакана и теплоемкости всех компонентов калориметрической системы, рассчитайте тепловой эффект реакции растворения по формуле (1.1). При расчете считать удельную теплоемкость стекла $c_1 = 0.75 \cdot 10^3$ Дж/кг·К. Учтите, что теплоемкость раствора следует перевести из кал/г·°C в Дж/кг·К! ($1 \text{ кал/г}\cdot\text{°C} = 4.1868 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$).

4. Повторите опыт с самого начала с другой массой навески соли. Конечный результат рассчитывайте на данную концентрацию раствора, т.е. определите, какому числу моль воды, приходящихся на 1 моль соли, соответствует найденный тепловой эффект.

Например, в первом опыте на 2 г хлорида калия приходится 200 мл воды. Необходимо рассчитать, сколько миллилитров воды приходится на 1 моль KCl, затем сколько моль воды приходится на 1 моль KCl и, наконец, найти по описанной методике теплоемкость такого раствора.

5. Рассчитайте тепловой эффект растворения одного моль KCl как среднее значение результатов двух опытов.

6. Сравните экспериментально полученное значение теплового эффекта растворения с теоретическим. Необходимые данные можно найти в справочниках физико-химических величин. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибку опыта.

7. Объясните изменение энтальпии в процессе растворения.

8. Сформулируйте и запишите вывод по проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С.9-35; С. 387-401.

2. Практические работы по физической химии. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1982. С.44-60.

3. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.175-238.

4. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.116-142.

5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. С.60-99.

6. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пonomаревой. Л.: Химия, 1983. С.46-48.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Лабораторная работа №3

Определение порядка и константы скорости химической реакции.

Цель работы - выполнение кинетического эксперимента, построение и анализ кинетической кривой, определение порядка и константы скорости реакции.

Скорость химической реакции

Скорость химической реакции равна числу актов взаимодействия между частицами реагирующих веществ в единицу времени в единице объема для реакций, протекающих в гомогенной системе (для *гомогенных* реакций), или на единице поверхности раздела фаз для реакций, протекающих в гетерогенной системе (для *гетерогенных* реакций). Иными словами, термин *скорость химической реакции* означает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются реагенты при протекании химической реакции.

Так как скорость реакции может изменяться с течением времени, то следует различать среднюю и мгновенную (истинную) скорости реакции.

Средняя скорость реакции v_{CP} в интервале времени от t_1 до t_2 определяется соотношением:

$$v_{CP} = \pm (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t,$$

где C_1 и C_2 молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно. Знак «-» перед дробью относится к концентрации исходных веществ т.к. с течением времени их концентрация уменьшается (вещества расходуются), а знак «+» - к концентрации продуктов реакции, т.к. с течением времени их концентрации повышаются.

Истинная скорость реакции v - это скорость реакции в данный момент времени. Она определяется первой производной концентрации по времени:

$$v_t = dc_t / dt,$$

и равна тангенсу угла наклона кинетической кривой $c = f(t)$ в данной точке $dc_t / dt = \text{tg}\phi$. Кинетическая кривая приведена на рис. 3.

Кинетическая кривая

При проведении кинетического эксперимента по ходу химической реакции во времени определяют концентрации исходных веществ и образующихся продуктов. Для анализа продуктов используют химические, физико-химические и другие методы. Достаточно часто используют методы физического контроля за массой или объемом системы, где протекает реакция. Эти изменения всегда связывают с количеством прореагировавшего вещества. Результат такого эксперимента представляют в виде кинетической кривой.

Кинетическая кривая - зависимость изменения концентрации реагента или продукта (или связанного с ними свойства системы) во времени в результате протекания химического процесса. Эта зависимость может быть выражена в графической, табличной или аналитической форме. В последнем случае аналитическое выражение кинетической кривой называется (математическим) *уравнением кинетической кривой*. Это уравнение может иметь форму $c = f(t)$ или $f(c) = k \cdot t$.

Типы кинетических кривых разнообразны. Вид кривой зависит, во-первых, от того, является ли вещество реагентом, промежуточным или конечным продуктом. Если вещество - реагент, то его концентрация уменьшается во времени. Если вещество - конечный продукт, то его концентрация увеличивается во времени. Если вещество про-

межуточный продукт, то его концентрация увеличивается, проходит через максимум, а затем уменьшается.

Во-вторых, вид кинетических кривых реагентов и продуктов зависит от того, идет ли процесс до конца, т.е. до полного расходования реагентов, или существует предельная степень превращения меньше 100%. Если реакция идет до конца, то $c(t) \rightarrow 0$ при $(t) \rightarrow \infty$. Достаточно часто встречаются химические процессы, которые не идут до конца. К ним относятся обратимые реакции, каталитические реакции, в ходе которых катализатор отравляется, сложные реакции, в которых образуется ингибитор. Кроме того, не расходуются до конца реагенты, если они взяты в нестехиометрическом соотношении.

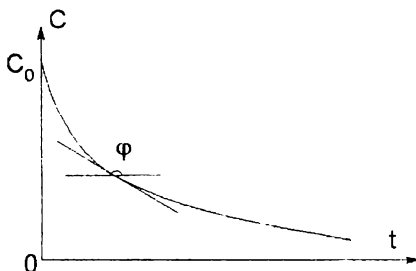


Рис. 3. Кинетическая кривая реакции первого порядка

Для эмпирического описания кинетических кривых используют различные формулы. Удачный подбор формулы позволяет наиболее точно определить начальную скорость реакции и ее скорость в любой момент времени.

Определение скорости реакции по кинетической кривой

В общем случае скорость образования продукта реакции определяется выражением:

$$\text{Скорость реакции} = \frac{\text{Увеличение количества продукта}}{\text{Время этого увеличения}}$$

Для расчета скорости реакции по расходу реагента соответственно берут отношение уменьшения количества реагента к времени этого уменьшения.

Мгновенная скорость реакции геометрически определяется по кинетической кривой как тангенс угла наклона касательной к кривой скорости в соответствующий момент времени.

Константа скорости и порядок реакции

Экспериментальные исследования показывают, что скорость реакции (v) зависит от концентрации (c) реагентов:

$$v = k \cdot c^n,$$

где n - постоянная, называемая порядком реакции, k - постоянная, называемая константой скорости.

Константа скорости реакции k численно равна скорости реакции при условии, что произведение концентраций всех реагирующих веществ или каждая в отдельности концентрация равны 1 моль/л. Такой физический смысл константы скорости указывает на то, что ее величина должна зависеть от всех тех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением изменения концентрации реагирующих веществ. Константа скорости в отличие от скорости реакции не зависит от концентрации реаги-

рующих веществ! Численное значение константы скорости реакции зависит от выбора единиц времени и концентрации. Константа скорости - величина, имеющая размерность, которая определяется кинетическим уравнением химической реакции.

Порядок реакции указывает конкретную зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Он представляет собой постоянную, которую можно определить только экспериментально. Различают порядок *формальный* и *истинный*.

Истинный порядок или *молекулярность* реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения. При этом число молекул образующихся веществ не имеет значения, так как молекулярность реакции определяется только числом молекул реагирующих веществ.

В зависимости от этого различают реакции:

Мономолекулярные, в которых только один вид молекул претерпевает превращение, причем стехиометрический коэффициент в уравнении равен единице, например $A \rightarrow B$;

Бимолекулярные, в которых принимают участие два различных вида молекул или две молекулы одного вида (стехиометрический коэффициент равен двум), например $2A \rightarrow B$, или $A + B \rightarrow C$.

Тримолекулярные реакции - в них принимают участие три молекулы одного или разных видов, например, $A + B + C \rightarrow D$, $2A + B \rightarrow C$, $A + 2B \rightarrow C$, $3A \rightarrow B$. Тримолекулярные реакции очень редки.

Реакции более высокой молекулярности не обнаружены.

Формальный порядок реакции определяется величиной показателя степени при концентрации в математическом выражении закона действующих масс, т.е. в дифференциальном уравнении скорости. Если формальный порядок равен единице, то реакцию называют *реакцией первого порядка*, если двум - *второго порядка*, если трем - *третьего порядка* (реакции более высоких порядков не встречаются). Кроме того, известны реакции, скорость которых сохраняется постоянной во времени, так называемые реакции *нулевого порядка* и некоторые реакции, порядок которых выражается дробным числом.

Различают полный и частный порядки реакции. Показатель степени при концентрации вещества в дифференциальном уравнении скорости выражает частный порядок реакции по данному веществу. Сумма показателей степени при концентрациях определяет полный порядок реакции. Так, согласно закону действующих масс, в общем случае можно записать выражение для скорости реакции:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

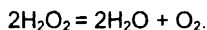
Порядок реакции по реагенту А равен m , по реагенту В - n , и полный порядок равен $m+n$.

Формальный порядок или равен истинному (молекулярности) или в большинстве случаев меньше истинного порядка реакции. Причины расхождения между порядком реакции и ее молекулярностью могут быть различные. Во-первых, иногда, при условии большого избытка одного из реагирующих веществ по сравнению с другими, его концентрация остается практически неизменной в течении реакции. В таком случае порядок реакции получается на единицу меньше, чем следовало бы ожидать по стехиометрическому уравнению. Во-вторых, часто реакция протекает по сложному механизму в несколько стадий и общая скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Порядок в этом случае равен молекулярности самой медленной стадии реакции.

Формальный порядок зависит от условий протекания реакции. Меняя их, можно изменить формальный порядок (например, изменением концентрации или давления) и таким образом управлять ходом процесса.

В данной лабораторной работе необходимо провести кинетическое исследование реакции каталитического разложения пероксида водорода.

Пероксид водорода в водных растворах медленно самопроизвольно разлагается по уравнению:



В присутствии катализатора (например, ионов меди Cu^{2+}) скорость реакции значительно увеличивается, что дает возможность определять концентрации веществ во времени.

Разложение пероксида водорода происходит по сложному механизму. *В присутствии ионов меди Cu^{2+} эта реакция протекает по механизму реакций первого порядка.*

Согласно закону действующих масс, при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению моментальных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции первого порядка:

$$-dc_1/dt = k(c_0 - c_1), \quad (2.1)$$

где c_0 - начальная концентрация исходного вещества; c_1 - уменьшение концентрации исходного вещества от начала реакции до данного момента времени t , стехиометрически равное концентрации продукта реакции к тому же элементу времени; $(c_0 - c_1)$ - концентрация исходного вещества к данному моменту времени; k - константа скорости реакции.

Как уже отмечалось, величина dc_1/dt определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой скорости реакции (кинетической кривой) в соответствующей точке. Поскольку в процессе реакции происходит уменьшение концентрации реагентов, производная концентрации по времени должна быть отрицательной величиной. Однако скорость реакции, по определению, всегда положительная величина. Поэтому в кинетическое уравнение реакции включен знак минус, обеспечивающий положительное значение скорости реакции.

Найти зависимость концентрации исходного вещества от времени позволяет интегрирование уравнения (2.1) при условии, что $(c_1 - c_0) = 0$ при $t = 0$, в результате чего получаем:

$$\ln(c_1/c_0) = -kt \quad (2.2)$$

или в другом виде:

$$\ln c_1 = -kt + \ln c_0. \quad (2.3)$$

Отсюда уравнение зависимости текущей концентрации вещества c_1 от времени имеет вид:

$$c_1 = c_0 \cdot \exp(-kt). \quad (2.4)$$

Кинетическая кривая, отвечающая уравнению (2.4) изображена на рис.3.

Если реакция имеет первый порядок, то график зависимости $\ln c_1$ от времени t должен иметь вид прямой линии, тангенс угла наклона которой равен $-k$. Длина отрезка оси ординат, отсекаемого в точке $t=0$, дает значение $\ln c_0$. Этот способ, называемый *экстраполяцией*, позволяет найти при $t=0$ значение $\ln c_0$.

☑ Если график зависимости $\ln c_1$ от времени t не имеет вид прямой линии, то это означает, что порядок реакции не первый. В нашем случае для реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dc/dt = kc^2.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$1/c = 1/c_0 + kt.$$

Если реакция имеет второй порядок, график зависимости величины $1/c$ от t должен иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, равным k . В этом случае, отрезок, отсекаемый графиком на оси ординат, дает значение $1/c_0$.

Если построить для изучаемой реакции оба графика и установить какой из них линейен, то можно определить, первый или второй порядок имеет реакция, а также определить константу скорости этой реакции.

Константа скорости может быть найдена также аналитически из уравнения (2.2):

$$k = (1/t) \cdot \ln [c_0 / (c_0 - c_t)]. \quad (2.5)$$

После замены для упрощения расчетов натуральных логарифмов десятичными получаем:

$$k = (2.303/t) \cdot \lg [c_0 / (c_0 - c_t)]. \quad (2.6)$$

Поскольку один из продуктов разложения пероксида водорода - газ (кислород), то изучать кинетику этой реакции можно измеряя не концентрацию H_2O_2 во времени, а объем выделившегося кислорода. Из уравнения реакции следует, что начальная концентрация H_2O_2 (c_0) пропорциональна объему кислорода V_∞ , который выделится при полном разложении H_2O_2 , а концентрация пероксида водорода к моменту времени t (c_t) пропорциональна разности $V_\infty - V_t$, где V_t - объем кислорода, выделившийся к этому времени.

С учетом этого уравнение (2.3) будет иметь вид:

$$\ln (V_\infty - V_t) = -kt + \ln V_\infty. \quad (2.7)$$

Константу скорости, в соответствии с формулой (2.6), можно рассчитать:

$$k = (2.303/t) \cdot \lg [V_\infty / (V_\infty - V_t)]. \quad (2.8)$$

Постоянство k при различных t также свидетельствует о том, что изучаемая реакция протекает как реакция первого порядка.

Порядок выполнения работы

1. Соберите установку для определения объема выделяющегося в процессе реакции кислорода газометрическим методом (рис. 4).
2. В реакционный сосуд 1, помещенный в термостат 5 налейте определенный объем раствора катализатора (по указанию преподавателя). Измерьте и запишите температуру жидкости в реакционном сосуде.
3. При помощи измерительного цилиндра (или пипетки с резиновой грушей) отмерьте указанный преподавателем объем пероксида водорода известной концентрации и быстро, но аккуратно влейте его в реакционный сосуд 1.
4. Тщательно перемешав раствор закройте реакционный сосуд пробкой с газоотводной трубкой при открытом на атмосферу кране (зажиме) 2.
5. С помощью уравнительного сосуда 3 установите уровень жидкости в бюретке на нулевую отметку.
6. Переключением крана (закручиванием зажима) соедините реакционный сосуд 1 и бюретку 4 и включите секундомер.
7. В течение 20-25 минут, через каждую минуту измеряйте объем выделившегося кислорода. Каждое следующее измерение объема в момент времени t производите при одинаковых уровнях жидкости в бюретке и уравнительном сосуде!
8. Определите момент прекращения реакции по практически неизменному уровню в бюретке. (Уровни в бюретке и уравнительном сосуде должны быть одинаковы!).

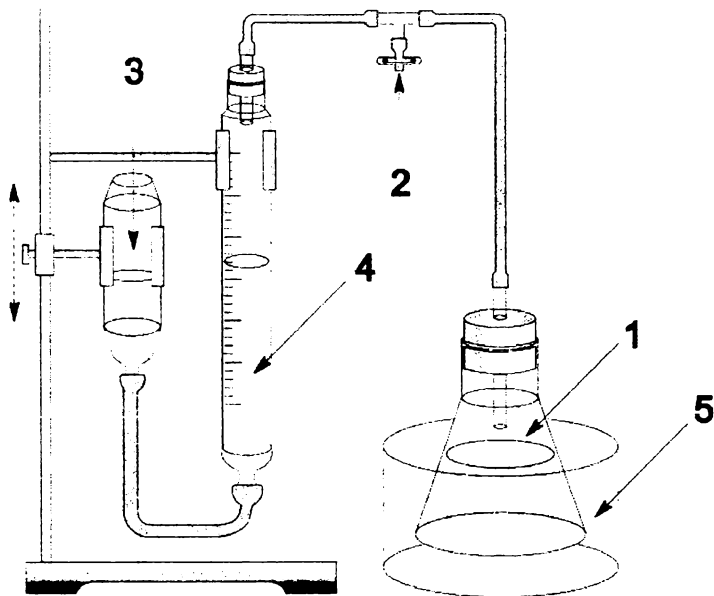


Рис. 4. Схема установки для изучения скорости разложения пероксида водорода газометрическим способом.

9. По закону эквивалентов определите объем кислорода V_{∞} , который выделяется при полном разложении пероксида водорода, исходя из уравнения реакции и заданных количества и концентрации H_2O_2 в реакционном сосуде.

10. По полученным данным на миллиметровой бумаге постройте график зависимости объема выделяющегося кислорода от времени (кинетическую кривую) и зависимость $\ln(V_{\infty} - V_t)$ от времени t .

11. По графической зависимости $\ln(V_{\infty} - V_t)$ от t определите порядок реакции и константу скорости и сравните ее с рассчитанной по формуле (2.8).

12. Результаты опыта запишите в таблицу:

Таблица №1 к лабораторной работе №3

Температура раствора H_2O_2 , К		Объем H_2O_2 , мл		СМ H_2O_2 , моль/л Сн H_2O_2 , г-экв/л	
Номер измерения	Время от начала реакции, t , мин	Уровень жидкости в бюретке, мл	$\ln(V_{\infty} - V_t)$	Константа скорости, k, c^{-1}	
1	1				
2	2				
...	...				

13. Сформулируйте и запишите вывод по проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С.9-35; С. 705-717.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.456-480.
3. Коровиц Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.167-189.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. С.284-340.
5. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х т. Пер с англ. М.: Мир, 1991. Т.1. С.411-425.
6. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. С.31-45.

Лабораторная работа №4

Изучение процессов гомогенного и гетерогенного катализа

Цель работы - изучение процессов гомогенного и гетерогенного катализа и его влияния на скорость химических реакций.

Катализом называют явление изменения скорости реакции, происходящее под действием некоторых веществ, называемых катализаторами. *Катализатор* - вещество, которое повышает скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе. Катализаторы изменяют механизм химической реакции, уменьшая энергию активации процесса. Каждый катализатор характеризуется *селективностью*, т.е. способностью ускорять только одну реакцию из нескольких возможных, и *активностью*, т.е. величиной, показывающей во сколько раз катализатор увеличивает скорость процесса.

Катализаторы можно подразделить на три типа: *гомогенные*, *гетерогенные* и *биологические* (биокатализаторы, или *ферменты*). *Гомогенный катализ* осуществляется, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одинаковом фазовом состоянии, например, в составе раствора. *Гетерогенный катализ* протекает в том случае, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазовых состояниях, т.е. катализатор представляет собой самостоятельную фазу. Все гетерогенные процессы происходят на *поверхности фазового раздела*. Больше всего изучены те гетерогенные процессы, при которых молекулы газовой фазы реагируют с поверхностью твердого тела. Гетерогенный катализ на твердой поверхности может быть объяснен на основе представлений теории адсорбции.

Ферменты (энзимы) - это белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в биологических системах. Их часто называют биологическими катализаторами или биокатализаторами. Ферменты обеспечивают нормальное функционирование живых организмов. Без их действия большинство биохимических реакций либо протекает слишком медленно, либо не протекает вообще. Ферменты обладают самыми большими среди всех известных катализаторов селективностью и активностью.

Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, получаемыми в этой же реакции, называют *автокаталитическими* (самоускоряющимися). Автокаталитические реакции вначале протекают медленно, но по мере образования продуктов скорость ее возрастает.

Помимо катализаторов существуют и такие вещества, уменьшающие скорость химических реакций, которые называются *ингибиторами*. Ингибиторы иногда рассматриваются как отрицательные катализаторы. Механизм их действия вовсе не про-

твояположен механизму действия катализаторов, т.к. они не изменяют энергию активации. Ингибиторы препятствуют обычному пути протекания химической реакции, вступая в реакцию с какими-либо промежуточными продуктами и удаляют их из реакционной смеси.

Порядок выполнения работы

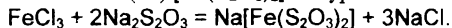
Опыт 1. Гомогенный катализ.

Каталитическое восстановление ионов железа (III).

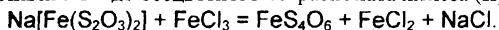
Смешайте в пробирке одну каплю раствора сульфата меди (II) с 15 каплями дистиллированной воды. На один край стеклянной пластинки поместите каплю приготовленного раствора, а на второй край - каплю дистиллированной воды (так называемый «желостой» опыт для сравнения).

К каждой капле прибавьте по 1 капле раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и затем по 1 капле 0.3н раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Перемешайте растворы стеклянными палочками.

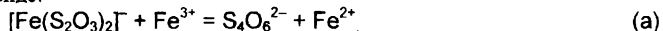
Наблюдайте за скоростью изменения окрашивания раствора вследствие образования комплексного иона железа (III) $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ по уравнению:



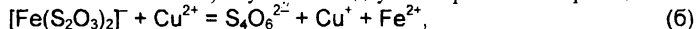
Медленная скорость изменения окрашивания раствора в холостом опыте является следствием медленного окисления образовавшегося комплексного иона имеющимися в растворе ионами Fe^{3+} до бесцветного тетраионата железа (II) по уравнению:



или в ионном виде:



Практически мгновенное изменение цвета раствора в присутствии ионов меди (II) (даже незначительного количества) обусловлено двумя сопряженными реакциями:



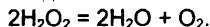
Просуммируйте уравнения реакций (б) и (в) и убедитесь, что при этом получается уравнение (а). Но в этом случае окисление комплексного иона $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ ионом Cu^{2+} и последующее обратное окисление образовавшегося иона Cu^+ до Cu^{2+} ионами Fe^{3+} протекает значительно быстрее, чем суммарная реакция.

Отметьте в отчете наблюдавшиеся изменения и укажите различие в скоростях реакций. Определите к какому типу ОВР относятся проведенные в опыте химические реакции.

Опыт 2. Гомогенный катализ.

Каталитическое разложение пероксида водорода.

Самопроизвольно реакция разложения пероксида водорода с образованием водорода и кислорода протекает очень медленно:

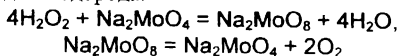


Налейте в пробирку 10 мл 3%-ного (по массе) раствора пероксида водорода H_2O_2 . Опустите в пробирку тлеющую лучину, не касаясь раствора. Отметьте происходят ли в пробирке какие-либо процессы. Объясните, почему лучина не вспыхивает?

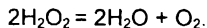
В коническую колбу налейте 10 мл 0.01М раствора молибдата натрия Na_2MoO_4 и затем, постепенно, из пробирки прилейте 10 мл пероксида водорода.

Наблюдайте изменение окраски раствора и момент начала выделения пузырьков кислорода. Для завершения реакции смесь слегка нагрейте на водяной бане. Убедитесь в наличии кислорода в колбе при помощи тлеющей лучины.

Объясните наблюдения, приняв во внимание следующие реакции между молибдатом натрия и пероксидом водорода:



или суммарно



Объясните какую роль играет в этом опыте молибдат натрия.

Опыт 3. Гетерогенный катализ. Каталитическое разложение пероксида водорода. Сравнение активности различных катализаторов.

Налейте в сухую пробирку 8 капель 30%-ного (по массе) раствора пероксида водорода. Посмотрите выделяются ли пузырьки газа? С помощью тлеющей лучины убедитесь в отсутствии кислорода.

Внесите в раствор на кончике микрошпателя оксид свинца (IV) PbO_2 (или оксид марганца (IV) MnO_2 или оксид олова (IV) SnO_2) и наблюдайте выделение газа. Испытайте выделяющийся газ тлеющей лучиной. Напишите уравнение реакции разложения пероксида водорода.

Возьмите 4 чистые пробирки и налейте в каждую из них по 10 капель индигокармина - органического красителя, который способен разрушаться кислородом, и, вследствие этого, терять свою окраску. Затем в первую пробирку прибавьте в качестве катализатора 2 микрошпателя оксида марганца (IV) MnO_2 , во вторую пробирку - 2 микрошпателя оксида свинца (IV) PbO_2 ; в третью пробирку - 2 микрошпателя оксида кремния SiO_2 . Последнюю, четвертую, пробирку оставьте в качестве эталона. Добавьте в каждую из приготовленных пробирок по 10 капель 30%-ного (по массе) раствора пероксида водорода. Определите время обесцвечивания красителя в каждой из пробирок и на основании этого сделайте вывод об активности различных катализаторов (PbO_2 , MnO_2 , SiO_2).

Опыт 4. Гетерогенный катализ. Каталитическое окисление этанола.

В фарфоровую чашечку (или тигель, помещенный в кольцо штатива) налейте около 1-2 мл этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, быстро, но аккуратно засыпьте сухим речным песком и соблюдая правила техники безопасности подожгите.

Наблюдайте за видом пламени в ходе реакции горения этанола.

Напишите термохимическое уравнение этого процесса.

Повторите опыт, используя вместо песка оксид хрома (III) Cr_2O_3 .

Наблюдайте интенсивное окисление спирта с разогреванием докрасна каталитической поверхности оксида хрома (III) (беспламенное горение спирта). Обратите внимание на то, что нижележащие слои оксида хрома (III) не участвуют в окислении. Почему? Изменился ли внешний вид оксида хрома после опыта?

Опыт 5. Ингибирование химических реакций.

В три пробирки налейте по 6-7 мл 4н раствора серной H_2SO_4 или соляной HCl кислоты. В первую пробирку добавьте 0.5-1.0 г уротропина, во вторую - 2-3 капли анилина, а третью пробирку оставьте для сравнения.

Перелейте содержимое первой пробирки в колбочку 1 прибора и поместите туда же одну гранулу металлического цинка. Затем быстро закройте колбочку 1 пробкой с открытым краем и газоотводной трубкой 2 (рис. 5).

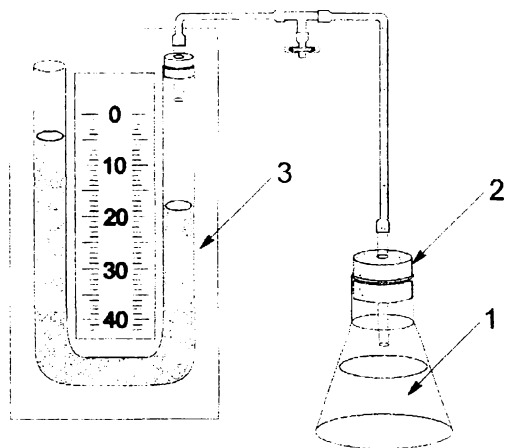


Рис. 5. Схема установки для изучения ингибирования химических реакций.

По уровню жидкости в U-образной трубке 3 определите объем газа, выделившегося через 3 минуты.

Повторите опыт с двумя другими пробирками.

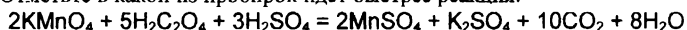
Эффективность действия ингибиторов K определите из соотношения:

$$K = V_1 / V_2,$$

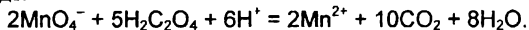
где V_1 - объем выделившегося газа в миллилитрах при участии ингибитора; V_2 - объем выделившегося газа в миллилитрах без применения ингибитора. Сделайте вывод о влиянии ингибиторов на скорость реакции.

Опыт 6. Автокаталитическое восстановление перманганат-ионов щавелевой кислотой.

В каждую из двух пробирок внесите по 2 капли растворов: перманганата калия $KMnO_4$, 2н серной кислоты H_2SO_4 и насыщенного раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$. Затем в одну из пробирок добавьте 3 капли раствора сульфата марганца (II) $MnSO_4$. Отметьте в какой из пробирок идет быстрее реакция:



или в ионном виде:



Проследите в течение 2-3 мин за изменением скорости реакции в пробирке, в которую добавляли сульфат марганца (II). Почему в этой пробирке происходит самоускорение реакции? По какому признаку вы это определили?

На основании проведенных опытов сформулируйте и запишите общий вывод по проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С.9-35; С. 757-764.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.485-493.
3. Корovin Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.195-201.

4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. С.427-484.
5. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х т. Пер с англ. М.: Мир, 1991. Т.1. С.439-446.

3. ГЕТЕРОГЕННЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Лабораторная работа №5

Исследование равновесия жидкость-пар в однокомпонентной системе.

Цель работы - экспериментальное определение зависимости температуры кипения индивидуального вещества от внешнего давления и вычисление термодинамических характеристик процесса его испарения.

Термодинамической системой называют рассматриваемую часть окружающего мира, отделенную от других частей, называемых окружающей средой реальными или мнимыми границами. *Составляющим веществом* называют вещества, которые могут быть выделены из термодинамической системы и существовать отдельно от нее. *Независимыми компонентами* называют составляющие вещества, концентрацию которых можно менять произвольно. Их число равно числу составляющих веществ минус число химических реакций между ними. При отсутствии химических реакций все составляющие вещества являются независимыми компонентами термодинамической системы. *Фазой* называется часть термодинамической системы, отделенная от других частей границами раздела и имеющая в каждой своей точке одинаковый состав и свойства.

Гетерогенными называются термодинамические системы, состоящие как минимум из двух фаз и имеющие поверхность раздела. Такие системы могут состоять из одного или нескольких составляющих веществ, способных как химически реагировать между собой, так и переходить через поверхность раздела из одной фазы в другую.

Число параметров, описывающих равновесную термодинамическую систему, которые можно произвольно менять (в некоторых пределах), не изменяя числа и вида фаз в системе, называемое числом степеней свободы (C), определяется правилом фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + n,$$

где K - число независимых компонентов системы; Φ - число фаз, находящихся в устойчивом равновесии друг с другом; n - число внешних факторов, влияющих на равновесие в системе.

Если на систему, находящуюся в равновесии влияют только давление и температура (т.е. $n = 2$), то правило фаз Гиббса принимает вид:

$$C = K - \Phi + 2.$$

Равновесие в гетерогенной системе, в которой нет химического взаимодействия, а возможны лишь фазовые переходы называется *фазовым равновесием*. Условием равновесия гетерогенной системы при данной температуре и давлении является постоянство во времени ее изобарно-изотермического потенциала:

$$G = (G_{\max})_{p,T} = \text{const}; (dG)_{p,T} = 0.$$

Для равновесных гетерогенных процессов связь между давлением и температурой системы выражается с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$dp/dT = \Delta H_{\Phi,n}/(\Delta V \cdot T),$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ - теплота фазового перехода одного моля компонента из фазы I в фазу II; p и T - соответственно давление и температура, при которой этот переход происходит; $\Delta V = V^{II} - V^I$ - изменение объема в результате фазового перехода.

Рассмотрим обратимый переход компонента из жидкой фазы в газовую. Теплота фазового перехода в данном случае равна молярной теплоте испарения ($\Delta H_{ф.п.} = \Delta H_{ис.пар.}$), температура перехода является температурой кипения, $V^{II} = V_{г.}$ - молярный объем газовой фазы, т.е. объем одного моля пара, а $V^I = V_{ж.}$ - молярный объем жидкой фазы, т.е. объем одного моля жидкости. Поскольку молярный объем пара значительно больше молярного объема жидкости ($V_{г.} \gg V_{ж.}$), то уравнение Клаузиуса-Клапейрона для равновесия Жидкость \leftrightarrow Газ принимает вид:

$$dp/dT = \Delta H_{испар.} / (V_{г.} T),$$

Если считать пар идеальным газом, то в соответствии с уравнением состояния идеального газа:

$$V_{г.} = R \cdot T / p,$$

и окончательно:

$$dp/dT = (\Delta H_{испар.} \cdot p) / (R \cdot T^2) \quad (3.1)$$

Испарение протекает с поглощением тепла ($\Delta H_{испар.} > 0$), поэтому $dp/dT > 0$. Следовательно, с повышением температуры давление насыщенного, находящегося в равновесии с жидкостью пара растет, и тем быстрее, чем больше теплота испарения.

Аналогичный вид имеет уравнение Клаузиуса-Клапейрона для равновесия Твердое вещество \leftrightarrow Газ при возгонке. Возгонка также протекает с поглощением тепла, но поскольку теплота возгонки равна сумме теплоты плавления и теплоты испарения, с ростом температуры давление насыщенного пара над твердой фазой растет быстрее, чем над жидкой.

В применении к равновесию Твердое вещество \leftrightarrow Жидкость уравнение Клаузиуса-Клапейрона записывается следующим образом:

$$dp/dT = \Delta H_{плав.} / ((V_{ж.} - V_{тв.}) \cdot T)$$

Теплота плавления ($\Delta H_{плав.}$) - величина положительная, поэтому знак производной давления по температуре (dp/dT) зависит от того, увеличивается или уменьшается объем вещества при плавлении. Для большинства веществ $V_{ж.} > V_{тв.}$ (т.е. при плавлении объем вещества растет, а плотность уменьшается) поэтому для них наблюдается увеличение температуры плавления с ростом давления. Однако в ряде случаев плавление, например, воды, висмута, галлия и некоторых других веществ, сопровождается уменьшением объема и ростом плотности. Для таких веществ $V_{ж.} < V_{тв.}$, $dp/dT < 0$ и, следовательно, температура их плавления с ростом давления падает.

Знак dp/dT для превращений одной кристаллической модификации в другую, то есть для равновесий Твердое вещество^I \leftrightarrow Твердое вещество^{II} зависит как от знака ΔH перехода, так и от соотношения молярных объемов кристаллических модификаций.

Зависимость состояния системы (и фазовых равновесий в ней) от внешних условий или от состава системы называется *диаграммой состояния* или фазовой диаграммой. Диаграммы состояния строятся по соответствующим опытным (экспериментальным) данным и широко применяются для характеристики различных систем.

Любая однокомпонентная система характеризуется давлением, температурой и молярным объемом. Поскольку независимыми являются только две переменные, а третья (обычно объем) находится из уравнения состояния, диаграммы для однокомпонентных систем получают, откладывая температуру системы и ее давление по двум перпендикулярным осям. Каждая точка диаграммы, называемая *фигуративной точкой*, выражает условия, при которых находится система, а также ее состояние. Такие диа-

граммы включают три отдельные области, отвечающие условиям существования трех отдельных фаз - твердой, жидкой и газообразной.

Зависимость давления насыщенного пара над жидкой фазой от температуры выражается уравнением (3.1) и в графическом виде представляется определенной областью диаграммы состояния. В интегральной форме эта зависимость получается после разделения переменных и интегрирования, считая $\Delta H_{\text{испар}}$ величиной постоянной (в широком интервале температур пренебрегать зависимостью ее от температуры нельзя):

$$\ln p = -(\Delta H_{\text{испар}}/R) \cdot (1/T) + \text{const.}$$

Значение постоянной интегрирования находится из условия равенства $T = T_{\text{н.т.к}}$ при давлении $p = p^\circ$, где $T_{\text{н.т.к}}$ - нормальная температура кипения при стандартном давлении p° . Поскольку

$$\Delta H_{\text{испар}}/T_{\text{н.т.к}} = \Delta S^\circ_{\text{испар}},$$

где $\Delta S^\circ_{\text{испар}}$ - изменение энтропии при испарении одного моль вещества при стандартном давлении и нормальной температуре кипения. Следовательно:

$$\text{const} = \ln p^\circ + (\Delta H_{\text{испар}}/R) \cdot (1/T_{\text{н.т.к}}) = \ln p^\circ + \Delta S^\circ_{\text{испар}}/R,$$

Если подставить вместо константы интегрирования ее значение и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то можно получить интегральную форму зависимости давления насыщенного пара над жидкостью от температуры в форме:

$$\lg p^* = -(\Delta H_{\text{испар}}/2.3 \cdot R) \cdot (1/T) + \Delta S^\circ_{\text{испар}}/2.3 \cdot R, \text{ или}$$

$$\lg p^* = A - B/T,$$

где $p^* = p/p^\circ$ - относительное давление насыщенного пара (безразмерная величина); $A = \Delta S^\circ_{\text{испар}}/2.3 \cdot R$, $B = \Delta H_{\text{испар}}/2.3 \cdot R$. Таким образом, зависимость давления насыщенного пара от температуры является линейной в координатах $\lg p^* - 1/T$ (рис. 6). Экспериментальным путем эта зависимость может быть получена различными методами.

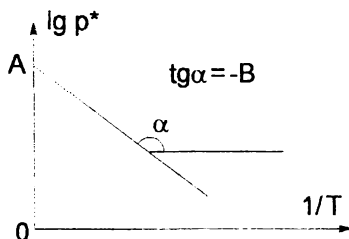


Рис. 6. Зависимость давления пара над жидкостью от температуры

Для жидкостей средней летучести обычно применяют динамический метод, основанный на том, что давление насыщенного пара при температуре кипения равно внешнему давлению. Зависимость между p^* и T получают доводя жидкость до кипения при различных значениях внешнего давления и определяют температуру кипения. В этом случае независимой переменной оказывается внешнее давление, а зависимой - температура кипения. Из наклона графика $\lg p^* - 1/T$ получают мольную теплоту испарения: $\Delta H_{\text{испар}} = B \cdot 2.3 \cdot R$, а из отсекаемого отрезка - мольную энтропию испарения: $\Delta S^\circ_{\text{испар}} = A \cdot 2.3 \cdot R$.

Установка для определения температур кипения жидкости при различных значениях внешнего давления (рис. 7) состоит из парообразователя 7 с обратным холодильником 6, манометра 4 и демпферного сосуда 3, играющего роль моностага. С помо-

26

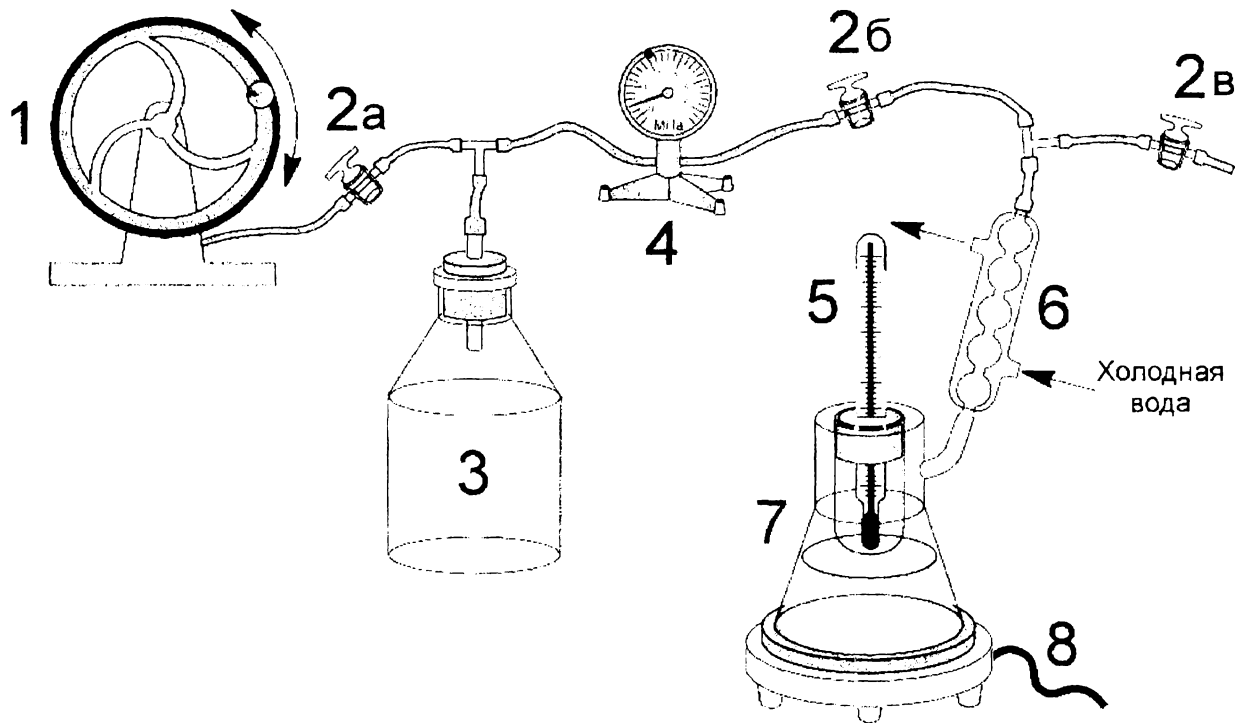


Рис. 7. Схема лабораторной установки для определения температуры кипения жидкости при различных значениях внешнего воздействия: 1 - вакуум-насос, 2 - кран, 3 - демпферный сосуд, 4 - манометр, 5 - термометр, 6 - обратный холодильник, 7 - паробразователь, 8 - нагреватель (электрическая плитка).

шью нагревателя и жидкость в парообразователе доводится до кипения. Образующийся пар конденсируется в обратном холодильнике и стекает обратно в парообразователь. Разрежение в установке создается с помощью масляного вакуумного насоса подключаемого через кран 2б. Изменение давления производится сообщением с атмосферой с помощью крана 2в.

Порядок выполнения работы

1. Закрыть краны 2а и 2в, открыть кран 2б.
2. Открыть кран 2а и вакуумным насосом довести уровень давления в системе до значения - 0.8 кгс/см² (1 кгс/см² = 9,80665·10⁴Па).
3. Закрыть кран 3 и убедиться в герметичности установки - за 10 мин показания манометра не должны повыситься более чем на 0.05 кгс/см².
4. Включить нагреватель и вести наблюдение за температурой по термометру.
5. После закипания жидкости в парообразователе и установления постоянной температуры снять показание термометра и значение давления. Внести данные в табл.2
6. Увеличить давление в системе **плавным** поворотом крана 2в и кратковременным сообщением системы с атмосферой таким образом, чтобы показания манометра повысились на , после чего кран 2в снова закрыть.
7. Дождаться закипания жидкости при новом значении давления и по достижении постоянной температуры внести значение температуры кипения и давления в табл.2.
8. Как описано в пунктах 6 и 7 провести не менее 10 определений температуры кипения, увеличивая постепенно давление в системе, как рекомендуется в таблице 1.

Таблица №1 к лабораторной работе №5

Номер определения	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Уменьшение давления до значения , кгс/см ²	-0.70	-0.60	-0.55	-0.50	-0.45	-0.40	-0.35	-0.20	-0.10	0.00
Внешнее давление в системе P _{внешн.} , Па										
Внешнее давление в системе P _{внешн.} , мм.рт.ст.										

9. Выключить нагреватель и через 10 минут после этого прекратить подачу воды в обратный холодильник.

10. Вычислить и занести в таблицу 2 значения температуры T; 1/T; и давления p* = P_{внешн.}/760 (1 мм.рт.ст. = 133.3 Па).

Таблица № 2 к лабораторной работе №5

Номер определения	t, °C	T, К	1/T	P _{внешн.} , мм.рт.ст.	p*	lg p*
1						
2						
...						
10						

11. Построить графики зависимости давления насыщенного пара от температуры в координатах $p^* - T$ и $\lg p^* - 1/T$.

12. При помощи полученных графиков определите параметры A и B , а затем по соответствующим формулам вычислите молярную теплоту испарения ($\Delta H_{\text{испар}}$) и молярную энтропию испарения ($\Delta S^{\circ}_{\text{испар}}$).

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С. 154-165.
2. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.238-253.
3. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.149-158.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. С.153-162.
5. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х т. Пер с англ. М.: Мир, 1991. Т.1. С.278-290.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. С.176-197.
7. Практические работы по физической химии. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1982. С.31-37, С.40-43, С.61-69.

Лабораторная работа №6

Термический анализ двухкомпонентной системы.

Цель работы - построение диаграммы плавкости системы из двух несмешивающихся в твердом состоянии компонентов, не образующих химического соединения. Построение диаграммы производится методом термического анализа на основании изучения термограмм охлаждения.

Диаграммами плавкости называют диаграммы состояния двухкомпонентных систем для частного случая Твердое вещество \leftrightarrow Жидкость. Поскольку изменение внешнего давления даже в довольно широких пределах (порядка десятков атмосфер) лишь очень слабо влияет на температуры плавления и кристаллизации индивидуальных веществ и их сплавов, диаграммы плавкости обычно строят при постоянном давлении в координатах «температура-состав». Каждая точка диаграммы, называемая *фигуративной* точкой, отражает условия, при которых находится система (температура и состав), а также ее состояние (жидкая, твердая, гомогенная, гетерогенная). Диаграммы плавкости строят на основании опытных данных. Наиболее распространенным является метод термического анализа, основанный на наблюдении за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их сплавов различного состава. В зависимости от свойств компоненты могут смешиваться друг с другом как в жидком, так и в твердом состоянии, образуя соответственно жидкие и твердые растворы; могут растворяться в жидком, но не растворятся в твердом состоянии, а также обладать ограниченной растворимостью, то есть смешиваться в определенных пределах.

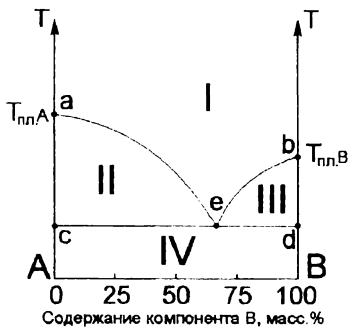


Рис. 8. Диаграмма состояния неизо­морфной системы

В настоящей лабораторной ра­боте будет рассматриваться *неизо­морфная* система, компоненты кото­рой не образуют между собой хими­ческих соединений и не растворимы друг в друге в твердом состоянии, но при этом неограниченно растворимы друг в друге в жидком, расплавлен­ном состоянии. Диаграммы неизо­морфных систем являются простей­шими диаграммами плавкости двух­компонентных систем. При кристал­лизации расплавов в этом случае вы­деляются чистые компоненты, обра­зующие отдельные фазы. Пример та­кой диаграммы приведен на рис. 8.

Рассмотрим диаграмму состоя­ния

неизо­морфной системы подробнее.

Линия *aeb* называется линией *ликвидуса*. Линия ликвидуса - это график зависи­мости температуры начала кристаллиза­ции системы от ее состава, и в то же время - зависимости состава расплава от температуры.

Линия *ced* называется линией *солидуса*. Линия солидуса - это график зависи­мости температуры полной кристаллиза­ции системы от ее состава, и в то же время - гра­фик зависимости состава твердой фазы (кристаллов) от температуры.

Точка *e* называется точкой *эвтектики*. Эвтектикой или эвтектическим сплавом называют жидкий расплав, насыщенный одновременно и относительно металла А и относительно металла В. Поэтому при кристаллизации эвтектического сплава одно­временно образуются и кристаллы А и кристаллы В, а сама двухкомпонентная система ведет себя как индивидуальный металл и характеризуется самой низкой температурой плавления ($T_{эвт.}$). Ниже этой температуры система является твердой, а выше этой тем­пературы появляется жидкая фаза.

Линии ликвидуса и солидуса делят плоскость всей диаграммы на четыре области (I, II, III, IV). Каждая отдельная область диаграммы соответствует местоположению фи­гуративных точек для систем, имеющих различное агрегатное состояние:

- область I диаграммы плавкости, соответствует однофазной системе состоящей из жидкой фазы т.е. расплава веществ А и В;
- область II соответствует двухфазной системе состоящей из твердого компонента А и расплава;
- область III двухфазной системе состоящей из твердого компонента В и расплава;
- область IV двухфазной системе состоящей из твердого компонента А и твердого компонента В.

Анализ диаграмм плавкости проводят путем построения *термограмм охлаждения* (зависимости температуры от времени) расплавов различного состава. Рассмотрим различные типы термограмм охлаждения, характерные для неизо­морфных смесей.

1) Термограмма охлаждения чистого компонента А изображена на рис. 9. Состав расплава соответствует фигуративной точке F_1 .

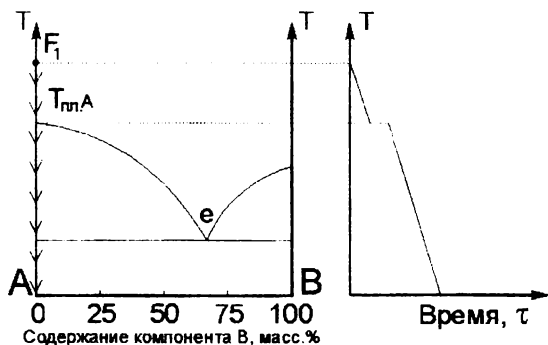


Рис. 9. Термограмма охлаждения №1.

Как видно, представленная термограмма состоит из трех участков.

Первый участок соответствует охлаждению расплава (одна фаза) до температуры плавления. Число степеней свободы, в соответствии с правилом фаз Гиббса, равно $S = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$ т.е. система моновариантна. Это означает, что температура является независимой переменной, а состав жидкой фазы - величина постоянная (чистый компонент А).

Второй участок. При температуре $T_{пл,А}$ появляются первые кристаллы компонента А, система становится двухфазной (расплав + кристаллы) и в соответствии с правилом фаз инвариантной: $S = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$. Это означает, что температура будет оставаться постоянной величиной до тех пор, пока в системе существуют 2 фазы, то есть до момента времени, когда закристаллизуется последняя капля расплава.

Третий участок. После полной кристаллизации расплава система постепенно остывает, т.к. становится однофазной (только кристаллы А) и моновариантной, поскольку температура является переменной величиной ($S = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$).

2) Термограмма охлаждения расплава обогащенного компонентом А изображена на рис. 10. Состав расплава соответствует фигуративной точке F_2 .

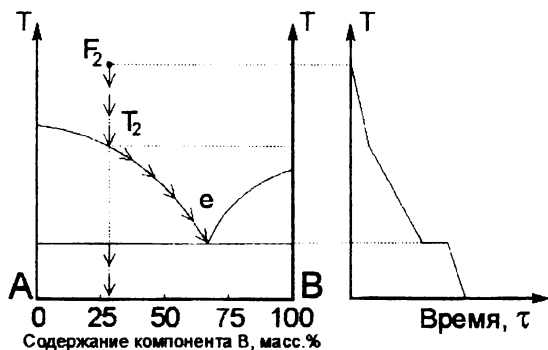


Рис. 10. Термограмма охлаждения №2.

На данной термограмме можно выделить четыре участка.

Первый участок. До температуры T_2 , соответствующей касанию линии ликвидуса, расплав постепенно охлаждается. Число степеней свободы $S=K-\Phi+1=2-1+1=2$. Система дивариантна - температура и состав расплава - независимые переменные.

Второй участок. При температуре T_2 появляются первые кристаллы чистого компонента А и скорость охлаждения системы уменьшается из-за выделения теплоты кристаллизации. Система становится двухфазной и число независимых переменных, описывающих систему, уменьшается $S=K-\Phi+1=2-2+1=1$. Температура остается независимой переменной, но состав расплава теперь зависит от температуры.

По мере охлаждения состав расплава приближается к эвтектическому и в момент времени, соответствующий точке е, состав расплава становится равным эвтектическому.

Третий участок. Из расплава эвтектического состава продолжают выпадать кристаллы компонента А и появляются кристаллы компонента В. Число фаз становится равным трем (расплав эвтектического состава + кристаллы компонента А + кристаллы компонента В) и система становится инвариантной: $S=K-\Phi+1=2-3+1=0$. Температура остается постоянной до момента времени, когда исчезнет последняя капля расплава.

Четвертый участок. После полной кристаллизации системы она становится двухфазной (кристаллы А + кристаллы В) и моновариантной: $S=K-\Phi+1=2-2+1=1$. Температура вновь становится независимой переменной (составы твердых фаз - постоянные величины), и система постепенно охлаждается.

3) Термограмма охлаждения эвтектического расплава изображена на рис. 11. Состав расплава соответствует фигуративной точке F_3 .

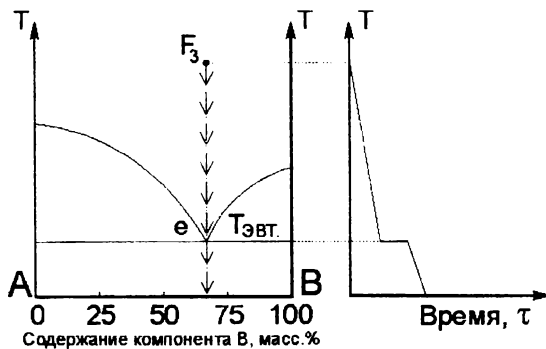


Рис. 11. Термограмма охлаждения №3.

Представленная на рисунке термограмма состоит из трех участков.

Первый участок. Охлаждение расплава до температуры $T_{эвт.}$, т.е. до момента времени, соответствующего точке е. Система однофазна и дивариантна.

Второй участок. По достижении температуры $T_{эвт.}$ из расплава начинают выпадать как кристаллы компонента А, так и кристаллы компонента В. Система становится трехфазной и инвариантной. Температура перестает меняться со временем до полного затвердевания системы.

Третий участок. После окончания кристаллизации система становится двухфазной (кристаллы компонента А + кристаллы компонента В) и моновариантной.

4) Термограмма охлаждения расплава обогащенного компонентом В изображена на рис. 12. Состав расплава соответствует фигуративной точке F_4 . Данная термограмма

практически полностью соответствует термограмме №2, с той лишь разницей, что при касании линии ликвидуса из расплава начинает кристаллизоваться компонент В.

5) Термограмма охлаждения чистого компонента В изображена на рис. 13. Состав расплава соответствует фигуративной точке F_5 . Термограмма соответствует термограмме №1 для чистого компонента А.

При образовании эвтектических сплавов температуры плавления и кристаллизации в неизоморфных системах могут быть выше и ниже температур плавления чистых компонентов. Согласно *первому правилу Гиббса-Розебума*, расплав по сравнению с твердой фазой, находящийся с ним в равновесии, обогащен компонентом, добавление которого в систему вызывает понижение температуры его кристаллизации. *Второе правило Гиббса-Розебума* гласит, что в точках минимума и максимума на зависимостях температуры кристаллизации от состава системы твердый раствор и равновесный с ним расплав имеют одинаковые составы.

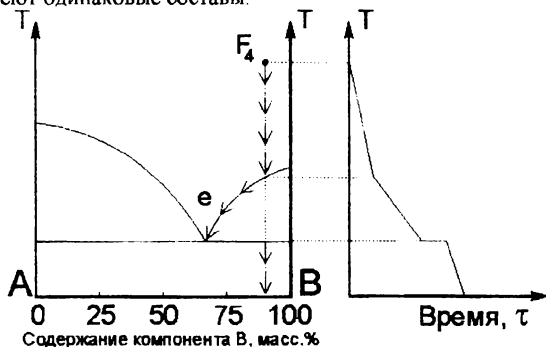


Рис. 12. Термограмма охлаждения №4.

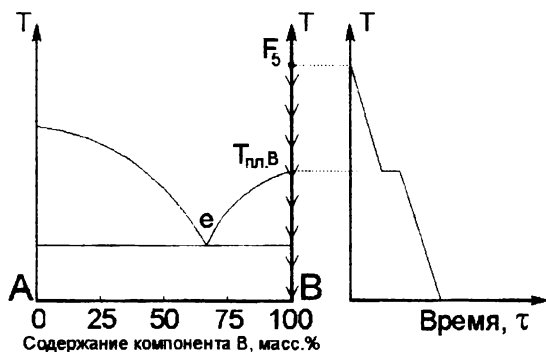


Рис. 13. Термограмма охлаждения №5.

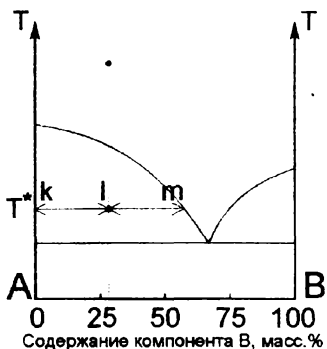


Рис. 14. Правило рычага.

Важной особенностью диаграмм состояния является возможность расчета относительных масс твердой и жидкой фазы, находящихся в равновесии. Для этого применяется *правило рычага*, графическое изображение которого представлено на рис. 14. Так, при температуре T^* система состоит из расплава, состав которого определяется линией ликвидуса и имеющего массу $m_{\text{распл.}}$ и кристаллов компонента А массой $m_{\text{крист.}}$. Согласно правилу рычага:

$$m_{\text{распл.}} / m_{\text{крист.}} = kl / lm.$$

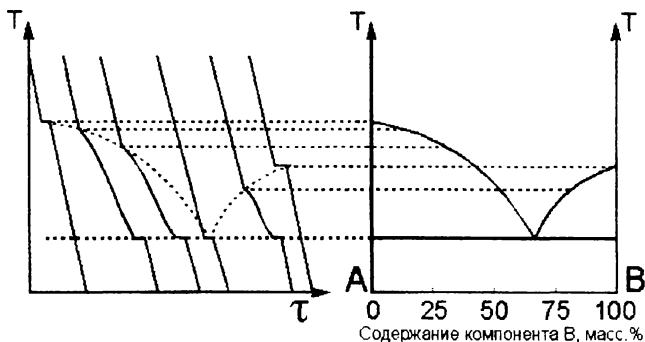


Рис. 15. Построение диаграммы состояния.

В большинстве случаев построение диаграмм состояния осуществляют путем термического анализа составов изменяя концентрацию компонентов. Точки излома термограмм охлаждения приходятся на линию ликвидуса, а горизонтальные участки соответствуют температуре кристаллизации эвтектики.

Порядок выполнения работы

Для построения диаграммы плавкости необходимо определить температуры начала и окончания кристаллизации для нескольких составов, равномерно распределенных в интервале от 0 до 100% содержания каждого компонента. Определение этих температур проще всего проводить путем построения термограмм охлаждения расплавов известного состава. Для измерения температуры сплавов могут использоваться как термометры, так и термопары.

1. Подготовьте 5 образцов металлических сплавов согласно таблице 1.

Таблица №1 к лабораторной работе №6

Номер образца	1	2	3	4	5
Содержание Pb, масс. %	100	80	60	20	0
Содержание Sn, масс. %	0	20	40	80	100

1. Закрепите фарфоровый тигель с образцом №1 в зажиме штатива и, соблюдая правила техники безопасности, нагрейте при помощи газовой горелки содержимое тигля до появления расплава.

2. Выключите горелку и отодвиньте ее на некоторое расстояние от установки, после чего быстро опустите в расплав термометр, измерительная часть которого должна находиться в специальной защитной металлической гильзе с термостатирующей крышкой.

3. Включите секундомер и снимайте показания термометра каждые 10 секунд. Наблюдения за понижением температуры проводить еще 3 минуты, после получения отчетливой «площадки» - горизонтального участка.

4. После окончания опыта термометр аккуратно извлеките из гильзы вместе с термостатирующей крышкой (*берегись ожога!*) и повторите измерения согласно п.п.1-3 для образцов №2-5.

5. На миллиметровой бумаге постройте термограммы охлаждения в координатах «температура-время» и диаграмму плавкости системы Pb-Sn.

6. Сформулируйте и запишите вывод по проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.331-348.
2. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.149-158.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. С.164-172.
4. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х т. Пер с англ. М.: Мир, 1991. Т.1. С.278-290.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. С.176-197.
6. Практические работы по физической химии. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1982. С.102-115.

Лабораторная работа №7

Изучение процесса адсорбции метилового оранжевого активированным углем

Цель работы - изучение зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбата.

Процесс поглощения одного вещества поверхностью другого называют *адсорбцией*. Вещество, частицы которого поглощаются (газ, жидкость, растворенный компонент), называют *адсорбатом*, а поглотитель — *адсорбентом*. Взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента могут иметь различный характер. В зависимости от природы этого взаимодействия различают адсорбцию физическую и химическую (хемосорбцию).

При физической адсорбции частицы адсорбата и адсорбента связываются относительно непрочными межмолекулярными силами взаимодействия (*силами Ван-дер-Ваальса*). Примером физической адсорбции является адсорбция газов или растворенных веществ активированным углем.

При хемосорбции частицы адсорбата и адсорбента связаны более прочными силами сцепления за счет возникающего химического взаимодействия, приводящего к образованию нового вещества. Примером хемосорбции может служить адсорбция кислорода металлами.

Процесс отрыва частиц адсорбата от поверхности адсорбента, т.е. явление, обратное адсорбции, называют *десорбцией*. Если в системе «адсорбат — адсорбент» при заданных условиях скорость адсорбции равна скорости десорбции, состояние системы называют *адсорбционным равновесием*.

Количественно адсорбцию выражают в молях адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента (моль/м²) или в молях адсорбата на единицу массы адсорбента (моль/г). Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры и концентрации (или давления) адсорбата. Кривую зависимости величины адсорбции Γ от равновесных концентраций c или равновесного парциального давления p адсорбата при постоянной температуре T называют *изотермой адсорбции*: $\Gamma = f(c)$ или $\Gamma = f(p)$. Существует несколько уравнений изотерм адсорбции, но наиболее часто используются уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбента при постоянной температуре ($T = \text{const}$) выражается *уравнением Лэнгмюра*:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \cdot [Kc / (1 + Kc)],$$

где Γ — величина адсорбции, Γ_{max} — максимальная величина адсорбции, обусловленная поверхностью адсорбента, K — константа адсорбционного равновесия, c — равновесная концентрация адсорбента. Графическая зависимость $\Gamma = f(c)$, соответствующая уравнению Лэнгмюра называется *изотермой* и приведена на рис. 16.а.

При выводе уравнения Лэнгмюра было сделано предположение, что поверхность адсорбента однородна и при максимальном заполнении образуется мономолекулярный слой. Отношение $\Gamma / \Gamma_{\text{max}} = \theta$ называется *степенью заполнения поверхности* адсорбатом.

Выразив уравнение Лэнгмюра в виде:

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_{\text{max}} + 1/(\Gamma_{\text{max}} \cdot K \cdot c)$$

получают линейную зависимость $1/\Gamma$ от $1/c$, которая изображена на рис. 16.б. На оси ординат отсекается отрезок, равный $1/\Gamma_{\text{max}}$, а $\text{tg } \alpha = 1/(\Gamma_{\text{max}} \cdot K)$. Из графика, построенного в координатах $1/\Gamma - 1/c$, можно рассчитать максимальную величину адсорбции (Γ_{max}) и затем по уравнению Лэнгмюра константу адсорбционного равновесия (K).

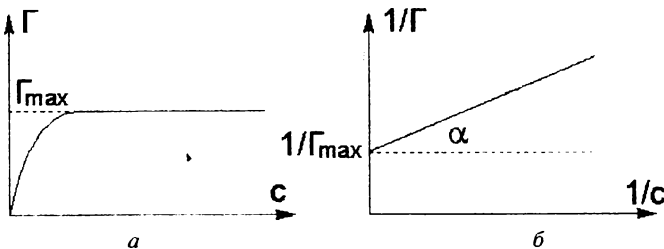


Рис. 16 Уравнение Лэнгмюра. а - зависимость $\Gamma = f(c)$; б - зависимость $1/\Gamma = f(1/c)$

Уравнение Лэнгмюра редко соблюдается в реальности, т.к. условия, заложенные при его выводе часто не выполняются. Поэтому предложены другие уравнения, в которых используются несколько иные допущения. В частности, Г.Фрейндлих в 1906г. предложил эмпирическое уравнение - *уравнение Фрейндлиха*:

$$\Gamma = K_{\text{Ф}} \cdot c^n,$$

где K_f и n - постоянные.

Уравнение Фрейндлиха соблюдается при адсорбции некоторых веществ в области средних заполнений ($\theta = 0.2 - 0.8$).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Адсорбция метилового оранжевого активированным углем.

В данном опыте адсорбцию (Γ) рассчитывают по формуле:

$$\Gamma = V \cdot (C_0 - C_p) / m,$$

где V - объем метилового оранжевого, мл; C_0 - исходная концентрация метилового оранжевого, г/л; C_p - равновесная концентрация метилового оранжевого, г/л; m - масса угля, г.

1. На теххимических весах взвесьте пять навесок активированного угля (по 1.0 г).

2. В пяти химических стаканах на 100 мл приготовьте по 50 мл раствор метилового оранжевого различной концентрации согласно таблице 1.

Таблица № 1 к лабораторной работе №7

Номер стакана	1	2	3	4	5
Концентрация, с, г/л	0.001	0.01	0.1	0.25	0.5

3. Измерьте оптическую плотность D приготовленных растворов и постройте калибровочный график в координатах *оптическая плотность раствора - концентрация метилового оранжевого*.

4. В пять пронумерованных (от 1 до 5) конических колб на 500 мл всыпьте уголь (по одной навеске в каждую колбу) и, заметив время, влейте в них 40 мл раствора метилового оранжевого (номер колбы и номер стакана с раствором должны быть одинаковы).

5. Содержимое колб перемешайте, и в дальнейшем перемешивание производите каждые 10 мин. Продолжительность контакта угля с раствором 40 мин.

6. Через 40 мин с момента начала адсорбции отфильтруйте растворы в конические колбы и в фильтрах определите равновесную концентрацию метилового оранжевого так же, как была определена исходная концентрация. Уголь на фильтрах сохраните.

7. По результатам опыта рассчитайте значение адсорбции для каждого образца.

8. Полученные данные внесите в таблицу 2.

Таблица №2 к лабораторной работе №7

Номер опыта	Исходная концентрация метилового оранжевого, C_0 , г/л	Равновесная концентрация метилового оранжевого, C_p , г/л	Адсорбция, $\Gamma = V \cdot (C_0 - C_p) / m$
1	0.001		
2	0.01		
3	0.1		
4	0.25		
5	0.5		

9. По результатам опыта на миллиметровой бумаге постройте изотерму адсорбции метилового оранжевого активированным углем.

Опыт 2. Десорбция метилового оранжевого.

Значение десорбции (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$\text{Десорбция} = V \cdot c / m,$$

где V - объем исследуемого раствора, мл; c - концентрация метилового оранжевого, г/л; m - масса угля, г.

Для изучения процесса десорбции используйте адсорбционный комплекс для средней концентрации метилового оранжевого из опыта 1.

Для этого фильтр с углем, находившимся в колбе №1, перенесите в коническую колбу на 500 мл и залейте его 100 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивайте каждые 5 минут. Через 20-30 мин жидкую фазу отфильтруйте в чистую коническую колбу и определите в ней концентрацию метилового оранжевого фотоэлектроколориметрическим методом.

По результатам опыта рассчитайте десорбцию.

ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРЕ

Фотоэлектроколориметр (ФЭК) - прибор предназначенный для определения оптической плотности окрашенных растворов.

Если через окрашенный раствор пропускать свет, то часть световой энергии будет поглощаться молекулами окрашенного вещества. И, чем больше в растворе таких молекул, тем больше световой энергии будет поглощено и тем меньше ее пройдет через раствор.

Десятичный логарифм отношения величины падающего светового потока (I_0) к величине светового потока, выходящего из поглощающей среды (I), называют оптической плотностью раствора (D):

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

Согласно одному из законов поглощения света - *закону Бугера* - для одного и того же вещества при постоянной толщине раствора оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации раствора (c):

$$D = k \cdot c.$$

Измеряя оптическую плотность нескольких растворов с разной, но известной концентрацией окрашенного вещества, строят *калибровочный график* зависимости оптической плотности от концентрации раствора (рис. 17). По калибровочной кривой можно определить концентрацию раствора, измерив его оптическую плотность.

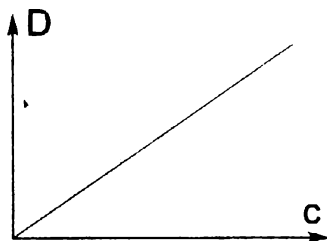


Рис. 17. Зависимость оптической плотности раствора от его концентрации (калибровочный график).

При работе на ФЭК следует соблюдать следующую последовательность:

1. Налейте в кювету исследуемый раствор до метки и протрите торцевые стенки кюветы фильтровальной бумагой.

2. Во вторую кювету налейте растворитель (дистиллированную воду) и также протрите горцевые стенки кюветы фильтровальной бумагой.

3. Аккуратно поместите кювету с исследуемым раствором в правую ячейку кюветодержателя, а с растворителем в левую ячейку и закройте светонепроницаемую крышку.

4. Передвижением рукоятки кюветодержателя установите кювету с растворителем на пути светового потока и установите стрелку прибора в положение «0» с помощью рукоятки, расположенной на правой стенке прибора.

5. Передвиньте кюветодержатель таким образом, чтобы кювета с исследуемым раствором находилась на пути светового потока.

6. По шкале прибора определите значение оптической плотности исследуемого раствора.

7. Выньте кювету с раствором, вылейте раствор в указанную емкость и ополосните кювету дистиллированной водой.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.358-362.

2. Корвин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.158-167.

Лабораторная работа №8

Адсорбция из растворов.

Построение изотермы адсорбции уксусной кислоты активированным углем

Цель работы - изучение зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации адсорбата.

Порядок выполнения работы

В данной работе величину адсорбции (Γ) рассчитывают как разность между числом молей уксусной кислоты в объеме колбы до адсорбции (n_0) и после адсорбции (n):

$$\Gamma = n_0 - n.$$

Концентрацию уксусной кислоты в растворе рассчитывают по результатам титрования по закону эквивалентов:

$$c_{N(K)} \cdot V_{(K)} = c_{N(Щ)} \cdot V_{(Щ)},$$

где $c_{N(K)}$, $c_{N(Щ)}$ - молярные концентрации эквивалентов (нормальности) растворов кислоты и щелочи, моль/л; $V_{(K)}$, $V_{(Щ)}$ - объем растворов кислоты и щелочи, мл.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывают по уравнению Ленгмюра.

1. На теххимических весах взвесьте пять навесок по 1.0 г активированного угля и внесите их в чистые сухие колбы. Мерным цилиндром отмерьте и влейте в колбы (колбы пронумеруйте) по 50 мл (заранее приготовленного в химическом стакане на 100 мл) раствора уксусной кислоты различной концентрации (*по указанию преподавателя*) в первую колбу - раствор 1, во вторую - раствор 2, в третью - раствор 3, в четвертую - раствор 4, в пятую - раствор 5. Для ускорения процесса адсорбции периодически взбалтывайте содержимое колб.

2. Для определения исходной концентрации раствора уксусной кислоты в коническую колбу отберите пипеткой 10 мл раствора 1, добавьте 1-2 капли фенолфталеина и оттитруйте. Для этого бюретку заполните 0.1н раствором NaOH до нулевого деления и приливайте из нее по каплям раствор щелочи в кислоту до тех пор, пока от од-

ной капли избытка раствора щелочи анализируемый раствор не окрасится в розовый цвет, не исчезающий при перемешивании.

Повторите титрование еще два раза. Титрование считается выполненным правильно, если результаты измерений отличаются не более, чем на 0.1 мл.

3. Аналогично проанализируйте исходные растворы 2, 3, 4 и 5. Результаты титрования (V_0) внесите в таблицу 1.

4. Через 20 - 25 мин после начала адсорбции отфильтруйте растворы через бумажный фильтр в конические колбы и определите в фильтратах равновесные концентрации уксусной кислоты так же, как были определены исходные концентрации.

Результаты титрования (V) внесите в таблицу 1.

Таблица №1 к лабораторной работе №8

Номер опыта	Объем раствора NaOH, мл		Молярная концентрация CH_3COOH , моль/л		Число моль CH_3COOH , в 50 мл раствора		Γ	1/c	1/ Γ
	V_0	V	c_0	c	n_0	n			
1									
2									
3									
4									
5									

По полученным данным:

1. Рассчитайте: молярную концентрацию растворов уксусной кислоты до адсорбции (c_0) и после адсорбции (c), моль/л; число молей уксусной кислоты в объеме колбы до адсорбции (n_0) и после адсорбции (n); величину адсорбции (Γ), моль/г; значение $1/c$, моль⁻¹л; значение $1/\Gamma$, моль⁻¹л.

2. Результаты расчетов сведите в таблицу 1.

3. На миллиметровой бумаге постройте графики зависимости адсорбции от концентрации CH_3COOH в растворе в координатах: 1) Γ —c; 2) $1/\Gamma$ — $1/c$.

4. Из второго графика определите величину $1/\Gamma_{\max}$ и рассчитайте максимальное значение адсорбции (Γ_{\max}).

5. Рассчитайте константу адсорбционного равновесия (K).

6. Сформулируйте и запишите выводы по работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. С.358-362.
2. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. С.158-167.

4. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Лабораторная работа №9

Рефрактометрический анализ. Определение молекулярных рефракций

Цель работы - изучение возможностей рефрактометрического метода анализа, определение показателей преломления, удельных и молекулярных рефракций заданных веществ, а также исследование зависимости показателя преломления от концентрации раствора.

Выяснение структуры молекул является одной из важнейших задач физической химии. В настоящее время для этого применяются различные методы. Для выяснения структуры органических веществ весьма ценные результаты дает определение молекулярной рефракции.

Показатель преломления

Если луч света пересекает границу раздела двух прозрачных однородных сред 1 и 2, как показано на рис. 18, направление луча изменится в соответствии с установленным еще в начале XVII века *законом преломления*. Согласно закону преломления света, отношение синусов углов падения (α_1) и преломления (α_2) есть величина постоянная:

$$\sin\alpha_1 / \sin\alpha_2 = n_{21} \quad (9.1)$$

Константа n_{21} называется *относительным показателем* (или *коэффициентом преломления*) второго вещества по отношению к первому. Волновая теория света устанавливает простую связь показателя преломления со скоростью распространения световых волн в среде 1 (v_1) и 2 (v_2) соответственно:

$$n_{21} = v_1 / v_2 \quad (9.2)$$

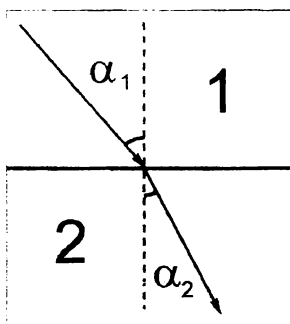


Рис. 18. Преломление луча на границе двух прозрачных сред

Показатель преломления вещества по отношению к «пустоте» (вакууму) называется *абсолютным показателем преломления*. Из формулы (9.2) следует, что абсолютный показатель преломления вещества n равен отношению скорости света в вакууме $c = 3 \cdot 10^{12}$ м/с к скорости света в веществе v :

$$n = c / v \quad (9.3)$$

Относительный показатель преломления n_{21} , согласно уравнениям (9.2) и (9.3), равен отношению абсолютных показателей преломления веществ 1 и 2:

$$n_{21} = n_1 / n_2 \quad (9.4)$$

При измерении показателей преломления жидких и твердых тел обычно определяют их относительные показатели преломления по отношению к воздуху лабораторного помещения. Показатель преломления по отношению к воздуху в химической рефрактометрии просто называются *показателями преломления* и обозначаются буквой n (или N). Для вычисления абсолютных показателей преломления достаточно умножить определяемые при обычных рефрактометрических измерениях величины n на абсолютный показатель преломления воздуха (при атмосферном давлении $p = 1$ атм и комнатной температуре $n_{\text{воздуха}} = 1.00027$).

Показатель преломления вещества определяется его природой, но зависит от внешних условий (главным образом от температуры) и, в значительной степени, от длины волны света. Длину волны указывают подстрочным индексом, а температуру - надстрочным индексом справа. Например, символ n_{480}^{25} означает показатель преломления при 25°C для голубой линии кадмия с длиной волны 480 нм. Вместо длинны волны часто употребляемых спектральных линий обычно указывают их буквенные обозначения. Например, n_D^{20} , n_C^{20} и n_F^{20} обозначают показатели преломления при 20°C для линии D натрия (589.3 нм) и линий C и F водорода ($\lambda_C = 656.3$ нм, $\lambda_F = 486.1$ нм). Длины волн и обозначения употребляемых в рефрактометрии спектральных линий приводятся в специальных справочных таблицах.

В химической рефрактометрии показатель преломления обычно определяют при 20°C и длине волны, соответствующей длине волны желтой линии D натрия (589.3 нм). Для большинства жидких органических веществ показатель преломления n_D^{20} находится в пределах от 1.3 до 1.8.

Показатель преломления многих кристаллических веществ (кроме кристаллов кубической формы) зависит также от направления распространения света. Такие вещества называются *анизотропными* и характеризуются двумя экстремальными показателями n_o и n_e (одноосные кристаллы) или тремя показателями n_o , n_e и n_z (двуосные кристаллы). В этом случае индексы указывают направление, которому соответствует значение показателя преломления. Определение показателей преломления оптически анизотропных веществ широко используется для целей идентификации минералов. Способы измерения показателей преломления анизотропных кристаллов подробно излагаются в специальных курсах кристаллооптики и оптической минералогии.

Показатели преломления определяют с помощью специальных приборов - *рефрактометров*. Наибольшее распространение получили рефрактометры *Аббе*, *Пульфриха*, *Пульфриха-Гилда* и т.п.

Рефрактометр *Аббе* (и его аналоги - РЛУ, ИФР-22, RL-1 и др.), используемый в настоящей лабораторной работе, состоит из следующих основных частей:

- измерительной и осветительной призм, находящихся в специальных термостатирующих камерах (камеры соединены шарнирно и образуют вместе *призменный блок* - важнейшую деталь рефрактометров Аббе);
- зрительной трубы, предназначенной для визуального наблюдения границы светотени, образующейся в измерительной призме в силу полного внутреннего отражения;
- соединенного со зрительной трубой сектора, на котором нанесены деления, выдающие непосредственно величину показателя преломления;
- термометра, позволяющего контролировать температуру в призменном блоке;
- компенсатора, находящегося в нижней части оправы зрительной трубы. Основная деталь компенсатора - так называемые призмы прямого видения, или *призмы Амичи* (Amici), которые пропускает необходимую для измерения спектральную линию

D и позволяют получить резкую границу светотени, которую можно точно навести на крест нитей в поле зрения.

Удобство работы на рефрактометрах Аббе, в частности, использование для измерений неполихроматического «белого» (дневного или электрического) света, большой диапазон измеряемых показателей преломления (1.3-1.7), малые количества исследуемых жидкостей и быстрота измерений при достаточно высокой точности (до $1 - 2 \cdot 10^{-4}$) обеспечили рефрактометрам этого типа и их модификациям очень широкое распространение в химических лабораториях и на производстве.

Удельная и молекулярная рефракции

Многочисленные исследования показали, что изменения плотности вещества всегда сопровождается изменением его показателей преломления. Было установлено, что показатель преломления жидкости изменяется с изменением температуры, концентрации и давления, так как при этом изменяется число молекул на пути луча света. Удельное же преломление почти не зависит от этих переменных. Теоретические и опытные данные привели к открытию прямо пропорциональной зависимости некоторой функции показателя преломления $f(n)$ от плотности d :

$$f(n) = \gamma \cdot d \quad (9.5)$$

Постоянный коэффициент γ , характерный для данного вещества, называется *удельной рефракцией*. В отличие от n и d , удельная рефракция не зависит от внешних условий (температуры, давления) и агрегатного состояния вещества.

В 1880 г. Г.А. Лорентц и несколько ранее Л. Лоренц независимо и совершенно различными путями показали, что функция $f(n)$ имеет вид:

$$\gamma = \frac{n^2 + 1/n^2 + 2}{d}, \quad (9.6)$$

- где γ - удельная рефракция; n - показатель преломления; d - плотность жидкости.

При этом Г.А. Лорентц исходил из электромагнитной теории Максвелла и рассматривал связь преломления с собственными частотами колебаний электронов в молекулах. Одновременно была указана возможность получения зависимости (9.6) из теории электрической поляризации диэлектриков Клаузиуса-Мосотти. Именно благодаря своей строгой теоретической обоснованности, формула Лорнтц-Лоренца почти полностью вытеснила другие формулы удельной рефракции (Ньютона-Лапласа, Гладстона-Даля, Эйкмана и др.)

Для сравнения преломляющей способности различных жидкостей их удельные рефракции умножают на соответствующие молекулярные массы M и полученные произведения называют *молекулярными рефракциями* и обозначают через R :

$$R = \frac{(n^2 + 1/n^2 + 2) \cdot M}{d}, \quad (9.7)$$

Молекулярная рефракция характеризует меру преломляемости монохроматического света в определенной среде (независимо от температуры и агрегатного состояния вещества) и является мерой средней поляризуемости молекул. В электромагнитном поле видимого света поляризуемость молекул практически целиком обусловлена смещением электронов и равна сумме эффектов смещений отдельных электронов. Последнее обстоятельство придает молекулярной рефракции химических соединений характер аддитивной константы.

Как установлено в результате большого числа опытов, молекулярная рефракция сложного вещества приблизительно равна сумме атомных рефракций. Однако молекулярная рефракция не является строго аддитивной величиной, как например молекуляр-

ный вес, т.е. ее численное значение которой может быть сведено только к сумме значений, относящихся к составным частям соединения. Вычисляя величину R , приходится учитывать также характер связей внутри молекул, т.е. структурные особенности последних. Именно это обстоятельство делает молекулярную рефракцию особенно ценной, так как позволяет выяснить (или проверить) химическую структуру вещества (т.е. состав и строение), что особенно важно при синтезе и изучении органических соединений.

Экспериментальное определение рефракции жидкости сводится к измерению ее показателя преломления и плотности. Показатель преломления жидкостей определяют рефрактометрическим методом.

Рефрактометрия растворов

Помимо определения молекулярной рефракции рефрактометрический анализ широко используется и для решения многих аналитических задач. Показатель преломления стекла, кристаллов, различных жидкостей (масел, органических растворителей и др.) не только позволяет идентифицировать эти вещества, но и дает возможность убедиться в чистоте исследуемой пробы.

Более широкие возможности заложены в рефрактометрии растворов, особенно двухкомпонентных (т.е. содержащих только одно растворенное вещество и растворитель). В этом случае по величине показателя преломления можно прямо вычислять или находить в соответствующих таблицах процентное содержание растворенного вещества (массовую или объемную доли). Этим объясняется наличие среди рефрактометров таких приборов, на шкалу которых нанесены не величины показателя преломления, а безразмерные деления, с помощью которых по специальным таблицам находят процентное содержание растворенных веществ. Имеются также приборы, предназначенные для работы только с определенными группами растворов; шкала таких рефрактометров непосредственно выражает состав раствора.

Молекулярная рефракция растворов также является аддитивной величиной, если при растворении не изменяется поляризуемость компонентов и, следовательно, может рассматриваться как линейная функция их состава, выраженного в молярных долях.

Порядок выполнения работы

1. *Проверка правильности показаний рефрактометра (юстировка).* Поверните призмы рефрактометра так, чтобы плоскость их соприкосновения стала горизонтальной. Поднимите верхнюю призму рефрактометра и аккуратно нанесите на нижнюю призму стеклянной палочкой или пипеткой (не прикасаясь к поверхности призм!) каплю дистиллированной воды. Плотно прижмите верхнюю призму к нижней при помощи затвора. Поворачивая призмы относительно источника света и наблюдая в окуляр зрительной трубы, найдите такое положение, при котором одна часть поля зрения освещена, а другая - нет. Вращением диска компенсатора добейтесь установления неокрашенной резкой границы между освещенной и неосвещенной частями поля зрения. Затем поворачивайте диск поворота призм до тех пор, пока граница раздела между светлой и темной частями поля не совпадет с крестом нитей, после чего прочтите на шкале рефрактометра (в нижней части поля зрения) значение показателя преломления n_D . Если прибор дает правильные показания, то для дистиллированной воды значение показателя преломления должно быть равным 1.333.

2. *Определение показателей преломления заданных веществ.* После юстировки рефрактометра можно приступить к определению показателя преломления исследуемых жидкостей (по указанию преподавателя: бензол, толуол, этанол или др.).

Поверните призмы рефрактометра так, чтобы плоскость их соприкосновения стала горизонтальной. Тщательно высушите обе призмы, слегка прикасаясь к ним (*НЕ ТЕРЕТЬ!*) мягкой фильтровальной бумагой. Затем нанесите на нижнюю призму стеклянной палочкой или пипеткой (*НИ В КОЕМ СЛУЧАЕ НЕ ПРИКАСАЯСЬ К ПРИЗМЕ!*) каплю исследуемой жидкости и опять плотно прижмите затвором верхнюю призму к нижней.

Определите показатель преломления исследуемой жидкости так же, как это делалось для дистиллированной воды.

По термометру, вставленному в призму рефрактометра, отметьте и запишите в отчет температуру опыта.

После окончания измерения обе призмы тщательно и аккуратно протрите сначала сухой фильтровальной бумагой или ватой, затем смоченной поочередно ацетоном и эфиром и, наконец, снова сухой фильтровальной бумагой или ватой.

Аналогичным способом определите показатели преломления всех заданных жидкостей.

3. *Определение плотностей и молекулярных рефракций заданных веществ.* Плотность жидкости и показатель ее преломления, используемые для вычисления молекулярной рефракции, должны быть измеряны при одной и той же температуре. Плотность жидкости, пользуясь термостатом, легко определить при различных температурах, а для установления постоянной температуры в призмах рефрактометра требуется циркуляция через них воды заданной температуры. Поэтому проще определять плотность жидкости при той температуре, при которой был определен показатель преломления, а не наоборот.

Определите плотности всех исследуемых жидкостей по методике указанной преподавателем. На основании полученных экспериментальных данных рассчитайте молекулярные рефракции исследованных веществ по уравнению (9.7). Рассчитайте также теоретические значения молекулярных рефракций исследованных веществ, пользуясь значениями атомных рефракций R_{At} , приведенных в таблице 1.

Таблица №1 к лабораторной работе №9

Элемент и связь	R_{At}	Элемент и связь	R_{At}
C	2.418	O в эфире	1.643
H	1.100	C=C (двойная связь)	1.733
O в карбониле (—C=O)	2.211	C≡C (тройная связь)	2.398
O в гидроксиле (—O—H)	1.525		

Сравните теоретические значения молекулярных рефракций исследованных веществ с определенными экспериментально.

4. *Исследование зависимости показателя преломления от концентрации раствора.* В пяти пронумерованных химических стаканах на 50 мл приготовьте по 20 г растворов сахарозы (или другого вещества в соответствии с указаниями преподавателя) с массовой долей 5, 10, 30, 50 и 70 %. Для этого рассчитайте величину навесок растворимого вещества, объем и массу воды, необходимые для приготовления растворов. При помощи теххимических весов взвесьте необходимые количества растворимого вещества, а мерным цилиндром отмерьте рассчитанный объем воды. Растворите навески вещества в соответствующем объеме растворителя.

Определите показатель преломления каждого раствора так же, как это делалось для дистиллированной воды и исследованных жидкостей. По полученным данным на

миллиметровой бумаге постройте график зависимости показателя преломления от концентрации раствора.

5. Сформулируйте и запишите вывод о проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Иоффе Б.В. Руководство по рефрактометрии для химиков. Л.: ЛГУ, 1956. С.8-35.
2. Борк А.Х., Шадрина А.Н. Лабораторные работы по физической химии. М.: Химия, 1967. С.35-39.
3. Артеменко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е.К. Практикум по органической химии. М.: Высш. шк., 1983. С.43-44.

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

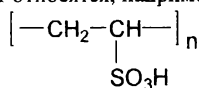
Лабораторная работа №10

Ионизационное равновесие в растворах полиэлектролитов.
Определение изоэлектрической точки полиамфолита.

Цель работы - экспериментальное определение изоэлектрической точки полиамфолита нефелометрическим методом.

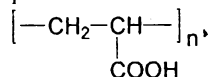
Полиэлектролиты - это полимеры, элементарные звенья которых содержат функциональные группы, способные к электролитической диссоциации - так называемые *ионогенные группы*.

В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты, так же как и низкомолекулярные электролиты, могут быть сильными и слабыми. К числу сильных поликислот относятся, например:

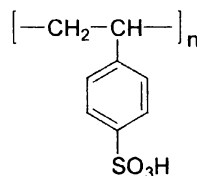


Поливинилсульфоновая кислота

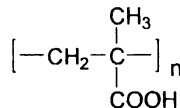
Примером слабых поликислот могут служить:



Полиакриловая кислота

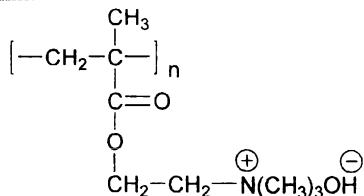
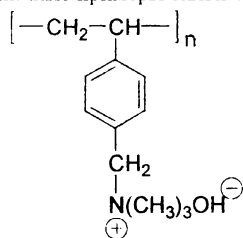


Полистиролсульфоновая кислота



Полиметакриловая кислота

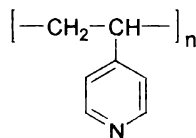
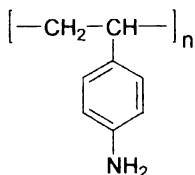
Типичные примеры сильных полиоснований:



Поливинил-п-толилтриметиламмоний

Политриметиламмонийэтилметакрилат

Слабыми полиоснованиями являются:

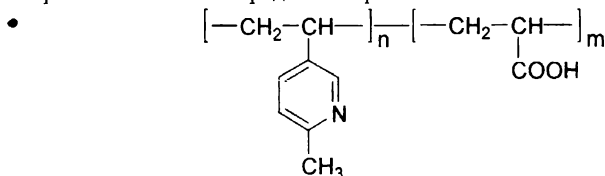


Поли-п-аминостирол

Поли-4-винилпиридин

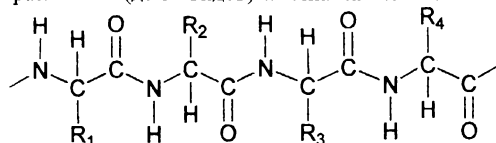
Соли поликислот и полиоснований, как правило, представляют собой сильные полиэлектролиты.

Полиэлектролиты, в молекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы, называются *амфотерными* или *полиамфолитами*. Типичный пример - сополимер 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты:



Линейные полиэлектролиты широко используются в различных отраслях техники в качестве флокулянтов и коагулянтов коллоидных дисперсий в воде, например для осветления отработанных и мутных вод, для стабилизации коллоидов, в частности эмульсий и пен, для структурирования почв и грунтов. Они находят применение при шлихтовке, крашении и окончательной отделке волокон, при отделке и упрочнении бумаги, используются как загустители в пищевой, медицинской, фармацевтической и лакокрасочной промышленности. Сшитые полиэлектролиты применяют в качестве ионообменных материалов.

К полиэлектролитам (полиамфолитам) относятся такие биологически важные высокомолекулярные соединения, как белки и нуклеиновые кислоты. Белки представляют собой сополимеры различных (до 20 видов) α -аминокислот и имеют общую формулу:

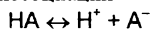


где R_1, R_2, R_3 - боковые заместители, некоторые из которых содержат кислотные и основные группы. Полиэлектролиты своеобразным образом сочетают некоторые важнейшие свойства ионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы полиэлектролитов, как и растворы других полимеров, обладают аномально высокой вязкостью и, подобно растворам простых электролитов, хорошо проводят электрический ток. В то же время и гидродинамическое поведение, и электрохимические свойства полиэлектролитов в растворах характеризуется рядом особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, в которых их макромолекулы несут локально нескомпенсированные заряды. Эти свойства в основном определяются взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами. Поэтому наибольший интерес представляют водные растворы полиэлектролитов, в которых происходит электролитическая диссоциация соответствующих функциональных групп, входящих в состав звеньев молекулярных цепей.

Ионизационное равновесие в водных растворах полиэлектролитов

В растворе низкомолекулярного электролита, например, слабой кислоты, равновесие реакции электролитической диссоциации



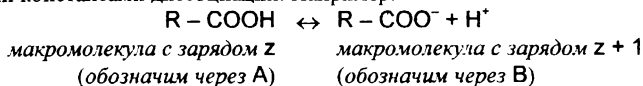
описывается уравнением

$$K' = \frac{[H^+] \cdot \alpha}{1 - \alpha} \quad \text{или} \quad pH = pK' + \lg(\alpha / (1 - \alpha))$$

где K' - константа электролитической диссоциации; α - степень диссоциации (ионизации).

Для низкомолекулярных электролитов константа диссоциации является характеристической величиной. Она не зависит от концентрации и степени диссоциации электролита.

Рассмотрим ионизационное равновесие в растворе полиэлектролита, например, слабой поликислоты, содержащей P ионогенных групп в макромолекуле. Если в каждом мономерном звене присутствует одна ионогенная группа, то P совпадает со степенью полимеризации. Степень диссоциации такого полиэлектролита будет определяться различными константами диссоциации. Например:



Если Z велико, то степень ионизации при этой реакции практически не изменится. Скорость прямой реакции пропорциональна концентрации макромолекул $[A]$ и количеству карбоксильных групп в макромолекуле $(1 - \alpha) \cdot P$, а обратной реакции - концентрации ионов водорода, концентрации макромолекул $[B]$ и количеству карбоксилатных групп $\alpha \cdot P$. Таким образом, константа равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [B] \cdot \alpha \cdot P}{[A] \cdot (1 - \alpha) \cdot P}$$

Если учитывать, что при $\alpha \neq 0$ и при достаточно больших P заряд $Z \gg 1$, то можно утверждать, что концентрация макромолекул A и B практически неразличима, т.е. $[A] \approx [B]$. В связи с этим для ионизационного равновесия в растворах полиэлектролитов

можно написать уравнение, которое по форме совпадает с уравнением для низкомолекулярной кислоты:

$$pH = pK + \lg(\alpha / (1 - \alpha))$$

Удаление первого протона (H^+) от электрически нейтральной макромолекулы описывается константой диссоциации K_0 ионогенной группы, входящей в состав мономерного звена. Эта величина часто оказывается близкой к константе диссоциации низкомолекулярного аналога звена полиэлектролита. Такой ионизации соответствует стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{ион}}^0$. Однако, для ионизации каждой последующей группы полимерной цепи необходимо совершить дополнительную работу против сил электростатического поля, создаваемого уже заряженными группами. Эта дополнительная работа зависит от степени ионизации макромолекулы. Поэтому эффективная константа диссоциации полиэлектролита в отличие от таковой для низкомолекулярного электролита также зависит от степени его ионизации. Эту зависимость можно учесть, выразив pK как сумму pK_0 и дополнительной составляющей ΔpK :

$$pH = pK_0 + \Delta pK + \lg(\alpha / (1 - \alpha)).$$

Величина pK_0 связана с энергией, затраченной на электролитическую диссоциацию изолированной связи $O-H$ в группе $-COOH$, а ΔpK - с работой против электростатических сил, затраченной на удаление моля зарядов из моля частично ионизированных макромолекул.

Особенности поведения полиамфолитов в водных растворах

Полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно и кислотные и основные группы, в зависимости от pH среды могут вести себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. По этой причине полиамфолиты обладают рядом специфических свойств, обусловленных наличием в их молекулах групп различной природы.

- В кислой среде (при низких значениях pH) диссоциация кислотных групп значительно подавлена, а в результате диссоциации основных групп макромолекула превращается в поликатион, т.е. приобретает положительный заряд. В щелочной среде (при высоких значениях pH), наоборот, диссоциируют главным образом кислотные группы, и макромолекула приобретает отрицательный заряд. В промежуточной области макромолекулы представляют собой биполярные ионы.

Значение pH раствора полиамфолита, при котором средний суммарный заряд макромолекулярной цепи равен нулю, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ). Величина ИЭТ не зависит от концентрации полиамфолита и является важной его константой. На различии в ИЭТ основано фракционирование смесей белкой, например методом электрофореза. ИЭТ определяется различными прямыми методами, например, электрокинетическими (в частности, *электрофорезом*) либо косвенным путем по изменению свойств раствора, связанных с зарядом макромолекул растворенного полиамфолита. Значения степени набухания, растворимости полиамфолитов, осмотического давления, удельной электропроводности и вязкости их растворов в ИЭТ проходят через минимум.

Вязкость жидкостей представляет собой свойство жидкости оказывать сопротивление ее движению (перемещению элементов объема) под действием внешних сил. С изменением пространственной формы молекул (конформации) связано изменение вязкости их растворов. Вязкость полиамфолита в ИЭТ минимальна, поскольку вследствие взаимного притяжения присутствующих в равном количестве противоположно заряженных ионогенных групп полимерная цепь макромолекулы принимает относительно свернутую конформацию (т.е. макромолекула, сворачиваясь в «клубок», принимает более компактную форму по сравнению с развернутой цепью).

При удалении от ИЭТ макромолекулярная цепь полиамфолита приобретает суммарный положительный (в кислой области рН) или отрицательный (в щелочной области рН) заряд и, из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных звеньев, разворачивается и принимает конформацию развернутой цепи. Развернутые цепи отдельных макромолекул частично переплетаются друг с другом и тем самым усиливают сопротивление движению раствора полиамфолита, т.е. увеличивают вязкость.

ИЭТ точку полиамфолита можно определить и по изменению светорассеяния его раствора. Максимальное светорассеяние (мутность) раствора полиамфолита будет наблюдаться при таких условиях, когда макромолекулы (или агрегаты макромолекул) будут иметь наибольший средний радиус. Иными словами, чем больше средний размер частиц, тем сильнее они рассеивают свет. А как уже отмечалось выше, в ИЭТ макромолекулы полиамфолита принимают конформацию свернутого клубка и, следовательно, имеют больший средний радиус, по сравнению с макромолекулами, находящимися в конформации развернутой цепи (т.е. вдали от ИЭТ).

Величина рН водного раствора полиамфолита (в отсутствие посторонних ионов) определяется только диссоциацией собственных ионогенных групп и называется *изоионной точкой* (ИИТ). Заряд макромолекул в этой точке зависит от природы и соотношения кислотных и основных групп в молекуле полиамфолита. Если ИИТ равна 7, то она совпадает с ИЭТ. Из условия электронейтральности раствора, т.е. $[H^+] = [OH^-]$ следует, что при рН=7 средний суммарный заряд моля полиамфолита в изоионном состоянии равен нулю. Во всех остальных случаях макромолекула полиамфолита в изоионном состоянии имеет заряд, отличный от нуля.

Нефелометрический метод анализа

Нефелометрический метод анализа основан на том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое или коллоидное соединение, которое находится в растворе в виде взвеси, и измеряют интенсивность рассеянного света, прошедшего через раствор. Схема хода лучей при нефелометрическом методе анализа представлена на рис. 19.

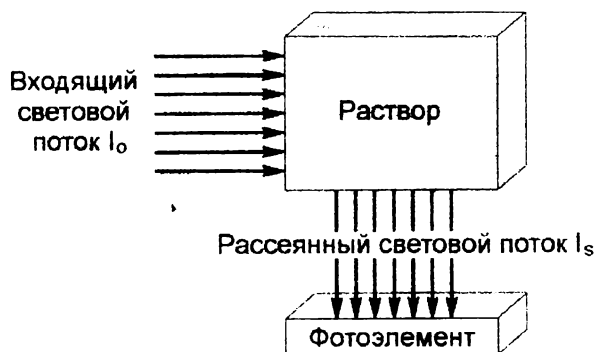


Рис. 19. Схема хода лучей при нефелометрическом методе анализа.

Основное требование, определяющее эффективность применения нефелометрического метода состоит в том, что определяемый компонент должен находиться в рас-

творе в агрегированном состоянии в виде взвеси (суспензии) или в виде коллоидных частиц относительно крупного размера.

Интенсивность рассеянного светового потока подчиняется закону Рэлея:

$$I_s / I_0 = [(n_1^2 - n^2) / n^2] \cdot [(N \cdot v^2) / (\lambda^4 \cdot r^2)] \cdot (1 + \cos^2 \beta)$$

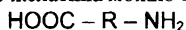
где I_0 - интенсивность первоначального (входящего) светового потока; I_s - интенсивность рассеянного светового потока; n - показатель преломления среды; n_1 - показатель преломления частиц определяемого компонента; Γ - расстояние до наблюдателя; β - угол между падающим и рассеянным световым потоком; N - количество частиц в данном объеме; v - объем частицы, рассеивающей свет; λ - длина волны.

Большое значение имеет объем частиц, рассеивающих свет. Поэтому при исследовании серии светорассеивающих (мутных) растворов одного и того же вещества в одном и том же растворителе обязательным условием является одинаковый порядок их приготовления, а также другие одинаковые условия - температура, концентрация, использование одного и того же источника света и т.п. При соблюдении этих условий отношение интенсивностей рассеянного светового потока исследуемыми растворами будет равно отношению количества и размера частиц в этих растворах.

Для измерения интенсивности рассеянного света пользуются специальными приборами - нефелометрами, которые по конструкции и принципу работы мало отличаются от фотоколориметров. Нефелометрический метод анализа применяется, главным образом, для определения очень малых концентраций веществ, способных к образованию суспензий (сульфаты, хлориды и др.).

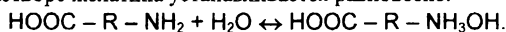
Особенности водных растворов желатина

В настоящей лабораторной работе необходимо определить ИЭТ раствора желатина - полимера, получаемого денатурацией белка природного происхождения коллагена. Желатин относится к полиамфолитам, т.к. его макромолекулы содержат в своем составе одновременно как кислотную ($-\text{COOH}$), так и основную ($-\text{NH}_2$) функциональные группы. Схематично строение желатина можно представить следующим образом:

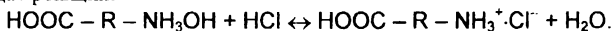


где R - длинная углеводородная цепочка остатков аминокислот, соединенных пептидной связью $-\text{CONH}-$.

В водном растворе желатина устанавливается равновесие:

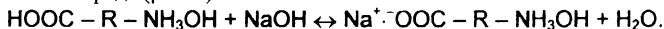


При добавлении в водный раствор желатина кислоты ($\text{pH} < 7$) в растворе происходит следующая реакция:



В результате диссоциации группы $-\text{NH}_3\text{OH}$ образуется поликатион желатина $\text{HOOC} - \text{R} - \text{NH}_3^+$, вокруг которого, на некотором расстоянии, располагаются электростатически связанные анионы Cl^- (образование, имеющее структуру, подобную на структуру мицеллы в коллоидных растворах).

В щелочной среде ($\text{pH} > 7$):



В результате диссоциации группы $-\text{COOH}$ образуется полианион желатина $\text{OOC}^- - \text{R} - \text{NH}_3\text{OH}$, вокруг которого, на некотором расстоянии, располагаются электростатически связанные катионы Na^+ .

При определенном значении pH раствора, когда степень диссоциации групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_3\text{OH}$ будет одинаковой, желатин будет находиться в изоэлектрическом состоянии, т.е. условно его макромолекулу можно представить в виде:



Как уже отмечалось, значение pH раствора, соответствующее изоэлектрическому состоянию полиамфолита, называется изоэлектрической точкой.

Порядок выполнения работы

1. Приготовьте 400 мл раствора желатина с массовой долей растворенного вещества 1%. Для этого рассчитайте необходимую массу желатина и объем дистиллированной воды, необходимые для приготовления заданного раствора. На техникохимических весах взвесьте необходимое количество желатина, а при помощи измерительного цилиндра отмерьте рассчитанный объем воды. Поместите навеску желатина в коническую колбу на 500 мл и залейте отмерянным объемом дистиллированной воды.

2. После набухания желатина в течение 30 минут в воде при комнатной температуре его необходимо полностью растворить. Для этого нагрейте раствор на водяной бане до температуры не выше 50°C и при постоянном перемешивании добейтесь полного растворения желатина.

3. Охладите полученный раствор до комнатной температуры, поместив колбу с раствором в емкость с холодной водой.

4. При помощи измерительного цилиндра или пипетки отмерьте и перенесите по 50 мл полученного раствора в каждый из 8 чистых и сухих пронумерованных химических стаканов.

5. В каждый из 8 химических стаканов с раствором при помощи соответствующих бюреток с растворами соляной кислоты (HCl) и гидроксида натрия (NaOH) добавьте необходимое количество кислоты или щелочи в соответствии с таблицей 1.

Таблица №1 к лабораторной работе №10.

Объем прибавляемого раствора	Номер химического стакана							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0,1н раствор HCl, мл	2,0	1,3	0,9	0,65	0,25	0	0	0
0,1н раствор NaOH, мл	0	0	0	0	0	0	0,24	0,38
pH раствора желатина	2,0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	7,0	9,0

6. Последовательно определите светорассеяние каждого из 8 приготовленных растворов с помощью лабораторного фотоэлектрического абсорциометра-нефелометра ЛМФ-69. Для этого необходимо соблюдать следующую последовательность:

- закрыть кюветный блок крышкой; закрыть шторку вращения барабана шторки в направлении «закрыто» и включить прибор;

- ручкой «установка нуля» установить стрелку прибора на нуль;

- прогреть прибор в течение 30 минут и, в случае необходимости, повторно установить стрелку прибора на нуль ручкой «установка нуля»;

- поместить абсолютно чистый и сухой химический стакан с исследуемым раствором в кюветодержатель кюветного блока;

- открыть шторку светового луча вращением барабана шторки в направлении «открыто» до упора.

- вращением барабана со светофильтрами (на правой боковой стенке прибора) подобрать светофильтр, обеспечивающий максимальное показание микроамперметра (ток фотоэлемента). Все растворы необходимо исследовать при одном и том же введенном в световой поток светофильтре!

- записать в отчет величину светорассеяния первого раствора, выраженную величиной тока (μA) фотоэлемента прибора. Поскольку фотоэлемент обладает инерционностью, то после установки химического стакана с исследуемым раствором в кювет-

ный блок показания микроамперметра необходимо снимать не сразу, а через 2-3 минуты;

- закрыть шторку вращения барабана шторки в направлении «закрыто» и достать химический стакан с первым раствором из кюветного блока;

- по аналогичной методике определить величину светорассеяния во всех других приготовленных растворах.

7. Постройте на миллиметровой бумаге график зависимости рН раствора желатина от величины светорассеяния раствора, выраженной в μA фотоэлемента прибора.

8. По полученным данным определите изоэлектрическую точку исследованного в работе полиамфолита.

9. Сформулируйте и запишите вывод о проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. М.: Высш. шк., 1967. С.93-94.

2. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского Л.: Химия, 1971. С.135-140.

3. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1985. С.115-132.

Лабораторная работа №11

Особенности гидродинамических свойств растворов.

Определение вязкости растворов.

- *Цель работы* - экспериментальное определение вязкости раствора различными методами и изучение зависимости вязкости от концентрации и температуры раствора.

Важной характеристикой гидродинамического поведения растворов является их вязкость. *Вязкость жидкости* - это следствие внутреннего трения между отдельными слоями жидкости, движущимися с разными скоростями. Вязкость обусловлена взаимодействием молекул жидкости и проявляется при ее течении. Течение жидкости в капилляре диаметром x характеризуется градиентом скорости dv/dx вследствие того, что молекулярный слой, непосредственно примыкающий к стенке капилляра, остается практически неподвижным, а слой, находящийся в центре капилляра, движется с максимальной скоростью. Ламинарное течение жидкости (т.е. течение, при котором жидкость перемещается слоями без перемешивания) описывается законом Ньютона, согласно которому напряжение сдвига τ , вызывающее течение жидкости, пропорционально градиенту скорости течения:

$$\tau = \eta \cdot (dv/dx).$$

Коэффициент пропорциональности η называется *коэффициентом вязкости* или *абсолютной динамической вязкостью*, а его величина зависит от природы жидкости и температуры.

Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения жидкости. Вязкость зависит от природы растворенного вещества, например, растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями.

Методы измерения вязкости называются *вискозиметрией*. Вискозиметрический метод анализа является одним из наиболее простых в аппаратном оформлении. В то же время он позволяет по измеренной вязкости жидкости рассчитать такие важные характеристики как молекулярная масса, размеры, коэффициент набухания макромолекулярного клубка, степень полидисперсности макромолекул и др. Измерение вязкости жидкостей проводят при помощи специальных приборов, называемых *вискозиметрами*. Существует большое количество различных типов вискозиметров.

Методика измерения вязкости при помощи *капиллярных вискозиметров* основана на использовании уравнения Пуазейля:

$$Q = (\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P \cdot t) / (8 \cdot \eta \cdot l)$$

где Q - количество жидкости, протекающей через капилляр за время t ; r и l - радиус и длина капилляра соответственно; ΔP - разность давлений на концах капилляра.

Решая уравнение Пуазейля относительно динамической вязкости η получим:

$$\eta = (\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P \cdot t) / (8 \cdot Q \cdot l)$$

Если жидкость течет под действием собственного веса, то

$$\Delta P = \Delta h \cdot \rho \cdot g$$

где Δh - высота жидкости в приборе; ρ - плотность жидкости; g - ускорение свободного падения.

По мере истечения жидкости вес столба ее изменяется, т.е. величина Δh является переменной. Поэтому для получения точных данных устройство некоторых вискозиметров предусматривает специальную конструкцию для поддержания постоянного уровня жидкости в капилляре.

Обозначив через $K = (\pi \cdot r^4 \cdot \Delta h \cdot g) / (8 \cdot Q \cdot l)$ величину, называемую *постоянной вискозиметра*, получим:

$$\eta = K \cdot \rho \cdot t,$$

где K - постоянная вискозиметра; t - время истечения через капилляр вискозиметра определенного объема жидкости.

Величина v , равная отношению динамической вязкости среды к ее плотности ρ называется *кинематической вязкостью*:

$$v = (K \cdot \rho \cdot t) / \rho = K \cdot t.$$

Постоянная K определяется по времени истечения через капилляр вискозиметра определенного объема жидкости с известной вязкостью и плотностью и ее значение записывается в индивидуальный технический паспорт прибора. Время t , необходимое для расчета значения η или v определяют экспериментально в ходе вискозиметрического испытания.

При исследовании разбавленных растворов часто определяют не абсолютную вязкость, а *относительную*, т.е. отношение вязкости раствора $\eta_{р-ра}$ к вязкости чистого растворителя η_0 , при условии, что испытания проводятся в одном и том же вискозиметре и плотности разбавленного раствора и чистого растворителя практически совпадают:

$$\eta_{отн.} = \eta_{р-ра} / \eta_0 = t / t_0$$

где t , t_0 - время истечения раствора и чистого растворителя соответственно.

Отношение, показывающее относительный прирост вязкости вследствие введения в растворитель растворенного вещества называется *удельной вязкостью*:

$$\eta_{уд.} = (\eta - \eta_0) / \eta_0.$$

Отношение удельной вязкости к концентрации раствора C называется *приведенной вязкостью*:

$$\eta_{прив.} = \eta_{уд.} / C.$$

С увеличением концентрации раствора относительная, удельная и приведенная вязкости даже разбавленных растворов возрастают.

Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации C в разбавленных растворах графически выражается прямой линией (рис. 20), описываемой уравнением:

$$\eta_{\text{уд}} / C = a_1 + a_2 \cdot C$$

где a_1 - отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат; a_2 - тангенс угла наклона прямой.

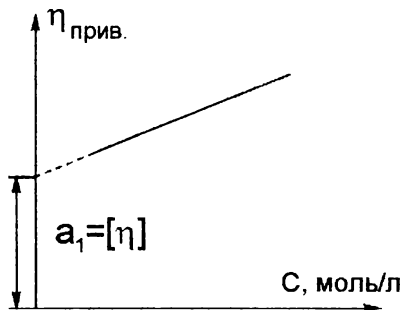


Рис. 20. Зависимость приведенной вязкости разбавленного раствора от концентрации.

Величина a_1 отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, является предельным значением приведенной вязкости (т.е. при $C = 0$). Эта величина не зависит от концентрации раствора и она получила название *характеристической вязкости* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim (\eta_{\text{уд}} / C) \text{ при } C \rightarrow 0.$$

Поскольку $\eta_{\text{уд}}$ - величина безразмерная, то соответственно характеристическая вязкость $[\eta]$ имеет размерность обратную концентрации.

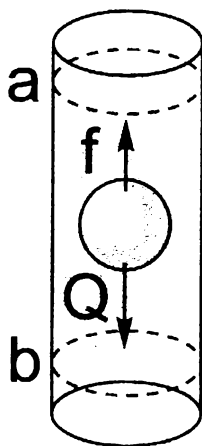


Рис. 21. Метод падающего шарика.

Кроме рассмотренного метода определения вязкости с использованием капиллярных вискозиметров широкое распространение получил и другой метод называемый *методом падающего шарика*. Суть этого метода заключается в измерении времени падения шарика в цилиндрической трубке, наполненной исследуемой жидкостью (или газом).

На твердый шарик, падающий в вязкой жидкости (рис. 21), действуют две силы: движущая сила Q и сила сопротивления движению f , обусловленная силами внутреннего трения слоев жидкости т.е. вязкостью. По закону Архимеда движущая сила шарика Q равна его весу за вычетом веса жидкости в объеме шарика. Обозначив через r радиус шарика, ρ_1 - плотность вещества, из которого изготовлен шарик, ρ_2 - плотность жидкости, g - ускорение свободного падения, получим:

$$Q = \frac{4}{3} (\pi \cdot r^3 \cdot \rho_1 \cdot g) - \frac{4}{3} (\pi \cdot r^3 \cdot \rho_2 \cdot g) = \frac{4}{3} (\pi \cdot r^3 \cdot g) (\rho_1 - \rho_2).$$

Сила сопротивления движению шарика f , в соответствии с законом Стокса равна:

$$f = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v,$$

где r и v - соответственно радиус и скорость движения шарика; η - коэффициент внутреннего трения, т.е. динамическая вязкость жидкости.

В начальный момент падения шарика, его движение будет ускоренным, но с ростом скорости будет расти и сила сопротивления движению. При некотором значении v сила сопротивления f достигает величины движущей силы Q , и с этого момента движение шарика будет равномерным (шарик будет двигаться по инерции с постоянной скоростью). При равенстве $Q = f$ получаем соотношение:

$$4/3 (\pi \cdot r^3 \cdot g) (\rho_1 - \rho_2) = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v$$

из которого выражаем η :

$$\eta = 2/9 [r^2 \cdot g \cdot (\rho_1 - \rho_2)] / v.$$

Таким образом, зная плотность жидкости, находящейся в вискозиметре, плотность и радиус шарика, и экспериментально определив скорость его движения (зная расстояние между метками a и b вискозиметра и время прохождения шарика от a до b) можно рассчитать вязкость исследуемой жидкости.

В честь французского ученого Жана Мари Луи Пуазейля, впервые экспериментально установившего закон истечения вязкой жидкости через тонкую цилиндрическую трубку или капилляр, в международной системе измерений *динамическую вязкость* принято выражать в пуазах (1 Пз = 0.1 Н·с/м²), а также, для удобства представления результатов, - в сотых частях пуаза - *сантипуазах* (сПз) или Па·с (1 сПз = 10⁻³ Па·с).

Кинематическая вязкость ν выражается в м²/с ($\nu = 1 \text{ м}^2/\text{с}$ соответствует вязкости среды с динамической вязкостью 1 Па·с и плотностью 1 кг/м³).

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Определение динамической вязкости и зависимости вязкости жидкости от температуры.

1. Приготовьте вискозиметр Гэпплера для измерения вязкости по методу падающего шарика в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией или указаниями преподавателя.

2. При помощи измерительного цилиндра отмерьте необходимое количество исследуемой жидкости - глицерина, плотность которого равна $\rho_2 = 1.23 \text{ г/см}^3$ (или другой по указанию преподавателя) и залейте отмеренный объем жидкости в трубку вискозиметра.

3. Для измерений используйте шарик из стали (плотность $\rho_1 = 7.70 \text{ г/см}^3$), радиус r которого определите, измерив диаметр шарика микрометром или штангенциркулем.

4. Аккуратно опустите шарик в верхнюю часть цилиндрической трубки вискозиметра при помощи специального пинцета и наблюдайте за его движением. В момент прохождения шарика через верхнюю метку a пустите в ход секундомер. Отсчет времени необходимо остановить в момент прохождения шарика через нижнюю метку b . В моменты пуска и остановки секундомера глаза наблюдателя должны быть точно на уровнях a и b соответственно. Расстояние между метками a и b равно 10 см. Зная это расстояние и время движения шарика в секундах, вычислите скорость движения шарика - v (см/с).

5. В соответствии с инструкцией извлеките шарик из вискозиметра и дважды последовательно повторите определение скорости падения шарика по аналогичной методике.

6. По среднему значению скорости падения шарика (из трех проделанных опытов) вычислите коэффициент вязкости.

7. Результаты измерений и вычислений занесите в таблицу 1.

Таблица №1 к лабораторной работе №11

Радиус шарика, r , см	Среднее время падения шарика, t , с	Средняя скорость падения, v , см/с	Ускорение свободного падения, g , см/с ²	Плотность жидкости, ρ_2 , г/см ³	Плотность материала шарика, ρ_1 , г/см ³	Динамическая вязкость η , сПз
			981	1.23	7.70	

8. Наполните водяную баню вискозиметра Гэпплера дистиллированной водой (не заполнять баню водой полностью до верхнего края!).

9. Соблюдая правила техники безопасности присоедините вискозиметр к электрической сети при помощи соединительного шнура и подогревайте прибор до достижения температуры соответственно 30, 40 и 60°C, наблюдая за показаниями термометра и постоянно приводя в действие пневматическую мешалку.

10. Определите динамическую вязкость исследуемой жидкости для указанных температур по описанной методике.

11. Постройте на миллиметровой бумаге график зависимости динамической вязкости жидкости от температуры.

12. По окончании испытаний, в соответствии с инструкцией, тщательно вымойте вискозиметр и поставьте его на просушку.

Опыт 2. Определение кинематической вязкости и ее зависимости от концентрации раствора.

Для определения кинематической вязкости и влияния концентрации раствора на его вязкость подготовьте к работе капиллярный вискозиметр согласно прилагаемой к нему инструкции (или в соответствии с указаниями преподавателя).

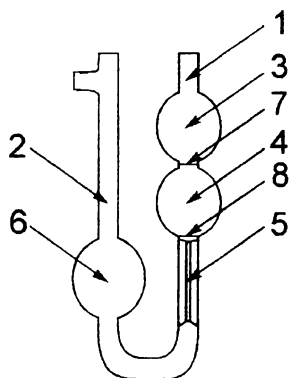


Рис. 22. Вискозиметр капиллярный стеклянный типа ВПЖ-4.

Капиллярный вискозиметр представляет собой две сообщающиеся стеклянные трубки 1 и 2. Трубка 1 имеет два расширения 3 и 4, переходящие в капилляр 5. В трубку 2 наливают жидкость (исследуемый раствор) так, чтобы ее уровень находился в верхней части расширения 6. Затем с помощью резиновой груши, надетой на конец трубки 1, засасывают жидкость в расширение 3 и дают ей свободно течь через капилляр под действием силы тяжести. Секундомером определяют время истечения жидкости от метки 7 до метки 8.

1. Рассчитайте объемы растворителя (дистиллированной воды) и глицерина (плотность $\rho_2 = 1.23$ г/см³), необходимые для приготовления водных растворов глицерина с массовой долей 1%, 0.5% и 0.1%.

2. В трех пронумерованных химических стаканах приготовьте по 50 мл водного раствора глицерина соответственно с массовой долей 1%, 0.5% и 0.1%. Для приготовления растворов используйте измерительные цилиндры и пипетки.

3. Наполните капиллярный вискозиметр дистиллированной водой (чистым растворителем) и трижды определив время протекания жидкости в секундах от метки 7 до метки 8 рассчитайте ее кинематическую вязкость как $\nu = K \cdot t$, мм/с² (в качестве значе-

ния времени истечения возьмите среднее значение из трех измерений; константа вискозиметра K , выраженная в $\text{мм}^2/\text{с}^2$ указана в паспорте прибора).

4. Повторите испытания аналогично п.3, но в качестве исследуемой жидкости вместо дистиллированной воды последовательно используйте растворы глицерина с массовой долей 1%, 0.5% и 0.1%.

5. По полученным данным постройте на миллиметровой бумаге графики зависимости кинематической вязкости раствора от концентрации растворенного вещества и приведенной вязкости от концентрации (при расчетах и построении графика считайте $\eta = \nu$). По последнему графику определите характеристическую вязкость $[\eta]$ исследованной жидкости.

6. По окончании испытаний, в соответствии с инструкцией, тщательно вымойте вискозиметр и поставьте его на просушку.

Сформулируйте и запишите в отчет вывод о проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. С.369-373.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1985. С.98-103.
3. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. Т.1. С.350-351.

Лабораторная работа №12

Фотоколориметрическое и спектрофотометрическое определение концентрации вещества в растворе.

Цель работы - определение концентрации красителя в водном растворе смеси двух красителей фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методом.

В настоящее время широкое распространение получили оптические методы анализа, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Образец исследуемого вещества подвергают воздействию излучения определенной длины волны и с помощью специальных приборов измеряют долю поглощенного излучения (*адсорбционная спектроскопия*) или испускаемого излучения (*эмиссионные методы анализа*).

Известно, что диапазон длин волн электромагнитных излучений, существующих в природе, необычайно широк - от долей ангстрема (10^{-10} м) до километров (табл. 12.1).

Таблица 12.1. Спектр электромагнитных излучений

Длина волны, λ , нм	Название излучения
менее 10^{-2}	γ -лучи
10^{-2} - 10	рентгеновские лучи
10 - 380	ультрафиолетовые лучи
380 - 770	видимый свет
770 - 10^6	инфракрасные лучи
более 10^6	радиоволны

Электромагнитное излучение поглощается или отражается любым веществом. Характер и величина поглощения и отражения зависят от природы вещества. Вещества, избирательно поглощающие излучение с длинами волн от 380 до 770 нм (т.е. в диапазоне видимого света) окрашены в определенный цвет. Например, если вещество освещается белым светом и отражает отдельные его компоненты с неодинаковой интенсивностью, то зрительный аппарат человека воспринимает его цветным. Вещество воспринимается не цветным (белым, черным или серым), если оно равномерно отражает все составляющие видимого света с одинаковой интенсивностью, причем абсолютная величина этой интенсивности определяет оттенок серого цвета между белым и черным. Это свойство веществ и их растворов используется для качественного и количественного определения такими методами анализа как *колориметрия* и *фотоколориметрия*.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия, ультрафиолетовая и инфракрасная спектрофотометрия позволяют изучать поглощение веществом электромагнитного излучения в соответствующем диапазоне и также широко используются в научно-исследовательской практике.

Колориметрический, спектрофотометрический и фотометрический (фотоколориметрический) методы анализа основаны на переводе определяемого вещества в растворимое окрашенное соединение и измерении оптической плотности полученного раствора. Точность и чувствительность этих методов достаточно высока (до 10^{-9} - 10^{-10} моль/л), но зависит от способа измерения.

Колориметрический метод основан на визуальном сравнении исследуемого раствора с окраской стандартного. Человеческий зрительный аппарат очень хорошо отличает оттенки цветов, несколько хуже - интенсивность окраски (насыщенность света). Однако глазом невозможно установить количественно, во сколько раз один раствор окрашен интенсивнее другого. При визуальном определении можно только установить, когда два раствора одинаково окрашены, поэтому при проведении измерений колориметрическим методом всегда требуется применение заранее приготовленных стандартных растворов, что на практике не всегда бывает удобно. К преимуществу колориметрического метода относится очень простая аппаратура и техника испытаний.

Фотометрический (фотоколориметрический) метод анализа, в отличие от колориметрического, позволяет количественно установить интенсивность поглощения света окрашенным раствором. Основной принцип этого метода заключается в установлении степени поглощения светового потока, прошедшего через исследуемый раствор, не визуальным, а при помощи фотоэлектрического прибора - фотоэлемента. Главным преимуществом этого метода является отсутствие необходимости постоянного использования стандартных растворов при каждом испытании. Обычно готовят один раз серию стандартных растворов и строят *калибровочный график* (рис. 17 в лабораторной работе № 7). Содержание определяемого компонента определяют по его светопоглощению и рассчитывают при помощи калибровочного графика. Кроме того, приборы для фотоколориметрических исследований - *фотоэлектрические колориметры* (ФЭК) обычно снабжены набором светофильтров для измерения светопоглощения в отдельных участках спектра, что позволяет как увеличивать чувствительность метода, так и устранять влияние других, входящих в состав исследуемого раствора окрашенных компонентов, или определять их соотношение в смеси.

Наиболее совершенной, хотя и более сложной является *спектрофотометрия* - метод анализа, основанный на применении монохроматического излучения как в видимой, так и в примыкающих к нему ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра. Спектрофотометрический анализ отличается от фотоколориметрического не толь-

ко большими возможностями, благодаря широкому диапазону длин волн, но и большей точностью в связи с использованием монохроматического излучения. Повышенная чувствительность определения и точность, позволяет получить калибровочный график прямолинейным на более широком участке концентраций по сравнению с определением на ФЭК. Влияние посторонних окрашенных соединений устраняется еще в большей мере по сравнению с фотоколориметрическим методом. Приборы, применяемые в спектрофотометрии (различные типы спектрофотометров), более сложны в устройстве и эксплуатации, чем приборы, используемые в фотоколориметрии (фотометры, ФЭК).

Количественные законы адсорбционной спектроскопии.

Основные положения и законы светопоглощения (абсорбции излучения) справедливы для всех областей спектра. В основе количественного адсорбционного анализа лежит определение интенсивности потока характеристического излучения при прохождении его через поглощающую среду известной толщины.

Закон Бугера

Если поток излучения интенсивности I_0 падает на кювету с исследуемым раствором, то часть этого потока I_k отражается от внешней и внутренней стенок кюветы и поверхности раствора, другая часть I_a поглощается молекулами исследуемого вещества, I_a^* поглощается молекулами растворителя, часть I_r отражается от твердых взвешенных частиц, если они присутствуют в кювете (при анализе прозрачных растворов $I_r = 0$), и только часть I проходит через слой исследуемого вещества. Схема прохождения потока излучения через кювету с исследуемым раствором приведена на рис. 23.

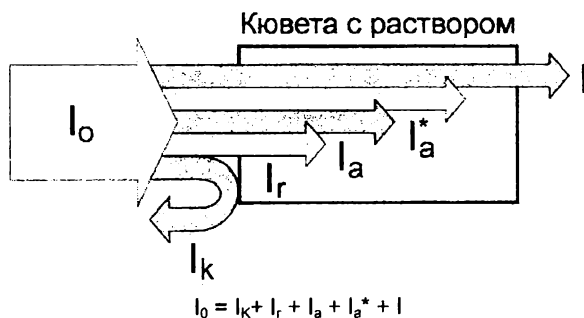


Рис. 23. Схема прохождения потока излучения через кювету с исследуемым раствором.

При работе с одним и тем же растворителем величина $I_a^* = \text{const}$. При использовании одной и той же кюветы величину I_k можно не учитывать. В таком случае

$$I_0 = I_a + I.$$

Величины I_0 и I легко непосредственно измерить, а I_a вычислить из результатов измерений: $I_a = I_0 - I$.

Связь между интенсивностью излучения и толщиной слоя в результате многочисленных экспериментов была установлена Бугером (1729 г.) и детально изучена Ламбертом (1760 г.): *каждый бесконечно тонкий слой внутри однородной среды поглощает определенную долю потока излучения, пропорциональную его толщине:*

$$dI / I = -k \cdot d \quad \text{или} \quad I = I_0 \cdot \exp(-k \cdot l),$$

где k - коэффициент поглощения, характеризующий поглощение излучения данным веществом; l - толщина поглощающего слоя.

Оптической плотностью (D) раствора называют десятичный логарифм отношения интенсивности падающего излучения к интенсивности излучения, прошедшего через раствор:

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

Зависимость между концентрацией поглощающего раствора и его оптической плотностью выражается законом Бутера. Согласно этому закону, *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя:*

$$D = \lg (I_0 / I) = k_1 \cdot c,$$

где k_1 - коэффициент пропорциональности; c - концентрация растворенного вещества.

Используя данную формулу можно найти зависимость интенсивности монохроматического потока излучения I , прошедшего через слой раствора, от интенсивности падающего потока I_0 , концентрации вещества c и толщины слоя l раствора:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot l},$$

где k - коэффициент поглощения излучения.

Величина коэффициента поглощения k зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры, длины волны падающего излучения и не зависит от концентрации раствора и толщины слоя.

Если концентрацию вещества выражают в **моль/л**, а толщину слоя в сантиметрах, то коэффициент k называют *молярным коэффициентом поглощения* и обозначают ϵ (величина ϵ соответствует оптической плотности **1М** раствора данного вещества при толщине слоя l см). Тогда уравнение закона Бутера будет иметь вид:

- $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$ или $D = \lg (I_0 / I) = \epsilon \cdot c \cdot l$.

Графически эта зависимость выражается прямой линией, выходящей из начала координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематических ошибок. Однако на практике очень часто приходится иметь дело с отклонениями от прямой линейной зависимости. Различают три основные причины отклонений: реальные, химические и приборные (инструментальные).

Реальные отклонения возникают в результате изменения показателя преломления среды при изменении концентрации ее компонентов. Любое изменение величины показателя преломления среды приводит к недостоверности полученных результатов. Однако в большинстве случаев изменение величины показателя преломления незначительно и для сравнительных исследований им можно пренебречь.

Химические причины отклонения объясняются возможностью протекания равновесных процессов, которые, в зависимости от соотношения компонентов раствора и его состава, могут способствовать образованию соединений с другими молярными коэффициентами поглощения. К этим процессам относятся диссоциация и ассоциация молекул, явления гидролиза, комплексообразования, образование промежуточных продуктов, сольватация (гидратация) молекул. Большое значение имеет pH раствора, которое может привести например, к изменению его состава или даже к разрушению комплексного соединения.

Использование немонохроматического излучения является основным источником *инструментального* (приборного) отклонения. Чем шире интервал длин волн поглощаемого излучения, тем меньше область концентраций, где соблюдается основной закон светопоглощения - закон Бутера.

Закон аддитивности

Поглощение индивидуального вещества не зависит от наличия других веществ, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению. Таким образом, *оптическая плотность любой смеси, содержащей ограниченное число окрашенных компонентов, химически не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических плотностей компонентов смеси при той же длине волны:*

$$D_{\lambda} = \varepsilon_{1\lambda} / C_1 + \varepsilon_{2\lambda} / C_2 + \varepsilon_{3\lambda} / C_3 + \dots + \varepsilon_{i\lambda} / C_i ,$$

где $\varepsilon_{1\lambda}$, $\varepsilon_{2\lambda}$, $\varepsilon_{3\lambda}$, $\varepsilon_{i\lambda}$ - молярные коэффициенты поглощения соответственно первого, второго, третьего, i компонента при длине волны λ ; l - толщина поглощающего слоя, см; C_1 , C_2 , C_3 ... C_i - концентрации поглощающих веществ, моль/л.

Этот закон положен в основу анализа многокомпонентных систем.

Если система содержит n окрашенных соединений, то проводят n независимых измерений оптической плотности при n различных длинах волн λ_1 , λ_2 , λ_3 , ... λ_n . В результате получается система линейных уравнений:

$$D_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} / C_1 + \varepsilon_{2\lambda_1} / C_2 + \varepsilon_{3\lambda_1} / C_3 + \dots + \varepsilon_{i\lambda_1} / C_n ;$$

$$D_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} / C_1 + \varepsilon_{2\lambda_2} / C_2 + \varepsilon_{3\lambda_2} / C_3 + \dots + \varepsilon_{i\lambda_2} / C_n ;$$

$$\dots$$

$$D_{\lambda_n} = \varepsilon_{1\lambda_n} / C_1 + \varepsilon_{2\lambda_n} / C_2 + \varepsilon_{3\lambda_n} / C_3 + \dots + \varepsilon_{i\lambda_n} / C_n ,$$

Величины оптических плотностей D определяют в процессе анализа, величины соответствующих молярных коэффициентов поглощения ε находят предварительно, а величина l постоянна и равна длине кюветы. Полученную систему линейных уравнений решают относительно искомых концентраций C_1 , C_2 , C_3 ... C_n . Для решения подобных задач в настоящее время широко применяют компьютерные программы, реализующие численные методы решения систем линейных уравнений.

Спектр поглощения

Для химического анализа наибольшее значение имеет поглощение веществом излучения в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) частях спектра. Эти области спектра характеризуются различной энергией электромагнитных колебаний, поэтому и взаимодействие их с веществом различно. Поглощение в УФ и видимой частях спектра связано с электронными уровнями атомов и молекул («*электронные спектры*»); поглощение в ИК области обусловлено, главным образом, взаимодействием света с отдельными атомами или группами атомов в сложной молекуле («*молекулярные спектры*»).

Зависимость поглощения излучения от его длины волны выражается *спектром поглощения* (кривой поглощения) электромагнитного излучения данным веществом. Спектр поглощения является индивидуальной характеристикой данного вещества. На изучении спектров поглощения основаны качественный и количественный анализ поглощающих излучение веществ, в том числе и открытие многих функциональных групп в органической химии.

Спектр поглощения может быть представлен в виде графика, на котором по оси абсцисс откладывают длины волн, выраженные в ангстремах (Å), нанометрах (нм), микрометрах (мкм) или волновые числа - величинах, обратных длинам волн, выраженные в см^{-1} . Ординатами спектра поглощения могут быть оптические плотности D , молярные коэффициенты поглощения ε или логарифмы этих величин. График спектра поглощения схематично представлен на рис. 24.

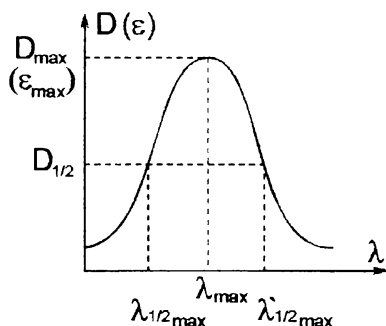


Рис. 24. Спектр поглощения окрашенного раствора

Спектр поглощения характеризуется наличием в нем определенного числа полос. Каждая полоса характеризуется в свою очередь *положением максимума* и выражается соответствующей длиной волны λ_{\max} (или волновым числом ν_{\max}), ее *высотой* D_{\max} (или ϵ_{\max}) и *полушириной*, т.е. расстоянием между длинами волн $\lambda_{1/2_{\max}}$ и $\lambda'_{1/2_{\max}}$, соответствующими половинным значениям D_{\max} (или ϵ_{\max}).

Порядок выполнения работы

В зависимости от задания преподавателя ознакомьтесь с порядком работы на фотоколориметре или на спектрофотометре.

• Опыт 1. Построение спектров поглощения водных растворов заданных красителей.

1. В двух мерных колбах на 100 мл приготовьте исходные растворы красителей: в первой - *метиленового синего* ($C_{16}H_{18}N_3Cl \cdot 3H_2O$; молекулярная масса 373.91), во второй - *метилового оранжевого* ($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$; молекулярная масса 326.98). Для этого при помощи измерительного цилиндра или пипетки внесите в мерную колбу 10 мл стандартного раствора (*раствор готовится заранее и содержит 0.025 г/л красителя*) и аккуратно добавляя дистиллированную воду доведите объем колбы до метки. Рассчитайте молярные концентрации полученных растворов и полученные значения запишите в отчет.

2. В одну из двух одинаковых плоскопараллельных кювет с указанной преподавателем (или измерянной) длиной l аккуратно залейте дистиллированную воду, а во вторую - исходный раствор первого красителя. Стенки кювет, в случае необходимости, нужно тщательно протереть фильтровальной бумагой так, чтобы они были сухие и прозрачные.

3. Поместите кюветы в специальный кюветодержатель прибора (ФЭК или спектрофотометра). При этом необходимо следить, чтобы на рабочей поверхности кювет не остались следы от пальцев рук, а также, чтобы содержимое кюветы не проливалось.

4. В зависимости от заданного метода исследования последовательно определите оптическую плотность раствора D при различных длинах волн монохроматического излучения λ (спектрофотометрия) или при введении в световой поток светофильтров с указанным на них значением области максимального поглощения (фотоколориметрия).

5. Аккуратно извлеките кювету с первым красителем из прибора, тщательно ее вымойте и по аналогичной методике повторите измерения оптической плотности для раствора второго красителя.

6. Полученные данные внесите в таблицу 1.

Таблица №1 к лабораторной работе №12

№	Длина волны, λ , нм	Оптическая плотность D (метиловый оранжевый)	Оптическая плотность D (метилновый голубой)
1			
2			
3			
4			
...			

7. В соответствии с данными таблицы на миллиметровой бумаге постройте спектр поглощения в координатах «D - λ » для каждого из исследованных растворов красителей.

8. Для каждого из двух растворов красителей по полученным спектрам поглощения определите длины волн λ_{\max} и λ_{\min} , соответствующие величинам максимальной D_{\max} и минимальной D_{\min} оптической плотности раствора, а также значение полуширины, т.е. расстояние между длинами волн $\lambda'_{1/2\max}$ и $\lambda''_{1/2\max}$, соответствующее половинному значению D_{\max} .

Опыт 2. Построение калибровочных графиков.

1. В пять пронумерованных мерных колб на 50 мл при помощи пипетки внесите соответственно 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 мл стандартного (0,025 г/л) раствора первого красителя, а затем аккуратно доведите объем колбы до метки. Рассчитайте и запишите в отчет молярные концентрации полученных растворов - C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 , моль/л.

2. На спектрофотометре (или ФЭК) установите длину волны (или светофильтр) λ_{\max} , соответствующую максимальной оптической плотности D_{\max} на спектре поглощения раствора данного красителя.

3. Поместите в соответствующую кювету прибора первый из приготовленных растворов с концентрацией C_1 и определите значение оптической плотности $D_{\lambda_{\max}}$. Результат запишите в отчет.

4. На спектрофотометре (или ФЭК) установите длину волны (или светофильтр) λ_{\min} , соответствующую минимальной оптической плотности D_{\min} на спектре поглощения раствора данного красителя и определите значение оптической плотности $D_{\lambda_{\min}}$. Результат запишите в отчет.

5. Извлеките из прибора кювету с раствором с концентрацией красителя C_1 , тщательно ее помойте и последовательно повторите измерения для оставшихся четырех растворов с концентрациями красителя соответственно C_2, C_3, C_4 и C_5 .

6. Аналогично п.2.1-2.5 приготовьте растворы и проведите измерения для второго красителя.

7. Результаты внесите в таблицу 2.

Таблица №2 к лабораторной работе №12

Концентрация, моль/л	Метиленовый синий		Концентрация, моль/л	Метиловый оранжевый	
	$D_{\lambda, \max}$	$D_{\lambda, \min}$		$D_{\lambda, \max}$	$D_{\lambda, \min}$
$C_1 =$			$C_1 =$		
$C_2 =$			$C_2 =$		
$C_3 =$			$C_3 =$		
$C_4 =$			$C_4 =$		
$C_5 =$			$C_5 =$		

8. По полученным данным для каждого из красителей на миллиметровой бумаге постройте по два калибровочных графика соответственно в координатах « $D_{\lambda, \max} - C$ » и « $D_{\lambda, \min} - C$ ».

Опыт 3. Расчет молярного коэффициента поглощения.

1. На основании закона Бугера рассчитайте значение молярного коэффициента поглощения для каждого из исследованных растворов красителей по формуле:

$$\varepsilon = D / c \cdot l,$$

где c - молярная концентрация красителя в растворе, моль/л; l - длина кюветы, см; D - оптическая плотность раствора.

2. Для трех значений концентрации (таких, чтобы D раствора находилась в пределах 0.3 - 0.8) и соответствующим им значениям оптической плотности D_C рассчитайте ε_C , а затем получите среднее значение результатов трех вычислений по формуле:

$$\varepsilon = (\varepsilon_{C1} + \varepsilon_{C2} + \varepsilon_{C3}) / 3.$$

3. Расчет ε проведите дважды - для длины волны λ_{\max} , соответствующей максимальному поглощению ($\varepsilon_{\lambda, D_{\max}}$), и для длины волны λ_{\min} , соответствующей минимальному поглощению ($\varepsilon_{\lambda, D_{\min}}$) раствора красителя.

4. Полученные значения $\varepsilon_{\lambda, D_{\max}}$ и $\varepsilon_{\lambda, D_{\min}}$ для каждого из двух красителей запишите в таблицу 3.

Таблица №3 к лабораторной работе №12

Метиленовый синий	Метиловый оранжевый
$\varepsilon_{\lambda, D_{\max}} =$	$\varepsilon_{2\lambda, D_{\max}} =$
$\varepsilon_{\lambda, D_{\min}} =$	$\varepsilon_{2\lambda, D_{\min}} =$

Опыт 4. Определение индивидуальных концентраций красителей в водном растворе смеси двух красителей.

1. В соответствии с заданием преподавателя в мерной колбе на 50 мл приготовьте раствор с неизвестным соотношением концентраций двух красителей. Для этого из заданных растворов пипеткой отберите по 5 мл раствора, внесите их в мерную колбу и доведите ее объем до метки дистиллированной водой.

2. Измерьте оптические плотности полученного раствора при длинах волн (или светофильтрах) λ_{\max} и λ_{\min} *первого красителя* и получите значения $D_{1(\lambda, \max)}$ и $D_{1(\lambda, \min)}$.

3. Повторите измерение D при λ_{\max} и λ_{\min} *второго красителя* и получите значения $D_{2(\lambda, \max)}$ и $D_{2(\lambda, \min)}$.

4. Рассчитайте молярные концентрации красителей в смеси по формулам:

$$c_1 = A / B,$$

$$c_2 = A^* / B,$$

Коэффициенты А, А* и В определяются по формулам:

$$A = [\varepsilon_{2\lambda} D_{\min} (D_{1(\lambda, \max)} / l)] - [\varepsilon_{2\lambda} D_{\max} (D_{1(\lambda, \min)} / l)],$$

$$A^* = [\varepsilon_{1\lambda} D_{\min} (D_{2(\lambda, \max)} / l)] - [\varepsilon_{1\lambda} D_{\max} (D_{2(\lambda, \min)} / l)]$$

$$B = [\varepsilon_{1\lambda} D_{\max} \varepsilon_{2\lambda} D_{\min}] - [\varepsilon_{2\lambda} D_{\max} \varepsilon_{1\lambda} D_{\min}]$$

где l - длина кюветы, см.

Опыт 5. Графическое определение индивидуальных концентраций красителей в водном растворе смеси двух красителей.

Оптическая плотность раствора смеси красителей при данной длине волны равна сумме оптических плотностей входящих в состав раствора красителей.

По измеренным значениям оптической плотности смеси ($D_{(\lambda, \max)}$ и $D_{(\lambda, \min)}$) установите сначала концентрацию одного красителя - того, у которого область максимального поглощения примерно соответствует области минимального поглощения второго красителя. Используя калибровочный график « $D_{\lambda, \max}$ - с» для данного красителя и данной длины волны определите его концентрацию.

Далее, исходя из установленной концентрации первого красителя, найдите (используя калибровочный график « $D_{\lambda, \min}$ - с») оптическую плотность этого же красителя в области участка спектра при длине волны, соответствующей минимальной оптической данного красителя и максимальной оптической плотности второго красителя.

Для определения концентрации второго красителя необходимо вычесть полученное значение из измеренного значения $D_{(\lambda, \min)}$ и по полученному значению оптической плотности при помощи калибровочного графика второго красителя при данной длине волны найти его концентрацию.

Сформулируйте и запишите в отчет вывод о проделанной работе.

ЛИТЕРАТУРА

для самостоятельной подготовки к работе:

1. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского Л.: Химия, 1971. С.55-132.
2. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. М.: Высш. шк., 1967. С.79-158.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий А.Т. Аналитическая химия. М.: Химия, 1990. Т.1. С.315-327.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Техника безопасности	4
1. Химическая термодинамика	6
Лабораторная работа № 1	6
Лабораторная работа № 2	9
2. Химическая кинетика	13
Лабораторная работа № 3	13
Лабораторная работа № 4	19
3. Гетерогенные и адсорбционные равновесия	23
Лабораторная работа № 5	23
Лабораторная работа № 6	28
Лабораторная работа № 7	34
Лабораторная работа № 8	38
4. Строение молекул	40
Лабораторная работа № 9	40
5. Физико-химические свойства растворов	45
Лабораторная работа № 10	45
Лабораторная работа № 11	52
Лабораторная работа № 12	57
Содержание	66

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Составители:

БАСОВ Сергей Владимирович
ХАЛЕЦКИЙ Виталий Анатольевич
СТРОКАЧ Петр Павлович

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам по разделу
"ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ"

курса "Общая, физическая и неорганическая химия" и курса "Химия"
для студентов специальностей:

36 01 01 "Технология машиностроения",

36 01 03 "Технология и оборудование машиностроительного производства",

37 01 06 "Техническая эксплуатация автомобилей",

53 01 01 "Автоматизация технологических процессов и производств",

Ответственный за выпуск: ХАЛЕЦКИЙ В.А.

Редактор: СТРОКАЧ Т. В.

Корректор НИКИТЧИК Е.В.