

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

# ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Н. Г. Нигматуллин, Е. С. Ганиева



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

Н. Г. НИГМАТУЛЛИН,  
Е. С. ГАНИЕВА

# ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

*Учебное пособие*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА • КРАСНОДАР •  
• 2018 •

ББК 24.5я73

Н 60

**Нигматуллин Н. Г., Ганиева Е. С.**

**Н 60** Практикум по физической и коллоидной химии: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 116 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2885-4**

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

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми ФГОС ВО для бакалавров следующих направлений: «Продукты питания из растительного сырья», «Продукты питания животного происхождения», «Технология продукции и организации общественного питания», «Агрохимия и агропочвоведение», «Агрономия».

ББК 24.5я73

**Рецензенты:**

*С. П. ИВАНОВ* — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского института химии РАН;

*Р. Х. МУДАРИСОВА* — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории стереорегулярных полимеров Уфимского института химии РАН.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2018

© Н. Г. Нигматуллин,  
Е. С. Ганиева, 2018

© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2018

## ВВЕДЕНИЕ

За основу практикума приняты списки лабораторных работ, рекомендованных в учебных программах, составленных на основе ФГОС ВО для направлений обучения 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», 19.03.04 «Технология продукции и организация общественного питания», 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение», 35.03.04 «Агрономия».

При составлении практикума учитывались следующие моменты:

1) ограниченность времени, отведенного на выполнение работы (4 часа);

2) возможность выполнения лабораторной работы без разъяснений преподавателя и до прослушивания соответствующего раздела лекционного курса;

3) самостоятельное выполнение лабораторной работы студентом.

Все лабораторные работы практикума апробированы на лабораторных занятиях по физической и коллоидной химии на кафедре химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный аграрный университет».

**Практические советы.** Успешное выполнение каждой лабораторной работы по физической и коллоидной химии предполагает самостоятельную работу студента, которая состоит из следующих этапов:

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

2) более глубокое изучение теоретического материала по учебникам согласно ссылкам, приведенным в конце каждой главы; номера ссылок соответствуют порядковым номерам библиографического списка;

3) изучение экспериментальной части лабораторной работы по практикуму, включающее ознакомление с порядком работы на приборе и методикой проведения измерений, а также методикой выполнения самой лабораторной работы и обработкой полученных результатов;

4) подготовка части отчета, которая состоит из темы лабораторной работы, цели работы, перечня приборов и реактивов, описания хода работы и формы таблиц;

5) организация рабочего места для выполнения лабораторной работы.

**Порядок проведения занятия.** В начале занятия студент сдает коллоквиум по данной лабораторной работе, в процессе которого пре-

подавателем выясняется полнота усвоения им теоретического материала, знание работы на приборе, методики измерения и выполнения лабораторной работы. Студент допускается к выполнению экспериментальной части только после успешной сдачи коллоквиума.

Надо стремиться произвести измерения с максимальной точностью. При фиксировании результатов измерений нельзя полагаться на память или записывать результаты измерений на отдельных случайных листах бумаги. После выполнения всех пунктов работы результаты проверяются преподавателем. При обнаружении грубых ошибок проводятся повторные измерения.

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

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

1) оси координат должны иметь примерно одинаковую длину; на оси ординат откладывают функцию, а по оси абсцисс — аргумент; на концах осей координат наносят символы параметров с указанием единиц измерения;

2) выбрать масштабы параметров по осям таким образом, чтобы прямая или кривая, отражающая взаимную зависимость параметров, охватывала как можно большую площадь графика;

3) отметить на осях координат 4–6 значений параметров через равные промежутки; не наносить цифровые значения результатов измерений на оси координат;

4) экспериментальные точки на графике обозначаются кружочками диаметром 2–3 мм; по экспериментальным точкам строится усредняющая кривая или прямая линия зависимости, причем выпавшие экспериментальные точки не используются, но показываются; нельзя соединять экспериментально полученные точки на графике с помощью ломаной линии.

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

- тема лабораторной работы;
- цель работы;
- приборы и реактивы;

- порядок выполнения работы;
- результаты измерений и их обработка (расчеты, таблицы, графики);
- выводы.

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

**Ошибка измерений.** Каждая величина как результат измерения содержит некоторое отклонение от истинного значения. По природе происхождения ошибки измерений бывают систематическими и случайными. Систематические ошибки:

- 1) инструментальные ошибки, обусловленные конструктивными особенностями прибора;
- 2) ошибки установки прибора, которые вызваны неправильной установкой измерительного прибора;
- 3) ошибки метода, вызываемые причинами, лежащими в основе самого метода.

Поэтому любое физико-химическое исследование следует начинать с проверки и калибровки шкал приборов и проверки градуировки мерной посуды.

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

**1. Среднее арифметическое значение  $n$  измерений** определяется как

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6. Стандартное отклонение среднего результата:

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

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

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

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

Запись в виде

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

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

В окончательной записи должна быть отражена надежность результатов. Например, если измерение температуры произведено термохимическим термометром с точностью  $0,1^\circ$ , то будет неправильной запись с точностью до  $0,001^\circ$ . При округлении чисел пользуются сле-

дующим правилом: если первая отбрасываемая цифра меньше пяти, то последнюю остающуюся не изменяют; если она равна или больше пяти, то последнюю остающуюся цифру увеличивают на единицу.

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

*Решение.* Среднее арифметическое от всех измерений:

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

Вычисляем абсолютные ошибки измерений:

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

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

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

откуда вычисляем стандартное отклонение среднего результата:

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

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



# ГЛАВА 1

## ТЕРМОХИМИЯ

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

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

*Теплота образования вещества* ( $\Delta H^0_{\text{обр}}$ ) — это количество выделяющейся или поглощающейся теплоты при образовании 1 моля вещества из простых веществ в стандартных условиях ( $T = 298,15 \text{ К}$  и  $p = 10^5 \text{ Па}$ ). Для всех простых веществ  $\Delta H^0_{\text{обр}} = 0$  (если вещество существует в нескольких аллотропных модификациях, то стандартная энтальпия наиболее устойчивой формы принимается равной нулю).

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

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

Применительно к химическим реакциям закон Гесса формулируется следующим образом:

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

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

где  $\Delta H^0_p$  — тепловой эффект реакции в стандартных условиях;  $n_i$  и  $n_j$  — стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов в уравнении реакции;  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  — стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции;

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

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

где  $\Delta H_p^0$  — тепловой эффект реакции в стандартных условиях;  $n_i$  и  $n_j$  — стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов реакции;  $\Delta H_{\text{сгор}}^0$  — стандартные теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

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

Любая химическая реакция сопровождается определенным тепловым эффектом, который распределяется между реакционной смесью и самим калориметром. Теплоту, потраченную на изменение температуры калориметра, можно определить, зная его теплоемкость — количество теплоты, необходимое на изменение температуры калориметра на 1°. Поэтому при экспериментальном измерении теплового эффекта реакции сначала определяют теплоемкость калориметра.

## **Работа 1.1 «Определение теплоемкости калориметра»**

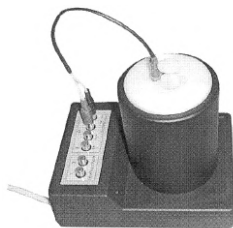
*Цель работы:* приобрести навыки калориметрических измерений; научиться определять теплоемкость калориметра по теплоте растворения соли.

*Приборы и реактивы:*

- 1) модуль «Термостат + электрохимия» и контроллер учебно-лабораторного комплекса «Химия» (УЛК «Химия»);
- 2) пробирка с пробкой;
- 3) весы технические (с точностью  $\pm 0,01$  г);
- 4) воронка;
- 5) мерный цилиндр на 100 мл;
- 6) пипетка с делениями на 10 мл;
- 7) сухая соль KCl или KI.

*Выполнение работы.*

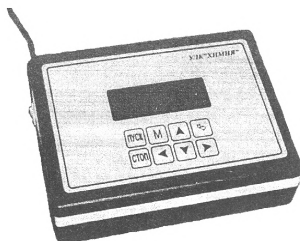
1. Изучить структуру меню контроллера (прил. П.10).
2. Поместить в калориметр стакан, в который налито 100 мл дистиллированной воды, и положить магнитную мешалку. Калориметр закрыть крышкой. Установить датчик температуры в отверстие в крышке калориметра (рис. 1.1).
3. Взвесить 2 г сухой соли (KCl или KI), количественно перенести соль в сухую пробирку, закрыть пробкой и установить пробирку в крышку калориметра. Оставшиеся два отверстия закрыть пробками.



**Рис. 1.1**

*Модуль «Термостат + электрохимия» УЛК «Химия»*

4. Подсоединить термодатчик к разъему «1» на панели «ТЕМПЕРАТУРА» модуля «Термостат + электрохимия», а сам модуль — с помощью кабеля к контроллеру (рис. 1.2).



**Рис. 1.2**

*Внешний вид контроллера УЛК «Химия»*

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

5. Выбор определенных пунктов и подпунктов меню осуществляется с помощью клавиш со стрелками. С помощью клавиши «↩» войти в первый пункт меню «1. Выбор установки». Выбрать подпункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти!» и, нажав на клавишу «↩», сбросить предыдущие настройки исполнительных устройств, каналов и обнулить всех банки памяти контроллера. Затем выбрать подпункт «3. Термостат + электрохимия». Таким способом контроллер настраивается для работы с указанным модулем.

6. С помощью клавиши «М» выйти в главное меню, перейти ко второму пункту «2. Каналы измерения». Войти в данный пункт меню, включить для работы только 1-й канал и настроить его для работы с термодатчиком калориметра (подпункт «1. Термодатчик»).

7. Выйти в главное меню, перейти к третьему пункту «3. Исполнительные устройства». Войти в данный пункт меню и выбрать подпункт «1. Магнитная мешалка». С помощью клавиши «►» перейти на вторую строку и кнопкой «▲» установить скорость перемешивания «3».

8. Нажать клавишу «М» для перехода в меню и выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы». Двукратным нажатием клавиши «↵» перейти в режим настройки записи результатов. Передвигая курсор, установить следующие параметры измерения:

Режим записи: авто

Банк: 0 Ячейка: 000

Интервал: 00:10 стоп

Усреднение: Выкл.

9. Двукратным нажатием клавиши «↵» войти в режим «4. Мониторинг текущей работы» — режим слежения за результатами измерения.

10. Чтобы начать опыт, необходимо нажать клавишу «ПУСК». С данного момента контроллер начинает запись температуры в заданном режиме. Через 5 минут после начала измерений, так называемый *предварительный период*, вынуть пробирку из отверстия крышки и с помощью воронки высыпать соль в стакан калориметра. Следить за тем, чтобы ни один кристаллик соли не остался в пробирке. Освободившееся отверстие закрыть пробкой и продолжить запись результатов в течение еще 5 минут — *заключительный период*. Для остановки записи результатов и завершения опыта нажать клавишу «СТОП».

11. Выключить контроллер, отсоединить от сети модуль и контроллер. Подключить контроллер к компьютеру и провести обработку экспериментальных данных, как описано в приложении П.11.

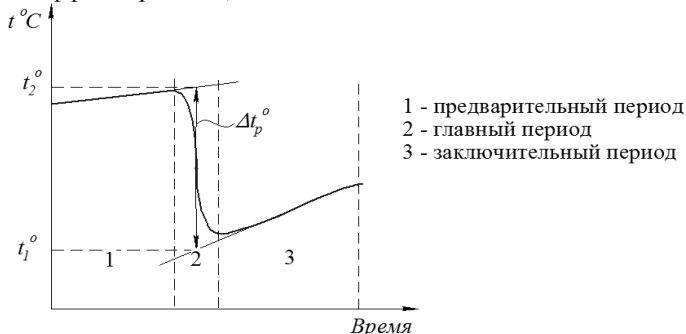
12. По результатам компьютерной обработки определить скачок температуры  $\Delta t_p$  (рис. 1.3).

*Вывод формулы для вычисления теплоемкости калориметра.*  
В условиях эксперимента наблюдается соотношение

$$\Delta H_{\text{оп}} = n \cdot \Delta H_M, \quad (1.3)$$

где  $\Delta H_{\text{оп}}$  — тепловой эффект, определяемый опытным путем, кал;  
 $n$  — количество молей вещества, участвующего в процессе;  $\Delta H_M$  —

тепловой эффект процесса с участием 1 моля вещества (молярный тепловой эффект процесса), кал/моль.



**Рис. 1.3**

*Графический метод определения параметра  $\Delta t_p^\circ$  для вычисления теплоемкости калориметра*

Если рассматривается процесс растворения соли в воде, то

$$(m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + K) \cdot \Delta t^\circ = n \cdot \Delta H_{\text{M}}, \quad (1.4)$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  — масса воды, взятой для растворения соли, г;  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  — удельная теплоемкость воды ( $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  кал/(г·град));  $\Delta t^\circ$  — изменение температуры в калориметре в главном периоде проведения опыта, град;  $K$  — теплоемкость калориметра, кал/град;  $\Delta H_{\text{M}}$  — молярная теплота растворения соли, кал/моль (табл. П.4).

Учитывая  $n = \frac{m_{\text{соль}}}{M_{\text{соль}}}$ , вычисляют теплоемкость калориметра:

$$K = \frac{m_{\text{соль}} \cdot \Delta H_{\text{M}}}{M_{\text{соль}} \cdot \Delta t_p^0} - C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1.5)$$

где  $m_{\text{соль}}$  — масса навески соли, г;  $M_{\text{соль}}$  — молярная масса соли, г/моль.

## Работа 1.2 «Определение теплового эффекта реакции нейтрализации»

*Цель работы:* научиться определять тепловые эффекты химических реакций с использованием калориметра.

*Приборы и реактивы:*

- 1) модуль «Термостат + электрохимия» и контроллер УЛК «Химия»;
- 2) пробирка с пробкой;
- 3) пипетка с делениями на 10 мл;
- 4) мерный цилиндр на 100 мл;
- 5) растворы: NaOH (0,15 М); HCl (3 М).

*Выполнение работы.*

1. Налить в стакан 100 мл 0,15 М раствора NaOH, установить его в калориметр (рис. 1.1), положить в стакан магнитную мешалку и закрыть крышкой. Вставить датчик температуры в отверстие крышки и подсоединить его к разъему «1» на панели «ТЕМПЕРАТУРА». Подключить модуль и контроллер к сети и включить тумблер «СЕТЬ» контроллера.

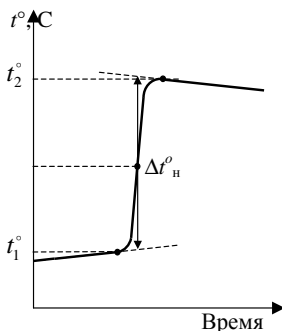
2. Налить в пробирку с помощью пипетки 6 мл 3 М раствора HCl, закрыть пробкой и поместить в отверстие крышки. Остальные отверстия крышки калориметра закрыть пробками.

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

4. Через 5 минут после начала измерений (на 30-й записи) вынуть пробирку и с помощью воронки налить раствор кислоты в стакан калориметра. Освободившееся отверстие закрыть пробкой и продолжить запись результатов в течение 5 минут (до 60-й записи). Для остановки записи результатов нажать клавишу «СТОП».

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

6. Подсоединить контроллер к компьютеру и произвести обработку экспериментальных данных так, как описано в приложении П.11.



**Рис. 1.4**

*Графический метод определения  $\Delta t^\circ$  реакции нейтрализации*

7. По результатам компьютерной обработки определить скачок температуры  $\Delta t^\circ_n$  (рис. 1.4).

8. Вычислить молярный тепловой эффект реакции нейтрализации  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  по формуле:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot \rho_{\text{щ}} + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}} + K) \cdot \Delta t^\circ_n}{V_{\text{щ}} \cdot C_{\text{щ}}} \cdot 1000, \quad (1.6)$$

где  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  — молярный тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью, кал/моль;  $K$  — постоянная калориметра, кал/град;  $\rho_{\text{щ}}$  — плотность водного раствора NaOH ( $\rho_{\text{щ}} = 1,005$  г/мл);  $\rho_{\text{к}}$  — плотность водного раствора HCl ( $\rho_{\text{к}} = 1,048$  г/мл);  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  — теплоемкость воды (1 кал/(г·град));  $V_{\text{щ}}$  и  $V_{\text{к}}$  — объемы растворов кислоты и щелочи, взятые для опыта, мл;  $\Delta t^\circ_n$  — повышение температуры в главном периоде, град; 1000 — коэффициент перевода объема раствора щелочи в литры, мл/л.

При вычислениях необходимо иметь в виду:

1) с целью упрощения расчетов по формуле (1.6) сделано допущение, что удельные теплоемкости растворов щелочи и кислоты равны удельной теплоемкости воды;

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

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

9. Выразить полученное значение  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  в единицах Дж/моль путем умножения на коэффициент 4,184. Рассчитать  $\Delta H_{\text{нейтр}}^T$  по сокращенному ионному уравнению реакции нейтрализации, используя данные таблицы П.5. Вычислить % отклонения экспериментального значения  $\Delta H_{\text{нейтр}}$  от теоретического:

$$\% \text{ откл.} = \frac{\Delta H_{\text{нейтр}}^T - \Delta H_{\text{нейтр}}}{\Delta H_{\text{нейтр}}^T} \cdot 100 \%. \quad (1.7)$$

## Вопросы для контроля

1. Дайте определения основным понятиям химической термодинамики: энергия, система, фаза, параметры системы, процесс.
2. Формулировка первого начала термодинамики и его математическое выражение. Энтальпия.
3. Закон Гесса. Расчет теплового эффекта химической реакции по теплотам образования и теплотам сгорания веществ.
4. Виды теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры.
5. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгоффа.
6. Методика настройки контроллера для термохимических измерений.
7. Методики проведения опытов при определении постоянной калориметра и определении теплового эффекта реакции нейтрализации.
8. Методика определения скачка температуры в главном периоде по графику зависимости температуры от времени  $t^\circ = f(t)$ . Формулы для вычисления теплоемкости калориметра и теплового эффекта реакции нейтрализации.

**Литература:** 1, с. 59–81; 3, с. 50–74; 79–93; 4, с. 47–79; 6, с. 36–60; 7, с. 12–17; 8, с. 16–21, 29–38.



## ГЛАВА 2

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

*Химическая кинетика* изучает скорости и механизмы протекания химических процессов, а также зависимость их от различных факторов — природы и концентрации веществ, давления, температуры, катализаторов.

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

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

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

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

где  $C_A$  и  $C_B$  — концентрации реагентов А и В соответственно;  $m$  — порядок реакции по веществу А;  $n$  — порядок реакции по веществу В;  $k$  — константа скорости реакции;  $(m + n)$  — общий порядок реакции.

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

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

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}, \quad (2.2)$$

где  $v_1$ ,  $v_2$  — скорости реакций при температурах  $t_1^0$  и  $t_2^0$ ;  $\gamma$  — температурный коэффициент реакции (*коэффициент Вант-Гоффа*).

Вторая зависимость — *уравнение Аррениуса*:

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

где  $k$  — константа скорости реакции при температуре  $T$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $A$  — *предэкспоненциальный множитель* — максимально возможная константа скорости данной реакции;  $\Delta E$  — *энергия активации реакции* — это дополнительная энергия, которую необходимо сообщить реакционной системе, что-

бы 1 моль исходного реагента превратился в продукт реакции (Дж/моль).

Для мономолекулярных реакций значение  $A$  находится в интервале  $10^{12}$ – $10^{17}$  с<sup>-1</sup>, а для бимолекулярных — в интервале частоты эффективных столкновений частиц —  $10^3$ – $10^{10}$  л/(моль·с). Для большинства химических реакций энергия активации находится в пределах 50–200 кДж/моль

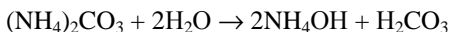
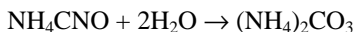
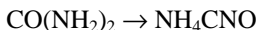
## **Работа 2.1 «Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом электропроводности»**

*Цель работы:* определить величины констант скорости реакции разложения мочевины в водном растворе при двух разных температурах и вычислить энергию активации реакции.

*Приборы и реактивы:*

- 1) термостат с термометром;
- 2) кондуктометр «Анион 7020»;
- 3) водяная баня;
- 4) секундомер;
- 5) колба на 200 мл — 2 шт.;
- 6) мочевина.

Кинетика реакции разложения мочевины в водных растворах проводится методом электропроводности (см. главу 6). В водных растворах мочевина изомеризуется в цианат аммония, который в результате реакции гидратации превращается в карбонат аммония и далее — в аммиак и угольную кислоту:



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

Реакция разложения мочевины в водных растворах является реакцией первого порядка, и расчет константы скорости реакции ведется по интегральному выражению кинетического уравнения:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}, \quad (2.4)$$

где  $C_0$  — начальная концентрация мочевины;  $C_t$  — концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени.

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

Тогда  $C_0 = \text{const}(\chi_\infty - \chi_0)$  и  $C_t = \text{const}(\chi_\infty - \chi_0) - \text{const}(\chi_t - \chi_0)$ , где  $\chi_0$  — удельная электропроводность раствора в момент начала реакции,  $\chi_t$  — удельная электропроводность в данный момент времени,  $\chi_\infty$  — удельная электропроводность, когда процесс разложения мочевины полностью завершен. Значение  $\chi_\infty$  определяют экспериментально, путем разложения мочевины примерно при 95°C в течение 1 часа. Расчет константы скорости проводят по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(\chi_\infty - \chi_0)}{(\chi_\infty - \chi_t)}. \quad (2.5)$$

Величину  $\ln(\chi_\infty - \chi_0)$  непосредственно определить не удастся, так как от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому ее находят экстраполяцией графика зависимости  $\ln(\chi_\infty - \chi_t) = f(t)$  до нулевого значения времени.

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

$$\Delta E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \quad (2.6)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакции при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

#### *Выполнение работы.*

1. Настроить кондуктометр для работы в режиме «2» функциональной строки, т. е. для измерения значения удельной электропроводности, приведенного к 25°C (см. описание прибора в главе 6).

2. Налить в термостат дистиллированной воды и поместить в него колбу со 120 мл дистиллированной воды. Уровень воды в термостате должен быть выше уровня рабочего раствора в колбе. Поместить в колбу предварительно промытый дистиллированной водой датчик кондуктометра. Обычно удельная электропроводность дистиллированной воды не превышает 10 мкСм/см. В противном случае необходимо вылить содержимое колбы, тщательно промыть колбу и

датчик кондуктометра несколько раз и снова отмерить в колбу 120 мл дистиллированной воды.

3. Параллельно поставить опыт для измерения  $\chi_{\infty}$ . Для этого на плитку поставить водяную баню и нагреть ее примерно до 95°C. В колбу налить 120 мл дистиллированной воды, растворить в ней 1 г мочевины и закрыть неплотно пробкой. Поместить колбу в водяную баню и выдержать ее при температуре 95°C в течение 1 часа. Остудить колбу и измерить удельную электропроводность реакционной смеси  $\chi_{\infty}$ .

4. Установить температуру в термостате 55°C и включить термостат. После достижения температуры воды в колбе 55°C, о которой судят по показанию на дисплее кондуктометра, высыпать в нее 1 г мочевины, тщательно перемешать и включить секундомер.

5. Через 5 минут после начала измерений записать первый результат — значение удельной электропроводности раствора мочевины. Не выключая секундомер, записать показания прибора через каждые 5 минут в течение 45 минут. Во время опыта датчик кондуктометра постоянно находится в реакционной смеси. В момент измерения колбу из термостата не вынимать!

6. Данные занести в таблицу 2.1.

7. Аналогичным образом изучить кинетику реакции разложения мочевины при 65°C. Опыт провести в течение 35 минут.

8. Вынуть датчик из колбы, отключить прибор и термостат.

Таблица 2.1

**Экспериментальные и расчетные данные для определения константы скорости реакции разложения мочевины**

№ п/п	Время $t$ , мин	$\chi_t$ , мкСм	$(\chi_{\infty} - \chi_t)$ , мкСм	$\ln(\chi_{\infty} - \chi_t)$	$k$ , мин <sup>-1</sup>

*Обработка результатов.*

1. Определить графическим путем начальное значение удельной электропроводности  $\chi_0$ . Для этого построить график зависимости  $\ln(\chi_{\infty} - \chi_t) = f(t)$  и на пересечении прямой с осью ординат определить значение  $\ln(\chi_{\infty} - \chi_0)$ , которое используется при вычислении константы скорости по формуле (2.7).

Графическим методом по тангенсу угла наклона прямой зависимости определить константу скорости реакции  $k$ .

2. Для вычисления константы скорости необходимо воспользоваться преобразованной формулой:

$$k = \frac{1}{t} \cdot [\ln(\chi_{\infty} - \chi_0) - \ln(\chi_{\infty} - \chi_t)], \quad (2.7)$$

где  $\chi_t$  — удельная электропроводность раствора в данный момент времени  $t$ ;  $\chi_{\infty}$  — удельная электропроводность раствора, определенная после полного разложения мочевины (по параллельно проведенному опыту при 95°C).

Вычислить значение константы скорости для каждого момента измерения, среднее значение константы скорости и провести статистическую обработку значений констант скоростей (см. с. 5–7). Сравнить ее с константой скорости, определенной графическим методом по тангенсу угла наклона из графика  $\ln(\chi_{\infty} - \chi_t) = f(t)$ .

3. По найденным при двух разных температурах константам скорости вычислить значение энергии активации  $\Delta E$  реакции разложения мочевины по формуле (2.6). По полученным значениям  $k_1$  и  $k_2$  вычислить температурный коэффициент реакции  $\gamma$ .

## Вопросы для контроля

1. Основные понятия химической кинетики: скорость, молекулярность, порядок реакции, константа скорости реакции. Закон действия масс.

2. Дифференциальные методы определения порядка реакции и константы скорости реакции.

3. Интегральные методы определения порядка реакции и константы скорости реакции.

4. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса. Физические смыслы энергии активации и предэкспоненциального множителя. Энергетические диаграммы реакций.

5. Сущность метода изучения кинетики разложения мочевины.

6. Методика изучения кинетики реакции разложения мочевины.

7. Методика обработки результатов изучения кинетики реакции разложения мочевины.

**Литература:** 1, с. 284–316; 3, с. 111–118, 125–134, 139–151; 4, с. 139–147, 152–170; 6, с. 61–76, 80–94; 7, с. 23–30; 8, с. 43–53, 58–61.

## ГЛАВА 3

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

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

*Фаза* ( $\phi$ ) — часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся одинаковыми физическими и химическими свойствами во всех своих точках. Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из фазы и могут существовать самостоятельно, называются *составляющими* веществами. Составляющие вещества, наименьшее число которых необходимо для однозначного выражения состава каждой фазы при любых условиях существования системы, называются *компонентами* ( $k$ ).

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

$$f = k - \phi + 2. \quad (3.1)$$

Число степеней свободы системы — это количество независимых параметров (давление, температура и др.), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними. Основываясь на правиле фаз Гиббса, можно:

- 1) определять число координатных осей фазовой диаграммы для системы, содержащей  $k$  компонентов, как  $f_{\max} = k + 1$ ;
- 2) установить максимально возможное количество фаз для системы с  $k$  компонентами как  $\phi_{\max} = k + 2$ .

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

На рисунке 3.1 приведена диаграмма состояния системы «анилин — вода», компоненты которой обладают ограниченной взаимной растворимостью. На этой диаграмме кривая  $ABC$  называется *кривой расслоения*. Она делит диаграмму на две области: *гомогенную*, лежащую

над кривой расслоения, и *гетерогенную*, лежащую под кривой расслоения. *Фигуративные точки* внутри гомогенной области, например точка  $N$ , изображают состояние однофазной бивариантной системы ( $f = 2 - 1 + 1 = 2$ ). Фигуративные точки внутри гетерогенной области, например точка  $M$ , изображают состояние двухфазной моновариантной системы ( $f = 2 - 2 + 1 = 1$ ). Кривая  $AB$  показывает зависимость состава водного слоя от температуры, а кривая  $BC$  — зависимость состава анилинового слоя от температуры. Отрезки  $a_1a_2$  и  $b_1b_2$ , соединяющие фигуративные точки равновесных (сопряженных) фаз, называются *коннодами*. Характерной особенностью расслаивающихся систем является то, что при данной температуре с изменением состава всей системы составы отдельных равновесных фаз остаются неизменными, а изменяется только их количественное соотношение. Соотношение масс отдельных фаз определяется *правилом рычага*:

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

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

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

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

Существование верхней и нижней критических температур растворимости объясняется при помощи *принципа подвижного равновесия Ле Шателье — Брауна*: если при взаимном растворении двух жидко-

стей происходит поглощение теплоты ( $\Delta H > 0$ ), то с повышением температуры растворимость увеличивается и существует верхняя критическая температура растворимости. Если, наоборот, растворение сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ), то это приводит к появлению нижней критической температуры растворимости. Если при изменении температуры теплота растворения меняет знак, то это приводит к появлению верхней и нижней критических температур растворимости.

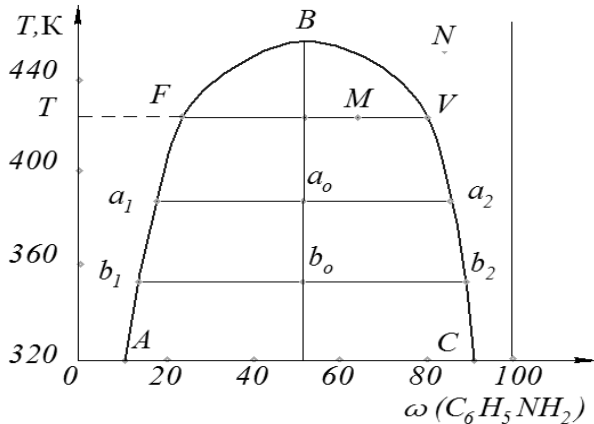


Рис. 3.1

Диаграмма состояния системы анилин-вода

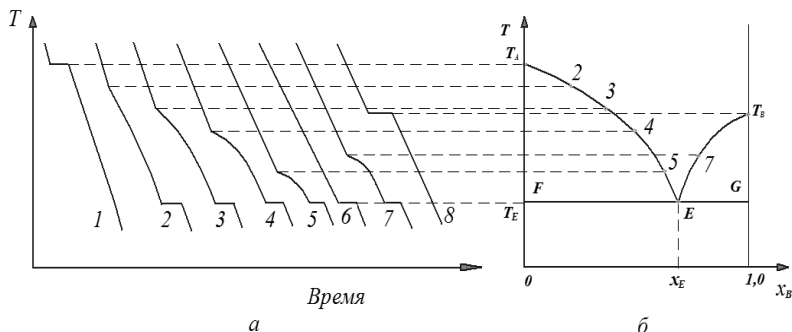
**Двухкомпонентные системы, неограниченно растворимые в жидком состоянии и практически нерастворимые в твердом состоянии.** Состояние таких систем изображается с помощью *диаграммы плавкости*, в которой по оси ординат отложена температура плавления смеси, а по оси абсцисс — состав бинарной системы. Диаграмма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

Значения точек, линий и площадей фазовой диаграммы:

1) точки:

- $T_A$  и  $T_B$  — температуры плавления чистых компонентов А и В;
- $E$  — *эвтектическая точка* — показывает состояние эвтектической смеси, т. е. температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с мельчайшими кристалликами веществ А и В;
- $T_E$  — *эвтектическая температура*;





**Рис. 3.2**

*Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы по кривым охлаждения:*

*а* — кривые охлаждения смесей различного состава; *б* — фазовая диаграмма.

2) линии:

–  $T_A E$  и  $T_B E$  — линия ликвидуса — составы расплавов, которые при соответствующей температуре и составе исходной смеси находятся в равновесии с кристаллами вещества А или вещества В;

–  $F G$  — линия солидуса (эвтектическая прямая) — показывает состав системы, состоящей из расплава, состав которого определяется точкой  $E$ , и кристалликами эвтектической смеси, а также кристаллами вещества А или вещества В;

3) площади:

– выше линии  $T_A E T_B$  — одна фаза — расплав;

–  $T_A E F$  — расплав + кристаллы вещества А;

–  $T_B E G$  — расплав + кристаллы вещества В;

–  $O F E x_E$  — крупные кристаллы вещества А и мельчайшие кристаллы эвтектики;

–  $x_E G I, 0$  — крупные кристаллы вещества В и мельчайшие кристаллы эвтектики.

Твердая эвтектическая смесь состоит из мельчайших кристалликов веществ А и В.

### **Работа 3.1 «Построение диаграммы взаимной растворимости двух жидкостей — фенола и воды»**

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

*Приборы и реактивы:*

1) запаянные ампулы с разным соотношением фенола и воды — 12 шт.;

2) термометр (0–100°, цена деления 1°);

3) стеклянный стакан на 5 л;

4) устройство для перемешивания ампул — 2 шт.;

5) электрокипятильник;

6) лампочка-подсветка;

7) магнитная мешалка;

8) штатив;

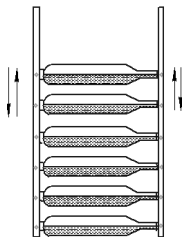
9) лабораторный трансформатор (ЛАТР);

10) резиновая диэлектрическая перчатка.

*Выполнение работы.*

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

2. Надеть резиновые перчатки, взять перемешивающее устройство с ампулами № 1–6 за резиновые рукоятки и погрузить в стеклянную водяную баню (рис. 3.3).



**Рис. 3.3**

*Устройство для перемешивания ампулок*

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

– прикасаться руками к металлическим частям и мокрым участкам перемешивающего устройства;

– задевать руками поверхность нагреваемой воды.

3. Медленным вертикальным движением рук вверх и вниз постоянно перемешивать содержимое ампул, одновременно внимательно следя за их состоянием. Записать для каждой ампулы наименьшую температуру, при которой содержимое ее из мутного состояния переходит в прозрачное состояние. Прекратить нагрев тогда, когда содержимое последней ампулы (№ 6) станет прозрачным.

4. Вылить горячую воду из стакана в резервную емкость и налить дистиллированную воду, имеющую комнатную температуру.
5. Повторить опыт с ампулами № 6–12.
6. Занести результаты в таблицу 3.1.
7. Построить по полученным данным диаграмму взаимной растворимости, пользуясь правилом Алексеева, определить критическую точку  $B$  и критическую температуру растворения  $T_k$ .
8. Для заданной преподавателем фигуративной точки в гетерогенной области определить:
  - состав исходной смеси фенола и воды;
  - массу водной фазы и фенольной фазы (содержимое каждой ампулы равно 8,00 г);
  - состав водной фазы и состав фенольной фазы.

*Таблица 3.1*

**Экспериментальные данные для построения диаграммы взаимной растворимости фенола и воды**

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

### **Работа 3.2 «Построение диаграммы состояния бинарной системы „фенол — нафталин“»**

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

*Приборы и реактивы:*

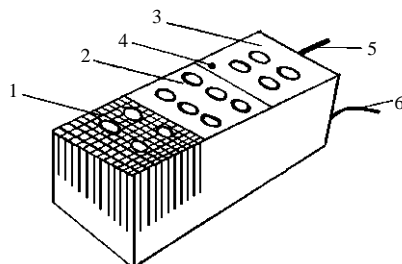
- 1) модуль «Термический анализ» с контроллером УЛК «Химия»;
- 2) металлические ампулы, содержащие смеси фенола и нафталина в различных соотношениях: № 0 — с чистым нафталином, № 10 —

с чистым фенолом, № 1–9 соответственно с содержанием фенола от 10 до 90%.

#### *Выполнение работы.*

1. Изучить структуру меню контроллера (прил. П.10).

2. Подключить модуль «Термический анализ» (рис. 3.4) с помощью кабеля к контроллеру (рис. 1.2). Подключить модуль и контроллер к сети и включить тумблер «СЕТЬ» контроллера. Нажать любую клавишу контроллера для остановки рекламы на дисплее. Высвечивается первый пункт меню «1. Выбор установки».



**Рис. 3.4**

*Модуль «Термический анализ»:*

1 — гнездо для ампул измерительного блока; 2 — гнездо для хранения ампул, не задействованных в текущем опыте; 3 — гнездо для ампул нагревательного блока; 4 — светодиод индикации включения нагревателя; 5 — сетевой кабель; 6 — кабель связи с контроллером.

3. Войти в пункт меню «1. Выбор установки». Выбрать подпункт «6. Сброс настроек, каналов и памяти» и через клавишу «↵» произвести сброс предыдущих настроек исполнительных устройств, каналов и обнуление всех банков памяти контроллера. Затем настроить контроллер для работы с модулем «1. Термический анализ». Вернуться в главное меню, нажав клавишу «М».

4. Выбрать пункт «2. Каналы измерения». Включить все 6 каналов с помощью стрелки «▲» и настроить их для работы с термодатчиком, выбрав подпункт «1. Термодатчик» для каждого канала. Вернуться в главное меню, нажав клавишу «М».

5. Выбрать пункт меню «3. Исполнительные устройства». Войти в данный пункт меню, выбрать подпункт «5. Вентилятор», с помощью клавиши «▶» перейти на вторую строку и клавишей «▲» включить вентилятор. Выбрать тип исполнительного устройства «6. Нагреватель». Клавишей «▶» войти в поле ввода численного значения

температуры нагрева и с помощью клавиши «▲» установить температуру 100°C. Вернуться в режим включения нагревателя и нажать клавишу «▲». При этом загорается лампочка блока нагревания. Вернуться в меню, нажав клавишу «М».

6. В гнезда 5 и 6 блока нагревателя установить ампулы 0 и 1, а в остальные два — ампулы 2 и 3.

7. Выбрать пункт «4. Мониторинг текущей работы» и двукратным нажатием клавиши «>» войти в настройку режима записи результатов. Настройка должна иметь следующий вид:

Режим записи: авто

Банк: 0 Ячейка 000

Интервал: 01:00 стоп

Усреднение: Выкл.

В данном режиме контроллер настраивается на автоматическую запись температур без усреднения, т. е. на данный момент времени, через каждую минуту в ячейки банка № 0.

8. Клавишей «М» вернуться в главное меню и войти в пункт «4. Мониторинг текущей работы». На дисплее в левом столбике видны 4 значения температур, которые соответствуют температурам 4 термодатчиков, расположенных в гнездах ампул 1–4 *измерительного блока*. В правом столбике 2 температуры соответствуют температурам 2 термодатчиков, расположенных в гнездах 5 и 6 *нагревательного блока*. Температуры двух других гнезд нагревательного блока не контролируются.

9. Как только на 5-й и 6-й строчках температура дойдет до 100°C, быстро переставить ампулы 0–3 из нагревательного блока в блок измерения и сразу же нажать клавишу «ПУСК». (*Примечание:* ампулу 0 вставить в ячейку 1, ампулу 1 — в ячейку 2 и т. д.) В измерительном блоке при работе вентилятора происходит охлаждение ампул. На дисплее температуры этих ампул высвечиваются в левом столбике. Автоматическая запись температур каждой ампулы в памяти контроллера через каждую минуту начинается только после нажатия клавиши «ПУСК».

10. Во время охлаждения ампул 0–3 одновременно поместить ампулы 4–7 в нагревательный блок. Так как температуры плавления этих смесей ниже температур плавления смесей 0–3, то во избежание создания избыточного давления в ампулах достаточно нагревать их до температуры 85°C. Поэтому, нажав клавишу «М», выйти в главное меню, войти в пункт «3. Исполнительные устройства» и настроить температуру на-

гревателя на  $85^{\circ}\text{C}$ . Затем опять перейти в режим слежения за температурой.

11. Охладить ампулы 0–3 до  $26^{\circ}\text{C}$  и нажать клавишу «СТОП» для остановки процесса автоматической записи температуры. Убрать охлажденные ампулы 0–3 из блока измерения, быстро переставить нагретые до  $85^{\circ}\text{C}$  ампулы 4–7 из нагревательного блока в блок измерения и нажать клавишу «ПУСК». (*Примечание:* ампулу 4 вставить в ячейку 1, ампулу 5 — в ячейку 2 и т. д.) Охладить ампулы 4–7 до  $26^{\circ}\text{C}$  и нажать клавишу «СТОП».

12. Аналогично провести термический анализ ампул 8–10, предварительно уменьшив температуру нагревателя до  $65^{\circ}\text{C}$ .

13. Выключить контроллер, отключить модуль «Термический анализ» и контроллер от сети. Подключить контроллер к компьютеру и обработать экспериментальные данные по методике, приведенной в приложении П.12. Банк № 0 включает изменение температуры ампул 0–3, банк № 1 — ампул 4–7, банк № 2 — ампул 8–10. Номера строчек 1–4 совпадают с номером ячеек измерительного блока. Распечатать кривые охлаждения каждой ампулы и по изломам на этих кривых определить температуры начала и конца кристаллизации каждой смеси.

14. По полученным данным построить фазовую диаграмму. По заданной преподавателем фигуративной точке  $O$  и массе исходной смеси  $m$  описать состояние системы:

- определить состав исходной смеси;
- определить количество фаз и их агрегатные состояния;
- вычислить массу каждой фазы по правилу рычага по заданной преподавателем массе смеси  $m$ ;
- найти по фазовой диаграмме состав каждой фазы;
- определить состав эвтектической смеси и эвтектическую температуру  $T_E$ .

## Вопросы для контроля

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

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

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

4. Правило Алексеева. Методика определения массы равновесных фаз — правило рычага.

5. Анализ диаграммы состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой.

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

7. Методика настройки контроллера.

8. Методика эксперимента термического анализа системы «фенол — нафталин».

9. Методика построения по кривым охлаждения диаграммы плавкости системы «фенол — нафталин».

**Литература:** 1, с. 152–166, 174, 175; 8, с. 74–87, 106–115.

## ГЛАВА 4

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

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

Для химического равновесия характерны следующие признаки:

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

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

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

где  $K_c$  — константа химического равновесия, выраженная через концентрации компонентов;  $C_A, C_B, C_D, C_E$  — молярные концентрации компонентов, определенные в состоянии равновесия;  $a, b, d, e$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

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

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

Если на равновесную систему оказать внешнее воздействие (изменить  $C, p, T$ ), то она переходит от одного равновесного состояния в другое равновесное состояние с новым соотношением параметров. Такой переход называется *смещением равновесия*.



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

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

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

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

где  $C_{A,n}, C_{B,n}, C_{D,n}, C_{E,n}$  — неравновесные концентрации компонентов, моль/л;  $\Delta G$  — разница между свободными энергиями данного состояния и равновесного состояния системы;  $T$  — температура системы, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $K_c$  — константа равновесия при данной температуре  $T$ .

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

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

Уравнение (4.4) (*уравнение изобары*) показывает зависимость направления смещения равновесия от изменения температуры в равновесной системе:

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

где  $\Delta H$  — тепловой эффект прямой реакции, Дж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесия данной реакционной системы при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

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

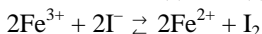
## Работа 4.1 «Изучение химического равновесия гомогенной реакции»

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

Для гомогенной равновесной химической реакции



сокращенное ионное уравнение выглядит следующим образом:



и значение константы химического равновесия определяется соотношением

$$K_c = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot C_{\text{I}^-}^2}. \quad (4.5)$$

Константы равновесия находят экспериментально, по данным анализа равновесной смеси. О достижении равновесного состояния судят по постоянству концентрации одного из компонентов — образующегося йода в реакционной системе. Концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{I}^-$  вычисляют исходя из стехиометрических соотношений (формулы (4.7)–(4.9)).

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

*Приборы и реактивы:*

- 1) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (0,03 М);  $\text{KI}$  (0,03 М);  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,015 н.), крахмала (0,4%, свежеприготовленного);
- 2) термостат;
- 3) колбы на 100 мл с пробкой — 7 шт.;
- 4) коническая колба с пробкой на 250 мл — 2 шт.;
- 5) мерный цилиндр на 100 мл — 2 шт.;
- 6) пипетка Мора на 15 мл;

7) бюретка на 25 мл;

8) водяная баня.

*Порядок выполнения работы.*

1. Включить термостат и установить температуру 30°C. Налить в 5 колб по 50 мл дистиллированной воды и поставить их для охлаждения в водяную баню, заменив воду на смесь снега и NaCl. Следить за тем, чтобы в колбах не образовался лед.

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

3. Слить растворы FeCl<sub>3</sub> и KI в сухую колбу на 250 мл, закрыть ее пробкой и запустить секундомер. Поместить колбу с реакционной смесью в термостат с заданной температурой 30°C.

4. Отобрать через 5 минут пипеткой 15 мл реакционной смеси, сразу же закрыть ее пробкой и перенести смесь в колбу для титрования, содержащую 50 мл дистиллированной воды, охлажденной до 0°C. Охлаждение пробы необходимо для предотвращения смещения реакции в сторону образования I<sub>2</sub> во время анализа.

5. Титровать разбавленную пробу раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до изменения цвета реакционной смеси от красно-бурого до желтого. Добавить 5–6 капель индикатора — свежеприготовленного раствора крахмала, при котором проба приобретает синюю окраску. Титровать до исчезновения синей окраски и записать в таблицу 4.1 объем раствора тиосульфата натрия  $V_{TS}$ , пошедшего на титрование. Если проба не перетитрована, то через 1–2 минуты в охлажденной бесцветной смеси снова появляется синяя окраска из-за образования в незначительной степени I<sub>2</sub>.

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

7. Провести аналогичный опыт при 40°C.

8. Рассчитать равновесную концентрацию I<sub>2</sub>, только используя значение  $V_{TS}$  последних измерений. Затем по формулам (4.7)–(4.9) вычислить равновесные концентрации ионов:

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

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

$$[\text{Fe}^{3+}]_p = [\text{Fe}^{3+}]_0 \frac{V_1}{V_1 + V_2} - 2[\text{I}_2]_p, \text{ моль/л}, \quad (4.8)$$

$$[\text{I}]_p = [\text{I}]_0 \frac{V_2}{V_1 + V_2} - 2[\text{I}_2]_p, \text{ моль/л}, \quad (4.9)$$

где  $V_{\text{пр}}$  — объем пробы, взятой на титрование, мл;  $V_{\text{ТС}}$  — объем 0,015 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование пробы, мл;  $[\text{Fe}^{3+}]_0$ ,  $[\text{I}]_0$  — концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{I}^-$  в исходных растворах  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KI}$  (по 0,03 моль/л);  $[\text{Fe}^{3+}]_p$ ,  $[\text{I}]_p$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]_p$ ,  $[\text{I}_2]_p$  — равновесные концентрации ионов и йода, моль/л;  $V_1$  — объем раствора  $\text{FeCl}_3$  (50 мл);  $V_2$  — объем раствора  $\text{KI}$  (50 мл).

9. Полученные результаты занести в таблицу 4.1.

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

Таблица 4.1

**Экспериментальные и расчетные данные для вычисления констант равновесия**

Температура, °C	$\tau$ , мин	$V_{\text{ТС}}$ , мл	Равновесные концентрации, моль/л			
			$[\text{I}_2]_p$	$[\text{Fe}^{2+}]_p$	$[\text{Fe}^{3+}]_p$	$[\text{I}]_p$

## Вопросы для контроля

1. Признаки химического равновесия. Константа химического равновесия.
2. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры химической реакции.
3. Влияние изменения концентрации одного из компонентов равновесной системы на направление смещения равновесия. Уравнение изотермы химической реакции.
4. Принцип Ле Шателье. Смещение равновесия.
5. Методика анализа содержания йода в растворе.
6. Методика проведения опыта при заданной температуре. Определение теплового эффекта прямой реакции.
7. Методика обработки результатов измерений.

**Литература:** 1, с. 108–123; 3, с. 111–118, 125–134, 139–151; 4, с. 139–147, 152–170; 6, с. 61–76, 80–94; 8, с. 120–127.

## ГЛАВА 5

### РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

*Водородным показателем* рН называют десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad (5.1)$$

где  $[\text{H}^+]$  — концентрация ионов водорода, моль/л.

*Гидроксильным показателем* рОН называют десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad (5.2)$$

где  $[\text{OH}^-]$  — концентрация гидроксид-ионов, моль/л.

Тогда

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}. \quad (5.3)$$

*Буферные растворы* — растворы, способные сохранять приблизительно постоянное значение рН при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или сильных оснований.

В составе буферной системы обязательно присутствие двух компонентов — донора иона водорода и акцептора иона водорода.

Различают 3 типа буферных систем:

— образованная из слабой кислоты и ее соли, содержащей катион щелочного металла (например, ацетатный буфер — смесь уксусной кислоты и ацетата натрия);

— образованная из слабого основания и его соли, содержащей анион сильной кислоты (например, аммиачный буфер — смесь гидроксида аммония и хлорида аммония);

— растворы амфолитов или полиэлектролитов, имеющих в составе молекулы как кислотные, так и основные группы (например, белковый буфер).

Значение рН буферной системы, содержащей слабую кислоту и ее соль, рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (5.4)$$

где  $\text{p}K_a = -\lg K_{\text{дисс. кислоты}}$ ;  $C_{\text{кислоты}}$  и  $C_{\text{соли}}$  — концентрации слабой кислоты и ее соли в буферном растворе.

Величину рН буферной системы, содержащей слабое основание и его соль, рассчитывают по формуле

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}, \quad (5.5)$$

где  $pK_b = -\lg K_{\text{дисс}}$  основания;  $C_{\text{осн}}$  и  $C_{\text{соли}}$  — концентрации слабого основания и его соли.

*Буферная емкость* — это количество моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое при добавлении в буферную систему изменяет значение pH одного литра буферного раствора на единицу.

Для измерения концентрации ионов в растворе существуют различные методы, например, концентрацию ионов водорода можно определить приближенно с помощью специальных реактивов, называемых индикаторами, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода.

Для более точного определения pH раствора используется метод анализа, основанный на измерении электродных потенциалов и электродвижущей силы (ЭДС) как функции от концентрации анализируемого иона в растворе (*потенциометрия*). При этом используют гальваническую цепь, составленную из *индикаторного электрода*, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в анализируемом растворе, и *электрода сравнения*, потенциал которого в условиях проведения эксперимента остается постоянным. Разность потенциалов, возникающая между электродом и раствором, называется *электродным потенциалом E*. Величина электродного потенциала зависит от многих факторов. Влияние всех указанных факторов учитывает *уравнение Нернста*:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (5.6)$$

где  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  — стандартный электродный потенциал — потенциал электрода в растворе собственных ионов с концентрацией 1 моль/л, В;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  — температура, К;  $n$  — заряд определяемого иона;  $F$  — число Фарадея;  $C_{\text{Me}^{n+}}$  — концентрация анализируемого иона, моль/л.

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

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (5.7)$$

Эта формула является основной формулой *потенциометрии*.

Разность потенциалов между двумя электродами, которую можно непосредственно измерить с помощью милливольтметра, позволяет вычислить потенциал исследуемого электрода:

$$\xi = E_x - E_{\text{ср.}}, \quad (5.8)$$

где  $\xi$  — измеряемая разность потенциалов, В;  $E_x$  — потенциал исследуемого электрода, В;  $E_{\text{ср.}}$  — потенциал электрода сравнения (водородный или другой с известным потенциалом), В.

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

Приборы для потенциометрии. Электроды сравнения обладают постоянным потенциалом (нормальный водородный, каломельный, хлорсеребряный и хингидронный электроды). Простейшим электродом сравнения является *нормальный водородный электрод*, потенциал которого условно принимается равным нулю ( $E_{\text{H}_2}^0 = 0$ ). Однако он неудобен при работе. Поэтому в качестве электрода сравнения в последнее время чаще используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

Электроды измерительные. Для измерения концентрации ионов  $\text{H}^+$  в водных растворах существует ряд электродов, обладающих водородной функцией. В настоящее время в лабораторной практике широко применяется стеклянный электрод (рис. 5.1), так как он обладает рядом преимуществ. Принципиальную схему работы готового стеклянного электрода можно представить следующим образом:

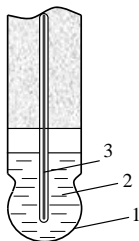


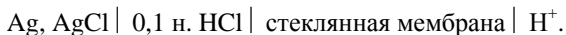
Рис. 5.1

*Устройство стеклянного электрода:*

1 — стеклянная мембрана; 2 — стандартный раствор  $\text{HCl}$ ; 3 — серебряная проволока, покрытая  $\text{AgCl}$ .

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

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



*Принцип измерения.* Для измерения  $\text{pH}$  раствора составляют цепь из стеклянного электрода, имеющего водородную функцию, и вспомогательного — хлорсеребряного электрода. ЭДС цепи определяется следующим выражением:

$$\xi = E_{\text{xc}} + E_{\text{вн}} - E_{\text{ст}} - E_{\text{ср}}.$$

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

$$\xi = E_{\Sigma} - E_{\text{ст}} = E_{\Sigma} - E_{\text{ст}}^0 - 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = E_{\text{acc}} + 0,059 \text{pH}. \quad (5.9)$$

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

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

В последние годы появились комбинированные электроды, в которых электрод сравнения и индикаторный электрод совмещены в одном электроде.

*Потенциометр рН-150 М.* Лабораторный  $\text{pH}$ -метр-милливольтметр  $\text{pH}$ -150М предназначен для определения:

- 1)  $\text{pH}$  водных растворов с помощью стеклянных электродов;
- 2)  $\text{pX}$  (показателя концентрации) любых ионов с помощью соответствующих ионоселективных электродов;
- 3) окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) растворов с помощью платинового электрода.

## Работа 5.1 «Калибровка $\text{pH}$ -метра»

*Цель работы:* научиться калибровать  $\text{pH}$ -метр.

*Приборы и реактивы:*

- 1)  $\text{pH}$ -метр  $\text{pH}$ -150 М;
- 2) стакан на 100 мл — 3 шт.;
- 3) термометр — (0–50°C);
- 4) буферные растворы ( $\text{pH} = 1,68$  и  $\text{pH} = 6,86$ );
- 5) насыщенный раствор  $\text{KCl}$ ;
- 6) пипетка;
- 7) отвертка.



### *Выполнение работы.*

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



**Рис. 5.2**

*pH-метр pH-150 M*

5. С помощью переключателя «РЕЖИМ» перевести показания прибора на режим «pH».
  6. С помощью отвертки установить расположенный на боковой стене резистор «pH<sub>и</sub>» примерно в среднее положение. Калибровать pH-метр по двум буферным растворам (с pH = 1,68 и pH = 6,86). При калибровках по буферу с pH = 1,68 вращают ручку «БУФЕР», а по буферу с pH = 6,86 — резистор «S», расположенный сбоку прибора.
  7. Погрузить электроды в буферный раствор с pH = 1,68 и, вращая ось резистора «БУФЕР», установить на дисплее значение 1,68.
  8. Промыть электроды дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и погрузить во второй буферный раствор с pH = 6,86.
  9. Вращая ось резистора «S» на боковой стенке прибора, установить на дисплее значение 6,86.
- (Внимание!)** Если винт резистора «S» не вращается дальше, а значение 6,86 не достигнуто, то винт *оставить в таком положении* (не пе-

рекрутить!) и, сполоснув электроды, перейти к раствору с  $\text{pH} = 1,68$  для продолжения калибровки.)

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

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

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

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

## **Работа 5.2 «Определение $\text{pH}$ раствора с неизвестным значением концентрации ионов $\text{H}^+$ »**

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

*Приборы и реактивы:*

- 1)  $\text{pH}$ -метр  $\text{pH-150 M}$ ;
- 2) стаканы на 50 мл — 3 шт.;
- 3) растворы:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 н.);  $\text{NaCl}$  (1 н.) и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1 н.); по усмотрению преподавателя могут быть дополнительно предложены другие растворы.

*Выполнение работы.*

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

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

## **Работа 5.3 «Составление ацетатного буферного раствора с заданным значением $\text{pH}$ и определение его буферной емкости»**

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

*Приборы и реактивы:*

- 1)  $\text{pH}$ -метр  $\text{pH-150 M}$ ;
- 2) колба на 100 мл;

- 3) стаканы на 50 мл — 3 шт.;
- 4) растворы: NaOH, HCl, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COONa (все по 0,1 н.);
- 5) бюретки на 25 мл — 2 шт.;
- 6) мерные цилиндры на 100 мл;
- 7) штатив для бюреток.

*Выполнение работы.*

1. Получить данные у преподавателя для составления ацетатного буферного раствора: значение pH и объем буферного раствора (80–100 мл).

2. Рассчитать требуемое количественное соотношение объемов растворов CH<sub>3</sub>COOH и CH<sub>3</sub>COONa для приготовления ацетатного буферного раствора по следующим уравнениям:

$$V_{\text{кис.}} = \frac{V_{\text{буф.}}}{1 + 10^{(\text{pH} - 4,75)}}, \quad V_{\text{соль}} = V_{\text{буф.}} - V_{\text{кис.}}, \quad (5.10)$$

где pH — значение pH приготовляемого буферного раствора;  $V_{\text{кис.}}$  — объем раствора уксусной кислоты, необходимого для приготовления буферного раствора, мл;  $V_{\text{соль}}$  — объем раствора ацетата натрия, необходимого для приготовления буферного раствора, мл;  $V_{\text{буф.}}$  — объем приготовляемого буферного раствора, мл.

3. Отмерить в колбу при помощи мерных цилиндров требуемые объемы растворов, перемешать, определить pH и вычислить процент отклонения pH от требуемого значения:

$$\% \Delta \text{pH} = \frac{\text{pH}_u - \text{pH}_6}{\text{pH}_6} \cdot 100, \quad (5.11)$$

где  $\text{pH}_6$  — заданное преподавателем значение pH;  $\text{pH}_u$  — определенное pH-метром значение.

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

5. Поместить первую часть буферного раствора в измерительный стакан и добавлять из бюретки при перемешивании по 2 мл 0,1 н. раствора NaOH до изменения pH примерно на единицу. Записать конечный объем раствора щелочи, пошедшего на изменение pH ( $V_{\text{NaOH}}$ ). Вычислить буферную емкость по щелочи ( $B_{\text{щ}}$ ) ацетатного буферного раствора:

$$B_{\text{щ}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{буф}} (\text{pH}_k - \text{pH}_u)}, \quad (5.12)$$

где  $B_{\text{щ}}$  — буферная емкость раствора,  $\frac{\text{моль-экв}}{\text{л}}$ ;  $C_{\text{NaOH}}$  — нормальность раствора NaOH;  $\text{pH}_u$  — значение pH буферного раствора до добавления NaOH;  $\text{pH}_k$  — значение pH буферного раствора после добавления раствора NaOH в количестве  $V_{\text{NaOH}}$  мл;  $V_{\text{буф.}}$  — объем взятого на титрование буферного раствора, мл.

6. Использовать вторую часть приготовленного буферного раствора для определения его буферной емкости по кислоте ( $B_k$ ). Добавлять по 2 мл 0,1 н. раствора HCl до изменения pH на единицу. Записывать конечный объем раствора кислоты, пошедшего на изменение pH ( $V_{\text{HCl}}$ ). Вычислить буферную емкость по кислоте:

$$B_k = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{буф}} (\text{pH}_u - \text{pH}_k)}. \quad (5.13)$$

## Работа 5.4 «Определение буферной емкости раствора желатина»

*Цель работы:* определить буферную емкость растворов белков.

*Приборы и реактивы:*

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

*Выполнение работы.*

1. В стакан поместить 100 мл 1,0%-ного раствора желатина и добавлять из бюретки по 0,5 мл 0,01 н. раствора NaOH до изменения pH на единицу. Вычислить буферную емкость раствора желатина по щелочи.

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

3. Вычислить буферную емкость раствора желатина по щелочи по формуле

$$B_{\text{щ}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ж}} (\text{pH}_k - \text{pH}_u)}, \quad (5.14)$$

где  $V_{\text{ж}}$  — объем раствора желатина, взятого на титрование, мл;  $\text{pH}_k$  и  $\text{pH}_u$  — значение pH раствора желатина после и до титрования соответственно.

Буферную емкость раствора желатина по кислоте вычислить по формуле

$$B_{\kappa} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{ж}} (\text{pH}_{\text{и}} - \text{pH}_{\kappa})}. \quad (5.15)$$

По полученным параметрам  $B_{\text{щ}}$  и  $B_{\kappa}$  сделать вывод о соотношении карбоксильных групп и аминогрупп в молекуле желатина.

## **Работа 5.5 «Сравнение буферной емкости различных почв»**

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

*Приборы и реактивы:*

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

*Выполнение работы.*

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

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

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

4. Повторить добавление по 0,5 мл раствора NaOH еще 3 раза, измеряя каждый раз значение pH.

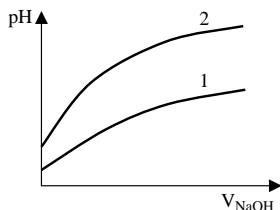
5. Провести аналогичные измерения с песчаной почвой.

6. На одном и том же графике построить зависимости  $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$  для обеих почв (рис. 5.3). Сравнить полученные зависимости и сделать вывод о буферной емкости различных типов почв.

7. Вылить суспензии почв в специальный слив.

8. После завершения измерений необходимо:

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



**Рис. 5.3**

*Изменение pH суспензий различных почв при добавлении щелочи:*

1 — чернозем; 2 — песчаная почва.

## Вопросы для контроля

1. Ионное произведение воды. Водородный показатель. pH водных растворов солей, гидролиз.
2. Буферные растворы, состав, механизм действия, расчет pH, буферная емкость, значение буферных растворов.
3. Возникновение электродного потенциала, уравнение Нернста.
4. Классификация электродов. Устройство стеклянного электрода.
5. Гальванический элемент, электродные реакции, ЭДС.
6. Потенциометрическое определение pH растворов.
7. Калибровка прибора «pH-150 М».
8. Рассчитать объемы компонентов ацетатного буфера по его параметрам ( $V_{\text{буф.}} = \dots$  мл,  $\text{pH}_{\text{буф.}} = \dots$ ).
9. Методика определения буферной емкости ацетатного буферного раствора.
10. Методика определения буферной емкости раствора желатина.
11. Методика сравнения буферной емкости почв.

**Литература:** 1, с. 247–279; 3, с. 200–215, 238–242, 246–256, 264–266; 4, с. 202–217, 223–229, 235–245, 248–253, 262–265; 6, с. 152–163, 178–206; 7, с. 48–55, 62–70; 8, с. 136–146.

## ГЛАВА 6

### ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

*Электропроводностью* называется способность вещества проводить электрический ток. Мерой электропроводности является количество электричества, прошедшее через поперечное сечение проводника в единицу времени при электродвижущей силе, равной единице. Электропроводность  $W$  связана с сопротивлением  $R$ :

$$W = \frac{1}{R}. \quad (6.1)$$

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

Металлы и сплавы, у которых электропроводность осуществляется за счет перемещения электронов, называются *проводниками I рода*. Растворы и расплавы электролитов, у которых электропроводность осуществляется направленным движением ионов, называются *проводниками II рода*.

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

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

Растворы электролитов одинаковой силы и равной концентрации могут иметь разную электропроводность. Это связано с разницей в скоростях движения ионов. Для сравнения скорости движения различных ионов введен параметр — *абсолютная скорость движения иона*.

*Абсолютная скорость движения иона* ( $U$ ) — это путь в сантиметрах, проходимый ионом за секунду в электрическом поле, с напряженностью 1 В/см. Значения  $U$  невелики, например:

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

Поэтому более удобно пользоваться параметром, который называется подвижностью иона.

*Подвижность иона* — произведение абсолютной скорости иона на число Фарадея —  $F$ , равное 96 500 Кл/моль-экв. Следовательно, подвижность иона — это количество электричества в кулонах, которое 1 моль-экв иона переносит за секунду при падении потенциала поля в 1 В/см.

Различают три вида электропроводности:

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

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

3) *эквивалентная электропроводность* ( $\lambda$ ) — электропроводность столба раствора, содержащего  $1$  моль-экв растворенного вещества, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии  $1 \text{ см}$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$  или  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$ ).

Взаимосвязь между удельной и эквивалентной электропроводностью выражается уравнением

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi \cdot V \cdot 1000, \quad (6.2)$$

где  $C$  — нормальная концентрация электролита, моль-экв/л;  $V = \frac{1}{C}$  — разбавление, л/моль-экв.

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

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-} \quad (6.3)$$

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

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (6.4)$$

исходя из которой можно определить значение константы диссоциации электролита ( $K_d$ ):

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_M, \quad (6.5)$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации;  $C_M$  — молярная концентрация (для одно-одновалентного электролита  $C_M = C_n$ ).

В ряду карбоновых кислот на константу диссоциации оказывает влияние *индуктивный эффект* заместителей, связанных с карбоксильной группой. Под индуктивным эффектом ( $I$ -эффект) понимают эффект заместителя, передаваемый на реакционный центр в результа-



те последовательной поляризации простых связей.  $\sigma^*$  — константы Тафта характеризуют способность заместителя смещать электронную плотность  $\sigma$  связи, находящейся между заместителем R– и реакционным центром –COOH. Если  $\sigma^* < 0$  (*электронодонорные заместители*), то смещение электронной плотности происходит от заместителя к реакционному центру  $R \rightarrow \text{COOH}$ , что повышает электронную плотность последнего и понижает константу диссоциации. Если  $\sigma^* > 0$  (*электроноакцепторные заместители*), то смещение происходит в сторону заместителя  $R \leftarrow \text{COOH}$  и электронная плотность на реакционном центре уменьшается. В результате константа диссоциации увеличивается. Таким образом, изменение электронной плотности карбоксильной группы приводит к изменению константы диссоциации карбоновой кислоты в растворе.

*Кондуктометрия* — метод анализа, основанный на измерении электропроводности растворов. Измерить электропроводность раствора можно с помощью кондуктометра «Анион-7020» (рис. 6.1).



**Рис. 6.1**

*Кондуктометр «Анион-7020»*

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

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

Прибор позволяет измерить:

- 1) температуру раствора;
- 2) удельную электропроводность раствора (0,001–100 мСм/см);

- 3) общую минерализацию раствора  $C_{\text{соль}}$  (0,001–20 г/л);
  - 4) удельную электропроводность раствора при изменении температуры раствора с учетом автоматической термокомпенсации;
  - 5) общую минерализацию раствора  $C_{\text{соль}}$  при изменении температуры с учетом автоматической термокомпенсации;
  - 6) концентрации растворов 30 видов солей, оснований и кислот.
- Электронный измерительный блок имеет жидкокристаллический дисплей и клавиатуру управления.

Назначение клавиатуры:

ВКЛ/ВЫКЛ — клавиша включения — выключения прибора;

ВВОД — клавиша ввода данных и подтверждения режима;

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

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

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

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

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

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

Поставив маркер во второе слева положение функциональной строки и нажимая на клавишу «ВВОД», можно выбрать режим измерения удельной электропроводности «УЭП» или общей минерализации раствора (г/л) электролита (всего 30 различных солей, кислот или оснований).

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

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

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

2) ?, УЭП, АТК, Р 00 — то же самое, только приведенное к температуре 25°C;

3) ?, NaCl, ---, Р 00 — прибор показывает общую минерализацию в интервале 0,001–20 г/л при данной температуре;

4) ?, NaCl, АТК, Р 00 — то же, что в п. 3, только приведенное к температуре раствора 25°C.

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

Чтобы прочесть записи в блокноте, необходимо:

а) нажать клавишу «ОТМЕНА», что приводит к выходу из режима «измерение» в меню режима работы прибора;

б) установить маркер с помощью клавиши ↓ на запись «блокнот»;

в) нажать клавишу «ВВОД»; на экране появляются записи результатов измерений;

г) с помощью клавиш ↑ или ↓ выбрать необходимую запись результата измерения.

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

*Кондуктометрические измерения.*

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

2. Включить прибор нажатием клавиши ВКЛ/ВЫКЛ и прогреть его в течение 3 минут.

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

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

5. Установить необходимый режим измерения.

6. Опустить датчик в измерительный стакан с раствором, следя за тем, чтобы расстояние между корпусом датчика и стенками стакана было не менее 1 см. При этом прорезь датчика должна быть полностью погружена в раствор.

7. Записать результат измерения.

## **Работа 6.1 «Изучение влияния природы заместителя на константу диссоциации карбоновых кислот кондуктометрическим методом»**

*Цель работы:* освоение методов кондуктометрии для решения практической задачи — измерения величины константы диссоциации слабого электролита; определение влияния природы заместителя при карбоксильной группе на константу диссоциации органической кислоты.

*Приборы и реактивы:*

- 1) кондуктометр «Анион-7020»;
- 2) стаканы на 100 и 250 мл;
- 3) 0,01 н. растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  и  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ ;
- 4) мерный цилиндр на 100 мл;
- 5) фильтровальная бумага.

*Порядок выполнения работы.*

1. Настроить кондуктометр на режим измерения удельной электропроводности при 25°C: ?, УЭП, АТК, Р 00. При этом на дисплее высвечивается реальная температура раствора.

2. Тщательно 4–5 раз сполоснуть измерительный стакан (100 мл) дистиллированной водой и налить в него дистиллированной воды. Определить ее удельную электропроводность  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ , обратив внимание на размерность.

3. Вылить воду из измерительного стакана и налить 0,01 н. раствора уксусной кислоты столько, чтобы прорезь датчика полностью находилась в растворе. Определить его удельную электропроводность  $\chi_{\text{х}}$ . Вынуть датчик прибора из раствора и сполоснуть его дистиллированной водой.

4. Отлить из стакана в мерный цилиндр ровно 50 мл 0,01 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и добавить дистиллированную воду до объема 100 мл. Полученный раствор имеет концентрацию 0,005 н. Поместить его в предварительно сполоснутый измерительный стакан и определить удельную электропроводность.

5. Получить из 0,005 н. раствора методом двукратного разбавления 0,0025 н. раствор. Для этого к 50 мл 0,005 н. раствора прибавить 50 мл дистиллированной воды. Определить удельную электропроводность полученного раствора.

6. Приготовление по 100 мл остальных растворов уксусной кислоты (0,00125 и 0,000625 н.) произвести по аналогичной схеме методом двукратного разбавления 50 мл предыдущих растворов.

7. Таким же образом измерить электропроводности пяти растворов, приготовленных из 0,01 н. раствора муравьиной кислоты, и пяти растворов, приготовленных из 0,01 н. раствора щавелевой кислоты.

*Обработка результатов измерения.*

1. Рассчитать:

а) эквивалентные электропроводности растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HOOC-COOH}$ :

$$\lambda_x = \frac{(\chi_x - \chi_{\text{H}_2\text{O}})}{C_x \cdot 1000}, \quad (6.6)$$

где  $\lambda_x$  — эквивалентная электропроводность раствора,  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль-экв}$ ;  $\chi_x$  и  $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  — удельные электропроводности раствора кислоты и дистиллированной воды,  $\text{мкСм}/\text{см}$ ;  $C_x$  — нормальная концентрация раствора кислоты,  $\text{моль-экв}/\text{л}$ ;

б) степени диссоциации кислот в растворах:

$$\alpha_x = \frac{\lambda_x}{\lambda_\infty} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{\text{An}^-} + \lambda_{\text{H}^+}}. \quad (6.7)$$

При определении  $\lambda_\infty$  электролитов необходимо учитывать следующие значения подвижностей ионов ( $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$ ):  $\lambda_{\text{H}^+} = 349,8$ ;  $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9$ ;  $\lambda_{\text{HCOO}^-} = 54,59$ ;  $\lambda_{1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 74,15$ ;

в) константы диссоциации кислот:

$$K_d = \frac{\alpha_x^2}{1 - \alpha_x} \cdot C_x; \quad (6.8)$$

г) расчетные данные записать в таблицу 1. По полученным данным построить графики зависимости только для растворов уксусной кислоты:

$$\chi = f(V_x); \quad \lambda = f(V_x); \quad \alpha_x = f(V_x); \quad K_d = f(V_x).$$

2. Провести статистическую обработку констант диссоциации кислот, полученных экспериментальным путем (с. 5–7), и сравнить их с литературными данными (табл. 6.2).

3. Для описания характера влияния заместителей на реакционную способность кислоты можно воспользоваться *уравнением Тафта*:

$$pK_d = \sigma^* \rho + pK_{d,0}, \quad (6.9)$$

где  $pK_d = -\lg K_d$ ,  $K_d$  — константа диссоциации кислоты;  $\sigma^*$  — константы индуктивного эффекта заместителей R– при группе  $-\text{COOH}$  в моле-

куле R-COOH (табл. 6.2);  $\rho$  — параметр, характеризующий влияние заместителя R на реакционную способность соединения или, по-другому, «чувствительность» константы диссоциации к влиянию индуктивного эффекта заместителя;  $pK_{d,0}$  — показатель кислотности уксусной кислоты.

С этой целью построить график зависимости  $pK_d = f(\sigma^*)$ , используя средние значения  $K_d$  для каждой из изученных кислот, и определить  $\rho$  — тангенс угла наклона зависимости  $pK_d = f(\sigma^*)$ .

4. Сделать вывод о характере влияния индуктивного эффекта заместителя на константу диссоциации карбоновых кислот. Если  $\rho < 0$ , то электроноакцепторные заместители усиливают кислотные свойства кислот; если  $\rho > 0$ , то наоборот.

5. Используя  $\sigma^*$  — константы заместителей  $C_3H_7$ - и  $ClCH_2$ -групп (табл. 6.2) и график зависимости  $pK_d = f(\sigma^*)$ , предскажите значения  $pK_d$  для бутановой (масляной) и хлорэтановой (моноклоруксусной) кислот. Сравните эти значения с литературными данными, приведенными в таблице 6.2. Можно ли по графику зависимости  $pK_d = f(\sigma^*)$  предсказывать константы диссоциации неизученных карбоновых кислот?

Таблица 6.1

**Экспериментальные и расчетные данные для определения константы диссоциации кислоты**

$C_x$ , моль/л	$V_x$ , л/моль	$\chi_x$ , мкСм/см	$\lambda_x$ , См·см <sup>2</sup> /моль-эquiv	$\alpha_x$	$K_d$
CH <sub>3</sub> COOH					
0,01					
0,005					
0,0025					
0,00125					
0,000625					
НСООН					
0,01					
0,005					
0,0025					
0,00125					
0,000625					
НООС-СООН					
0,01					
0,005					
0,0025					
0,00125					
0,000625					

**Константы индуктивного эффекта заместителей Тафта  $\sigma^*$   
и константы диссоциации карбоновых кислот**

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

## **Работа 6.2 «Определение содержания NaCl в пищевых продуктах»**

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

*Приборы и реактивы:*

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

*Выполнение работы.*

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

2. Отфильтровать суспензию через трехслойную марлю и измерить удельную электропроводность фильтрата.

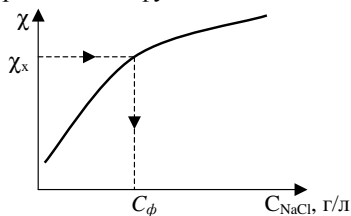
3. Измерить удельную электропроводность стандартного раствора NaCl ( $C_{\text{NaCl}} = 1$  г/л) в режиме «2» функциональной строки кондуктометра.

4. Получить из стандартного раствора NaCl методом двукратного разбавления пять калибровочных растворов количеством по 100 мл и определить их удельные электропроводности.

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

5. Построить калибровочный график зависимости  $\chi = f(C_{\text{NaCl}})$  и по нему определить концентрацию NaCl в фильтрате (рис. 6.2).

6. Для сравнения полученного значения измерить концентрацию NaCl в фильтрате в режиме «4» функциональной строки прибора (мг/л).



**Рис. 6.2**

*Определение концентрации NaCl в фильтрате с помощью калибровочного графика*

7. Определить процентное содержание NaCl в фарше:

$$\% \text{ NaCl} = \frac{C_{\phi} \cdot V}{10 \cdot m}, \quad (6.10)$$

где  $C_{\phi}$  — содержание NaCl в фильтрате, г/л;  $V$  — объем воды, взятой для приготовления суспензии, мл;  $m$  — масса фарша, г.

### **Работа 6.3 «Определение растворимых солей в почве»**

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

*Приборы и реактивы:*

- 1) кондуктометр «Анион-7020»;
- 2) калибровочные растворы (г/л): 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8;
- 3) колба на 500 мл — 2 шт.;
- 4) воронка Ø 150 мм;
- 5) стаканы на 100 и 500 мл;
- 6) стеклянная палочка;
- 7) фильтровальная бумага.

*Выполнение работы.*

1. Измерить удельную электропроводность калибровочных растворов в режиме измерения «2» в порядке возрастания их концентрации и построить график зависимости удельной электропроводности раствора от концентрации соли  $\chi_x = f(C_x)$ . Соотношение компонентов в калибровочных растворах —  $m_{\text{CaSO}_4} : m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} : m_{\text{MgSO}_4} = 6 : 3 : 1$ , которое соответствует составу почвенного раствора.



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

3. Измерить удельную электропроводность фильтрата  $\chi_{\phi}$  и, пользуясь калибровочным графиком  $\chi_x = f(C_x)$ , определить концентрацию соли в фильтрате ( $C_{\phi}$ ). Вид калибровочного графика аналогичен рисунку 6.1.

4. Вычислить процентное содержание солей в почве по формуле

$$\% \text{ соли} = \frac{C_{\phi} \cdot V}{10 \cdot m}, \quad (6.11)$$

где  $C_{\phi}$  — содержание солей в фильтрате, г/л;  $V$  — объем воды, взятой для приготовления суспензии почвы, мл;  $m$  — масса почвы, г.

Почва, содержащая более 0,4% растворимых солей, считается засоленной.

## Вопросы для контроля

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

2. Параметры электропроводности и их взаимосвязь.

3. Механизм электропроводности. Подвижность ионов и закон Кольрауша.

4. Методика работы на кондуктометре «Анион-7020».

5. Методика определения константы диссоциации уксусной кислоты.

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

7. Определение солесодержания в пищевых продуктах.

8. Определение растворимых солей в составе почвы.

**Литература:** 1, с. 234–247; 3, с. 216–237; 4, с. 109–138; 6, с. 164–177; 7, с. 56–61; 8, с. 128–136.

## ГЛАВА 7

# АДСОРБЦИЯ

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

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

Для количественного описания адсорбции применяют три величины:

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

с глубинным слоем раствора,  $[\Gamma] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$ :

$$\Gamma = C_{\text{п}} - C_{\text{ж}}, \quad (7.1)$$

где  $C_{\text{п}}$  — молярная концентрация вещества в поверхностном мономолекулярном слое раствора,  $\text{моль}/\text{м}^2$ ;  $C_{\text{ж}}$  — молярная концентрация вещества в глубинном мономолекулярном слое раствора,  $\text{моль}/\text{м}^2$ .

2. *Абсолютная адсорбция ( $A$ )* — это количество молей адсорбата на единице площади поверхности адсорбента,  $[A] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$ :

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

где  $n$  — количество вещества в поверхностном слое,  $\text{моль}$ ;  $S$  — площадь поверхности адсорбента,  $\text{м}^2$ .

3. *Удельная адсорбция ( $a$ )* — это количество молей адсорбата, поглощенного единицей массы или единицей объема адсорбента,

$$[a] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \text{ или } \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}.$$

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

где  $m$  — масса адсорбента,  $\text{кг}$ ;  $V$  — объем адсорбента,  $\text{м}^3$ ;  $n$  — количество адсорбата,  $\text{моль}$ .

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

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

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

Адсорбция на границе «газ — жидкость». В данной системе рассматривается разность концентраций растворенного вещества на поверхности и в глубинном слое раствора. Изотерму адсорбции в такой системе описывают *уравнением Гиббса*:

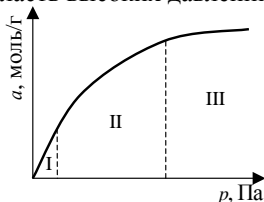
$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (7.4)$$

где  $\Gamma$  — избыточная (гиббсовская) адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;  $C$  — равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $\frac{d\sigma}{dC}$  — изменение поверхностного натяжения при изменении концентрации на величину  $dC$ .

Для описания изотермы адсорбции на границе «газ — жидкость», помимо уравнения Гиббса, иногда используют уравнения Ленгмюра, Шишковского и Фрумкина.

Адсорбция на границе «газ — твердое тело». В данном случае рассматривается переход вещества из газовой фазы на поверхность адсорбента. Изотерму адсорбции делят на три области (рис. 7.1):

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



**Рис. 7.1**

*Изотерма адсорбции на границе «газ — твердое тело»*

Области I и III лучше описывает *уравнение Ленгмюра*:

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

где  $a$  — удельная адсорбция при парциальном давлении компонента в газовой фазе  $p$ , моль/кг;  $a_{\infty}$  — емкость адсорбционного мономолекулярного слоя, моль/кг;  $K$  — константа адсорбционного равновесия. Значения  $a_{\infty}$  и  $K$  для каждой адсорбционной системы определяют опытным путем.

Область II изотермы адсорбции лучше описывается уравнением Фрейндлиха:

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

где  $K$  и  $\frac{1}{n}$  — константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива, а также от условий адсорбции. Значения их для данной адсорбционной системы определяют опытным путем.

Адсорбция на границе «жидкость — твердое тело». Различают молекулярную и ионную адсорбцию. При *молекулярной адсорбции* растворенные вещества адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул, а при *ионной адсорбции* роль адсорбтива играют ионы электролита из раствора.

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

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

Как и в случае адсорбции на границе «газ — твердое тело», изотерму молекулярной адсорбции делят на три области (рис. 7.1). Область II (средние концентрации адсорбтива) описывают уравнением Фрейндлиха:

$$a = K \cdot C^{\frac{1}{n}}, \quad (7.7)$$

где  $a$  — удельная адсорбция, моль/кг;  $C$  — равновесная концентрация адсорбтива в растворе, моль/л.

Области I и III изотермы молекулярной адсорбции описывают уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}. \quad (7.8)$$

*Б. Ионная адсорбция.* Различают три вида ионной адсорбции:

1. *Эквивалентная адсорбция* — это когда из раствора на поверхность адсорбируются эквивалентные количества как катионов, так и

анионов адсорбтива. Она наблюдается при адсорбции слабых электролитов (например, из растворов карбоновых кислот). Эквивалентную адсорбцию приближенно можно рассматривать как молекулярную. Поэтому изотерму эквивалентной адсорбции описывают тоже с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

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

$$\frac{z_1 \sqrt{\Gamma_1}}{z_2 \sqrt{\Gamma_2}} = K \cdot \frac{z_1 \sqrt{C_1}}{z_2 \sqrt{C_2}}, \quad (7.9)$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  — удельные адсорбции 1-го и 2-го иона при их равновесной концентрации в растворе  $C_1$  и  $C_2$ ;  $Z_1$  и  $Z_2$  — заряды ионов;  $K$  — константа, зависящая от природы веществ в системе и от условий адсорбции (определяется опытным путем).

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

## Работа 7.1 «Изучение адсорбции на границе „твердое тело — жидкость“»

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

*Приборы и реактивы:*

- 1) колбы конические на 250 мл — 12 шт.;
- 2) колбы конические на 100 и 500 мл;
- 3) пипетка с делениями на 10 мл;
- 4) мерные цилиндры на 100 и 250 мл;
- 5) воронки стеклянные ( $\varnothing = 150$  мм) — 6 шт.;
- 6) весы (точность  $\pm 0,01$  г);
- 7) уголь активированный;
- 8) раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,4 н.);
- 9) раствор  $\text{NaOH}$  (0,1 н.);

10) раствор фенолфталеина в капельнице;

11) фильтровальная бумага.

*Выполнение работы.*

1. Пронумеровать первые шесть колб на 250 мл цифрами 1–6, а остальные шесть — цифрами 1–6.

2. Подготовить бюретку для титрования с 0,1 н. раствором NaOH.

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

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

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

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

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

– посредством аналогичного разбавления приготовить остальные растворы.

Растворы в колбах № 1–6 далее использовать для проведения адсорбции, а в колбах № 2–6 — для установления их точных начальных концентраций  $C_k^0$ .

6. В каждую колбу № 1–6 поместить по 2 г активированного угля и время от времени перемешивать содержимое колб в течение 30 минут. За время установления адсорбционного равновесия определить точные концентрации  $C_k^0$  растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в колбах № 2–6. Для титрования из колбы № 2 пипеткой отбирают 10 мл раствора, а из колб № 3–6 — по 20 мл. Каждый раствор титровать по 3 раза и взять среднее значение объема NaOH, пошедшего на титрование  $V_1$ .

7. Остаток растворов из колб № 2–6 вылить из колбы, сполоснуть дистиллированной водой.

8. В колбы № 1–6 вставить воронки с бумажным фильтром. Растворы с адсорбентом пропустить через фильтры, отбрасывая первые

3–5 мл фильтрата из каждой колбы (во избежание ошибок, возникающих за счет адсорбции кислоты на фильтре).

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

10. Вычислить:

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

$$C_k = \frac{C_{\text{щ}} \cdot V_2}{V_{\text{ф}}} \cdot 1000, \quad (7.10)$$

где  $C_k$  — концентрация кислоты в фильтрате (равновесная концентрация), ммоль/л;  $V_2$  — объем раствора NaOH, пошедшего на титрование пробы фильтрата, мл;  $V_{\text{ф}}$  — объем фильтрата, взятого на титрование, мл;

б) величины удельной адсорбции  $a$  по формуле

$$a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot V_0 \cdot C_{\text{щ}}}{V_k \cdot m}, \quad (7.11)$$

где  $a$  — удельная адсорбция — количество кислоты, поглощенное 1 г угля, ммоль/г;  $V_1$  — объем раствора NaOH, пошедшего на титрование раствора кислоты до адсорбции, мл;  $V_2$  — объем раствора NaOH, пошедшего на титрование раствора кислоты после адсорбции, мл;  $V_0$  — объем раствора кислоты, взятого для адсорбции углем (100 мл), мл;  $C_{\text{щ}}$  — концентрация раствора NaOH, ммоль/л;  $V_k$  — объем раствора кислоты, взятого на титрование, мл;  $m$  — масса навески угля (2 г), г.

Результаты занести в таблицу 7.1.

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

Таблица 7.1

**Результаты титрования растворов уксусной кислоты и значения удельной адсорбции в растворах**

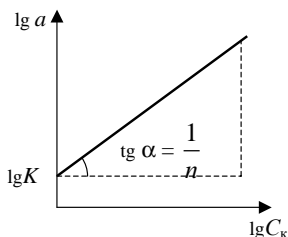
№ колбы	$V_k$ , мл	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	$C_k$ , ммоль/л	$a$ , ммоль/г

12. Подготовить данные для определения параметров уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Занести данные в таблицу 7.2.

**Результаты обработки данных по уравнениям Фрейндлиха  
и Ленгмюра**

$C_k$ , ммоль/л	$a$ , ммоль/г	$\lg C_k$	$\lg a$	$\frac{C_k}{a}$ , г/л

13. Найти константы уравнения Фрейндлиха. Для этого построить график зависимости  $\lg a = f(\lg C_k)$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\lg K$ , а тангенс угла наклона прямой — константе  $\frac{1}{n}$  (рис. 7.2).



**Рис. 7.2**

*Определение параметров уравнения Фрейндлиха графическим методом*

Вычислить величину константы  $K$ . Подставляя полученные значения констант в уравнение Фрейндлиха, вычислить расчетные значения удельной адсорбции  $a_{\text{расч.}}^{\Phi}$  для всех концентраций  $C_k$ . Полученные значения занести в таблицу 7.3.

14. Для нахождения констант уравнения Ленгмюра вычислить значения  $\frac{C}{a}$  и построить график зависимости  $\frac{C_k}{a} = f(C_k)$ . Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает величину  $\frac{1}{a_{\infty} \cdot K}$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $\frac{1}{\alpha_{\infty}}$  (рис. 7.3). Определить значения  $a_{\infty}$  и  $K$ , подставить их в уравнение Ленгмюра и вычислить расчетные значения удельной адсорбции  $a_{\text{расч.}}^{\text{Л}}$  для всех концентраций. Результаты занести в таблицу 7.3.

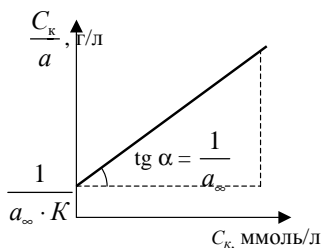


На одном и том же графике  $a = f(C_K)$  построить три изотермы адсорбции — экспериментальную, вычисленные по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Таблица 7.3

**Сравнение экспериментальных данных с вычисленными по уравнению Фрейндлиха и Ленгмюра**

№ колбы	$C_K$ ммоль/л	Найдено	Вычислено	
		$a$	$a^{\Phi}_{\text{расч.}}$	$a\Delta^{\text{Л}}_{\text{расч.}}$



**Рис. 7.3**

*Определение параметров уравнения Ленгмюра графическим методом*

15. По близости изотерм по Ленгмюру и Фрейндлиху к экспериментальной изотерме сделать вывод, какое из уравнений — Ленгмюра или Фрейндлиха — точнее отражает процесс адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.

## Вопросы для контроля

1. Адсорбция: основные понятия и особенности адсорбционных процессов.
2. Природа адсорбционных сил.
3. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.
4. Уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Графический метод определения констант этих уравнений.
5. Приготовление растворов методом двукратного разбавления.
6. Методика изучения адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. Определение равновесной концентрации уксусной кислоты.

7. Методика обработки результатов опытов. Выбор уравнения для описания изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.

**Литература:** 2, с. 15–23, 35–51; 3, с. 25–27, 267–280; 4, с. 341–366; 5, с. 60–74, 81–83; 6, с. 207–211, 222–232; 7, с. 74–83; 8, с. 157–163.

## ГЛАВА 8

### ЛИОФОБНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

Установлено, что частицы лиофобных зелей имеют *мицеллярное* строение. Исходя из строения мицеллы, объясняют их поведение в различных условиях, в том числе и в электрическом поле.

*Мицелла* в целом электронеутральная частица и состоит из:

а) *электронеutralного ядра*, представляющего собой микрокристалл или агрегат молекул нерастворимого в данной дисперсионной среде низкомолекулярного соединения (например,  $m\text{Fe}(\text{OH})_3$ , где  $m = 20 \dots 500$ );

б) *адсорбционного слоя*, в который входят с большим суммарным зарядом *потенциалопределяющие ионы* и с меньшим суммарным зарядом — *противоионы* (например,  $n\text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}^-$ , где  $n\text{FeO}^+$  — потенциалопределяющие ионы,  $(n-x)\text{Cl}^-$  — противоионы);

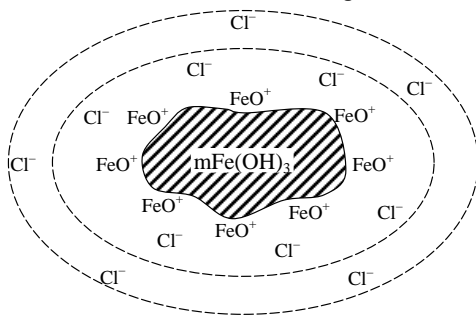


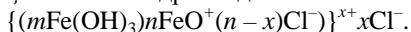
Рис. 8.1

*Схема строения мицеллы гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OOH})_3$*

в) *диффузного слоя*, включающего в себя такое дополнительное количество противоионов, которое необходимо для полной нейтрализации заряда гранулы (например,  $x\text{Cl}^-$ ).

Таким образом, вокруг ядра находится *двойной электрический слой*, один слой которого образован потенциалопределяющими ионами  $\text{FeO}^+$ , а другой — противоионами  $\text{Cl}^-$ . Одна часть противоионов  $\text{Cl}^-$  находится в адсорбционном слое, а другая часть — в диффузном слое (рис. 8.1). Наличие диффузного слоя мицеллы обусловлено тепловым движением молекул дисперсионной среды и самих противоионов.

Формула мицеллы золя гидроксида железа:



Та часть мицеллы, которая находится внутри фигурных скобок, называется *гранулой*. Гранула представляет собой компактную частицу, состоящую из ядра и ионов адсорбционного слоя. В различных условиях гранула ведет себя как единое целое, т. е. ионы адсорбционного слоя прочно прикреплены к ядру. По этой причине поведение коллоидных систем определяется величиной заряда гранулы — *электрокинетическим потенциалом* (другие названия *дзета-потенциал*, *ζ-потенциал*). Для устойчивых коллоидных систем  $|\zeta| > 25$  мВ.

Для коллоидных систем различают два вида устойчивости:

а) *агрегативная устойчивость* — способность частиц коллоидной системы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности дисперсной фазы;

б) *кинетическая устойчивость* — способность частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения.

Агрегативная устойчивость в основном обусловлена двумя факторами:

1) наличием у гранул одноименных зарядов — электростатический фактор;

2) наличием диффузного слоя вокруг гранул, который оказывает расклинивающее действие при их сближении — адсорбционно-солевой фактор.

При изменении условий коллоидная система сначала теряет агрегативную устойчивость — происходит слипание и укрупнение частиц дисперсной фазы, затем — кинетическую устойчивость (частицы выпадают в осадок или всплывают на поверхность). Подобное изменение состояния коллоидной системы, приводящее к слипанию и укрупнению частиц дисперсной фазы, называется *коагуляцией*.

Коагуляцию можно вызвать путем добавления электролитов в коллоидную систему. По характеру взаимодействия ионов добавленного электролита на мицеллу золя различают *концентрационную* и *нейтрализационную коагуляцию*.

*Нейтрализационная коагуляция* происходит, если ионы добавленного электролита вступают в ионообменное взаимодействие с гранулой мицеллы. Влияние знака и величины заряда коагулирующего иона определяется *правилом Шульце — Гарди*: коагулирующим действием обладает лишь тот ион, который имеет заряд, противо-

положенный заряду гранулы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд иона.

Коагулирующий ион, имея более высокую величину заряда и более высокую адсорбируемость, проникает в гранулу, что приводит к нейтрализации ее заряда —  $\zeta$ -потенциал уменьшается. По этой причине часть противоионов покидают диффузный слой — происходит сжатие диффузного слоя. Таким образом, уменьшается действие обоих факторов агрегативной устойчивости, что вызывает коагуляцию золя.

*Концентрационная коагуляция* происходит, если ионы электролита не вступают в ионообменное взаимодействие с гранулой мицеллы. Обычно это происходит при добавлении электролитов, содержащих одновалентные ионы. Ионы добавленного электролита снижают активность молекул дисперсионной среды. Поэтому часть ионов диффузного слоя мицеллы переходит в адсорбционный слой, что приводит к снижению  $\zeta$ -потенциала и сжатию диффузного слоя. Следует отметить, что порог коагуляции обычно при концентрационной коагуляции намного выше, чем при нейтрализационной коагуляции. *Порог коагуляции* (моль/л) — это минимальное количество электролита, которое вызывает явную коагуляцию (помутнение) 1 л золя.

## **Работа 8.1 «Получение и коагуляция лиофобных коллоидных систем»**

*Цель работы:* получить коллоидные системы различными способами и изучить закономерности их коагуляции при действии электролитов.

### **Работа 8.1.1 «Получение золя берлинской лазури обменной реакцией»**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пипетки на 10 мл — 2 шт.;
- 2) пробирка;
- 3) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0,5%).

*Выполнение работы.*

В пробирку с 6 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавить 1 мл 0,5%-ного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Написать формулу мицеллы образовавшегося золя, считая, что стабилизирующим электролитом является  $\text{FeCl}_3$ .

### **Работа 8.1.2 «Получение золя берлинской лазури методом пептизации»**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пипетки на 10 мл — 2 шт.;
- 2) воронка ( $\varnothing = 150$  мм);
- 3) фильтровальная бумага;
- 4) пробирки — 2 шт.;
- 5) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (насыщ.), щавелевой кислоты (0,1 н.).

*Выполнение работы.*

1. В пробирку к 6 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавить 1 мл насыщенного раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

2. Отфильтровать выпавший темно-синий осадок берлинской лазури, промыть его, добавляя к осадку на фильтре дистиллированной воды.

3. Воронку с фильтром и осадком переставить в чистую пробирку и прилить 0,1 н. раствор щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

4. Написать формулу мицеллы полученного золя, считая, что потенциалоопределяющими ионами являются  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , а противоионами — ионы  $\text{H}^+$ .

### **Работа 8.1.3 «Получение гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом гидролиза»**

*Приборы и реактивы:*

- 1) спиртовка;
- 2) пробирка;
- 3) держатель для пробирки;
- 4) пипетки на 1 и на 10 мл;
- 5) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2 н.).

*Выполнение работы.*

В пробирку налить 1 мл 2%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  и 10 мл дистиллированной воды. Раствор нагреть до кипения и появления красной окраски. Убедиться в том, что действительно получена коллоидная система, можно следующим образом. К 1/3 полученного золя прибавить 1 мл 2 н. раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Золь на глазах мутнеет, образуются хлопья и выпадает осадок. Написать формулу мицеллы гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , в которой стабилизирующими ионами являются  $\text{FeO}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

### **Работа 8.1.4 «Получение гидрозоля серебра методом восстановления»**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пробирка;

- 2) капельница;
- 3) бюретка;
- 4) спиртовка;
- 5) держатель пробирки;
- 6) растворы:  $\text{AgNO}_3$  (0,001 н.), таннина (1%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1%).

*Выполнение работы.*

1. К 10 мл 0,001 н. раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавить 5–7 капель раствора таннина, являющегося восстановителем.

2. Подогреть полученный раствор до начала кипения, прибавить к нему при перемешивании 1%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до тех пор, пока получаемая гидрозоль металлического серебра не приобретет желтовато-красную окраску.

3. Написать формулу мицеллы полученного золя, считая, что потенциалопределяющими ионами являются  $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ , а противоионами — ионы  $\text{Na}^+$ .

#### **Работа 8.1.5 «Получение гидрозоля канифоли методом понижения растворимости (метод замены растворителя)»**

*Приборы и реактивы:*

- 1) пипетки на 1 и на 10 мл;
- 2) пробирка;
- 3) источник света;
- 4) раствор канифоли в этаноле (2%).

*Выполнение работы.*

В пробирку с 10 мл дистиллированной воды при перемешивании влить 0,5 мл 2%-ного спиртового раствора канифоли. В полученном смешанном растворителе «спирт — вода» резко понижается растворимость смоляных кислот, из которых состоит канифоль. Появляется коллоидный раствор белого цвета, который в проходящем свете кажется красноватым, а при освещении сбоку — голубоватым (*опалесценция*).

#### **Работа 8.1.6 «Проверка правила Шульце — Гарди»**

*Приборы и реактивы:*

- 1) бюретки — 8 шт.;
- 2) пробирки — 12 шт.;
- 3) штатив для пробирок;
- 4) растворы  $\text{KCl}$  (0,02 М);  $\text{KCl}$  (3 М);  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,02 М);  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (0,02 М);  $\text{BaCl}_2$  (0,02 М);  $\text{FeCl}_3$  (0,02 М).

*Выполнение работы.*

В шесть пробирок из бюретки влить по 5 мл золя гидроксида железа, а в шесть других — по 5 мл золя берлинской лазури. В пробирки с

золе гидроксида железа прилить по 1 мл растворов электролитов, а в пробирки с золе берлинской лазури — по 2 мл.

Через 10–15 минут после приливания электролита отметить наблюдаемые эффекты в таблице 8.1 символами: «пр» — прозрачный раствор, «коаг» — коагуляция, т. е. помутнение раствора или образование хлопьев, «седим» — *седиментация* (выпадение осадка).

Таблица 8.1

**Влияние электролитов на золь гидроксида железа и берлинской лазури**

Электролит	Концентрация электролита, моль/л	Золь гидроксида железа «+»	Золь берлинской лазури «-»
KCl	0,02		
KCl	3,00		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02		
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,02		
BaCl <sub>2</sub>	0,02		
FeCl <sub>3</sub>	0,02		

Проверить соответствие полученных результатов, предсказанным по правилу Шульце — Гарди эффектам, учитывая, что гранулы золя гидроксида железа заряжены положительно, а берлинской лазури — отрицательно.

### Работа 8.1.7 «Определение порогов коагуляции электролитов»

*Приборы и реактивы:*

- 1) бюретки — 4 шт.;
- 2) золь Fe(OH)<sub>3</sub>;
- 3) растворы: KCl (3 н.); K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02 н.); K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (0,001 н.).

*Выполнение работы.*

Налить из бюретки в три пробирки по 5 мл золя гидроксида железа. В первую пробирку медленно по каплям прилить 0,001 н. раствор K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] при тщательном перемешивании. Раствор электролита прибавлять до помутнения золя во всем объеме. Отметить минимальный объем электролита, вызывающий помутнение золя.

Титровать содержимое второй пробирки 0,02 н. раствором K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а третьей пробирки — 3 н. раствором KCl.

Величину порога коагуляции вычислить по формуле

$$C = \frac{C_M \cdot V_2}{V + V_2}, \quad (8.1)$$



где  $C$  — порог коагуляции электролита, моль/л;  $C_M$  — молярная концентрация раствора электролита, моль/л;  $V$  — объем золя, мл;  $V_3$  — объем добавленного раствора электролита, мл.

Представить соотношение порогов коагуляции электролитов в следующем виде:

$$\frac{C_{\text{KCl}}}{C_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}} : \frac{C_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}} : \frac{C_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}{C_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}}, \quad (8.2)$$

которое наглядно показывает снижение коагулирующей способности электролита с уменьшением заряда коагулирующего иона.

## Вопросы для контроля

1. Дисперсные системы и их классификация:
  - а) по степени дисперсности;
  - б) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды;
  - в) по взаимодействию дисперсной фазы с дисперсионной средой;
  - г) по взаимодействию частиц дисперсной фазы.
2. Методы получения лиофобных золей.
3. Мицеллярная теория строения частиц лиофобных золей.
4. Механизм нейтрализационной коагуляции лиофобных золей.
5. Механизм концентрационной коагуляции лиофобных золей.
6. Методики получения коллоидных систем пептизацией, обменной реакцией и гидролиза.
7. Методики получения лиофобных золей методами восстановления и замены растворителя.
8. Методика проверки правила Шульце — Гарди.
9. Методика определения порога коагуляции электролита.

**Литература:** 2, с. 6–10, 80–84, 104–142; 3, с. 292–299, 310–318, 324–330, 332–338; 4, с. 275–309, 317–322, 324, 325, 367–378; 5, с. 143–166; 6, с. 235–244, 251–258, 269–282; 7, с. 84–91, 100–101, 107–115; 8, с. 182–193, 238–245.

## Работа 8.2 «Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов»

*Цель работы:* синтез гидрозоля гидроксида железа конденсационным методом; определение порога электролитной коагуляции золя; определение защитного числа желатина.

*Приборы и реактивы:*

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-3;
- 2) электрическая плитка;
- 3) стакан на 500 мл;
- 4) колбы на 50 мл — 10 шт.;
- 5) бюретки на 25 мл — 3 шт.;
- 6) пипетки на 10 и 5 мл;
- 7) мерные цилиндры на 25 и 500 мл;
- 8) растворы:  $\text{FeCl}_3$  (2%);  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,005 М); желатина (0,01%).

*Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3.*

1. Включить штепсель прибора в розетку (220 В), включить тумблер «СЕТЬ» (с правого торца), нажать на клавишу «ПУСК» (на табло высвечивается символ «Г») и прогреть 30 минут.

**Внимание!** Крышка кюветного отделения все время должна находиться в открытом состоянии. Крышка закрывается только на время измерения. В закрытом состоянии бортик крышки нажимает на рычаг шторки и открывается доступ света через окошко на фотоэлемент.

2. Выбрать нужную длину волны, вращая ручку, расположенную на левой стороне передней панели. Значение длины волны излучения высвечивается на верхнем цифровом табло. **Подойти к нужной длине волны со стороны более коротких волн.**

3. Заполнить одну кювету анализируемым раствором, другую — дистиллированной водой. Кювету необходимо предварительно ополоснуть исследуемым раствором и заполнить выше метки. Тщательно протереть с внешней стороны те грани кюветы, через которые проходит световой поток. Установить кювету с дистиллированной водой в дальнее гнездо, а с раствором — в ближнее. Поставить рукоятку перемещения кювет в левое крайнее положение. При этом на пути луча света устанавливается кювета с водой.

4. Закрыть крышку кюветного отделения, нажать клавишу «Г». На нижнем табло появляется символ «Г».

5. Нажать клавишу «Е» (оптическая плотность). Слева от мигающей запятой высвечивается символ «Е», а справа от мигающей запятой — «0,000±0,002», означающий, что начальный отсчет оптической плотности установился правильно. Если отсчет установился с большим отклонением (например, «0,000±0,005»), нажать на клавиши «Г» и «Е» повторно, соблюдая паузу 3–5 секунд.

6. Открыть крышку кюветного отделения и нажать на клавишу «НУЛЬ», затем закрыть крышку и нажать на клавишу «Е». На нижнем табло высвечиваются символ «Е» и справа от мигающей запятой —

цифры «0,000». При этом шкала показаний прибора настроена таким образом, что оптическая плотность кюветы с растворителем считается равной нулю.

7. Не открывая крышку кюветного отделения, установить рукоятку перемещения кювет в крайнее правое положение. При этом в световой пучок вводится кювета с раствором. На световом табло справа от мигающей запятой появляется цифра, соответствующая оптической плотности исследуемого раствора. Записать это значение как оптическую плотность данного раствора.

8. Перевести рукоятку перемещения кювет в крайнее левое положение, открыть крышку кюветного отделения, осторожно вынуть из держателя кювету с раствором и вылить ее содержимое обратно в колбу. Сполоснуть кювету несколько раз водопроводной водой, затем — дистиллированной водой и в конце — следующим анализируемым раствором.

9. Для измерения оптической плотности нового раствора повторить п. 4–7.

10. После окончания работы вымыть кюветы, выключить тумблер «СЕТЬ», вынуть штепсель из розетки, протереть насухо ячейки держателей кювет.

#### *Порядок работы на фотозлектроколориметре КФК-3-01.*

1. Подсоединить прибор к сети 220 В, закрыть крышку кюветного отделения и включить тумблер «СЕТЬ».

2. С интервалом 20–30 с два раза нажать на клавишу «D». После звукового сигнала и появления надписи «ГОТОВ К РАБОТЕ. ВВЕДИТЕ РЕЖИМ» фотозлектроколориметр готов к работе.

3. Вращая ручку, расположенную слева от кюветного отделения, установите соответствующую длину волны.

4. С помощью клавиши «D» выбрать режим измерения оптической плотности «А — ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ».

5. Открыть крышку кюветного отделения. Во внутреннюю кювету налить дистиллированную воду выше уровня метки, имеющейся на кювете. Во вторую кювету поместить исследуемый раствор тоже выше уровня метки.

6. Закрыть крышку и нажать на клавишу «#». На верхней строке нижнего индикатора появляется надпись «ГРАДУИРОВКА» и через 3–5 с она заменяется на «ИЗМЕРЕНИЕ». На нижней строке появляется надпись «А = 0,000». Если показатель погрешности будет больше 0,002, повторно нажать на клавишу «#».

7. Ручку перемещения кювет установить вправо до упора. При этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором и

на нижней строке нижнего индикатора появляется значение оптической плотности исследуемого раствора.

### Работа 8.2.1 «Получение гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ »

В стакан налить 350 мл дистиллированной воды, довести ее до кипения и добавить при постепенном перемешивании с помощью мерного цилиндра 14 мл раствора  $\text{FeCl}_3$ . Кипятить 3–5 минут и охладить под струей водопроводной воды до комнатной температуры. При охлаждении следить за тем, чтобы водопроводная вода не попала в золь.

### Работа 8.2.2 «Определение порога коагуляции $\text{K}_2\text{SO}_4$ по отношению к золю гидроксида железа»

1. Включить фотоэлектроколориметр, поставить длину волны излучения 620 нм и прогреть прибор до начала измерения.

2. Отмерить в 10 колб с помощью пипетки по 10 мл золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и соответствующие объемы дистиллированной воды. Вода добавляется для того, чтобы объемы растворов во всех колбах были одинаковы (по 20 мл). Измерить оптическую плотность раствора из колбы № 1.

Таблица 8.2

Добавляемые в золь объемы воды и раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем воды, мл	10,0	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0
Объем электролита, мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0

3. Раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$  сразу во все колбы добавлять нельзя! Поэтому сначала в колбу № 2 из бюретки прибавить 1 мл раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , перемешать и через 3 минуты измерить оптическую плотность раствора. Затем таким же образом последовательно измерить оптические плотности остальных растворов ровно через 3 минуты после добавления раствора электролита. Результаты измерения занести в таблицу 8.3.

Таблица 8.3

Результаты исследования коагуляции золя гидроксида железа электролитом

Объем электролита V, мл	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Оптическая плотность, D										

4. Построить график зависимости оптической плотности от объема добавленного электролита  $D = f(V)$ . Найти пороговый объем электролита  $V_K$ , при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения (рис. 8.2). Вычислить порог коагуляции  $K_2SO_4$  по отношению к гидрозолю  $Fe(OH)_3$  по формуле

$$C_K = \frac{C_M \cdot V_K}{V_{\text{золь}}}, \quad (8.3)$$

где  $C_K$  — порог коагуляции, моль/л;  $C_M$  — концентрация электролита, моль/л;  $V_K$  — пороговый объем электролита, мл;  $V_{\text{золь}}$  — объем золя, мл.

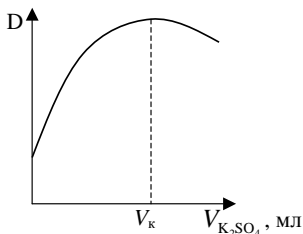


Рис. 8.2

*Определение порогового объема электролита  $V_K$*

### Работа 8.2.3 «Определение защитного числа желатина»

1. Заполнить таблицу 8.4. При этом необходимо иметь в виду, что во все колбы раствор электролита добавляется в одинаковом объеме, равном  $V_K$ , который был определен в предыдущей работе 8.2.2. Объем воды вычисляется из расчета, что общий объем раствора в каждой колбе должен быть по 20 мл. Поэтому расчетная формула имеет следующий вид:

$$V_{\text{вода}} = 20 - (V_{\text{золь}} + V_K + V_{\text{жел}}), \quad (8.4)$$

где  $V_{\text{жел}}$  — объем раствора желатина;  $V_K$  — пороговый объем раствора электролита;  $V_{\text{золь}}$  — объем золя.

Таблица 8.4

Добавляемые в золь объемы компонентов

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем золя, мл	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объем воды, мл										
Объем желатина, мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объем раствора электролита, мл										

2. В 10 колб поместить по 10 мл золя. Затем с помощью пипетки внести во все колбы необходимые объемы воды и желатина. Раствор  $K_2SO_4$  начинать добавлять из бюретки только через 10 минут после внесения раствора желатина. За это время вокруг коллоидной частицы образуется защитный слой из молекул желатина. *В этом опыте тоже нельзя сразу добавлять растворы электролита во все колбы!* Оптические плотности растворов, измеренные через 3 минуты после добавления электролита, внести в таблицу 8.5.

Таблица 8.5

Экспериментальные данные для определения защитного числа желатина

Объем раствора желатина, мл	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Оптическая плотность, $D$										

3. По данным таблицы 8.5 построить график зависимости оптической плотности растворов от добавленного объема раствора желатина  $D = f(V_{\text{жел}})$ . По графику найти минимальный защитный объем раствора желатина  $V_{\text{защ}}$ , необходимый для предотвращения коагуляции золя (рис. 8.3).

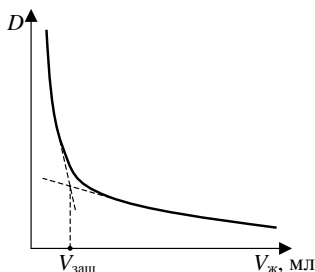


Рис. 8.3

Определение защитного объема раствора желатина, необходимого для предотвращения коагуляции  $V_{\text{защ}}$

Вычислить железное число желатина  $S$  по формуле

$$S = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{защ}}}{V_{\text{золь}}}, \quad (8.5)$$

где  $S$  — железное число желатина, г/л золя;  $C_{\text{ст}}$  — концентрация раствора желатина, г/л;  $V_{\text{защ}}$  — объем раствора желатина, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл;  $V_{\text{золь}}$  — объем золя, мл.

Сравнить полученное значение с литературными данными (табл. П.6).

## Вопросы для контроля

1. Общая характеристика лиофобных коллоидных систем.
2. Методы получения коллоидных систем.
3. Мицеллярная теория строения коллоидных систем.
4. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных систем.
5. Концентрационная и нейтрализационная коагуляция коллоидных систем электролитами. Правило Шульце — Гарди.
6. Коллоидная защита лиофобных зольей. Золотое число.
7. Методика получения гидрозоля гидроксида железа.
8. Методика определения порога коагуляции электролитов.
9. Методика определения защитного числа желатина по отношению к гидрозолью гидроксида железа.

**Литература:** 2, с. 129–146; 3, с. 292–299, 316–319, 324–341; 4, с. 282–288, 317–322, 324–326, 367–375, 385–388; 5, с. 143–168; 6, с. 239–244, 251–253, 269–286; 7, с. 84–89, 100–101, 107–115; 8, с. 238–248.

## ГЛАВА 9

# ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

*Электрофорез* относится к так называемым *электрокинетическим явлениям*, наблюдаемым в дисперсных системах.

*Электрокинетические явления* — это эффекты, связанные относительным движением двух фаз под действием электрического поля, а также возникновением разности потенциалов при вынужденном относительном движении двух фаз, на границе между которыми существует двойной электрический слой. Такими фазами в коллоидной системе являются дисперсная фаза и дисперсионная среда. К электрокинетическим явлениям относятся *электрофорез*, *электроосмос*, *возникновение потенциала течения (эффект Квинке)* и *потенциала седиментации (эффект Дорна)*.

*Электрофорез* — это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду, причем гранула мицеллы движется к одному из электродов, а ионы диффузного слоя — к другому.

На скорость движения коллоидной частицы влияет величина  $\zeta$ -потенциала, напряженность электрического поля, вязкость и диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды. Зная скорость движения частиц и значения остальных параметров, можно вычислить величину  $\zeta$ -потенциала по формуле

$$\zeta = \frac{4\pi\eta ul}{\varepsilon E} \cdot 300^2, \quad (9.1)$$

где  $\zeta$  — электрокинетический потенциал, В;  $\eta$  — динамическая вязкость растворителя, Пз (пуаз);  $u$  — скорость движения частиц, см/с;  $l$  — расстояние между электродами, см;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;  $E$  — приложенная к электродам разность потенциалов, В;  $300^2$  — коэффициент перевода электростатической единицы в вольты.

### Работа 9.1 «Определение знака заряда частиц методом капилляризации»

*Цель работы:* научиться определять знак заряда гранулы в окращенных золях простым методом капилляризации.

*Приборы и реактивы:*

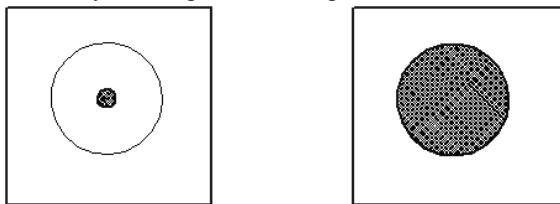
- 1) пипетки на 1 мл — 2 шт.;
- 2) фильтровальная бумага;



- 3) золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- 4) золь берлинской лазури.

*Выполнение работы.*

На листочек фильтровальной бумаги нанести одну каплю золя берлинской лазури. На другой участок этой же бумаги нанести одну каплю гидрозоля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . По характеру пятна определить знак заряда гранул коллоидов. Если гранулы заряжены положительно, то золь дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно. Отрицательно заряженные золи дают равномерно до краев окрашенное пятно (рис. 9.1). Это объясняется тем, что при попадании воды волокна фильтровальной бумаги заряжаются отрицательно.



**Рис. 9.1**

*Определение знака заряда гранулы:*

*а — заряд положительный; б — заряд отрицательный.*

## **Работа 9.2 «Определение электрокинетического потенциала золя гидроксида железа методом электрофореза»**

*Цель работы:* научиться определять знак заряда гранул коллоидных систем и измерять величину  $\zeta$ -потенциала частиц лиофобного золя методом электрофореза.

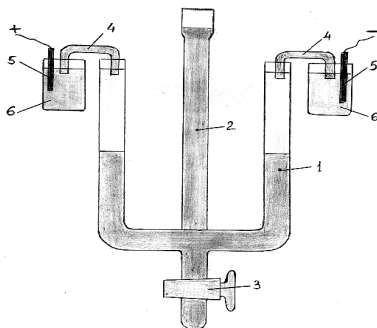
*Приборы и реактивы:*

- 1) прибор для электрофореза;
- 2) источник постоянного тока ( $U = 0\text{--}200\text{ В}$ ,  $I = 0\text{--}20\text{ мА}$ );
- 3) электролитические ключи, заполненные студнем из агар-агара, приготовленного в растворе  $\text{KCl}$  — 2 шт.;
- 4) одножильные электрические провода ( $l \approx 1\text{ м}$ ) с изоляцией и с медными электродами — 2 шт.;
- 5) стаканы на 50 мл — 2 шт.;
- 6) пипетка на 10 мл;
- 7) золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;
- 8) контактная жидкость — раствор  $\text{HCl}$  ( $\chi_{\text{HCl}} = \chi_{\text{золь}}$ );

- 9) раствор  $\text{CuSO}_4$  (1 М);
- 10) штатив;
- 11) подставки под стаканы — 2 шт.;
- 12) карандаш по стеклу;
- 13) линейка, катушка с ниткой.

*Выполнение работы.*

1. Прибор для электрофореза (рис. 9.2) сполоснуть дистиллированной водой, открыть кран и через трубку с воронкой налить золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  до появления его в U-образной трубке. Кран закрыть.



**Рис. 9.2**

*Прибор для электрофореза:*

1 — U-образная трубка; 2 — трубка с воронкой; 3 — кран; 4 — агар-агаровые ключи; 5 — медные электроды; 6 — стаканы с раствором  $\text{CuSO}_4$ .

2. Сполоснуть U-образную трубку дистиллированной водой и небольшим количеством контактной жидкости. При этом следить за тем, чтобы под краном в объеме золя не появлялись пузырьки воздуха.

3. В U-образную трубку налить контактную жидкость на высоту примерно 5 см, а в трубку с воронкой добавить золь гидроксида железа так, чтобы его уровень был выше уровня контактной жидкости на 2–3 см.

Концентрация  $\text{HCl}$  в контактной жидкости заранее подбирается лаборантом таким образом, чтобы удельные электропроводности ее и золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имели одинаковые значения. В противном случае из-за диффузии ионов электролитов четкая граница между контактной жидкостью и золем не получается.

4. Установить трубку на штатив. С помощью подставок установить стаканы, заполненные раствором  $\text{CuSO}_4$ . Вынуть агар-агаровые ключи из раствора  $\text{KCl}$ , промыть под струей водопроводной воды,

сполоснуть дистиллированной водой, просушить фильтровальной бумагой и с их помощью соединить концы U-образной трубки со стаканами.

5. Медленно открыть кран прибора и впустить золь в U-образную трубку со скоростью примерно 5–7 мм/мин. По мере выравнивания уровней жидкостей постепенно с помощью пипетки добавлять золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в трубку с воронкой, обеспечивая постоянный подпор столбика золя (2–3 см). Граница между золем и контактной жидкостью должна оставаться все время возможно более четкой.

6. Когда контактная жидкость дойдет до агар-агаровых ключей и концы их погрузятся на 0,5–1 см в жидкость, кран прибора закрыть и отметить положения границ раздела между золем и контактной жидкостью в обоих коленях U-образной трубки с помощью карандаша по стеклу с точностью  $\pm 1$  мм. Обратить внимание на то, чтобы на концах агар-агаровых ключей не оставались пузырьки воздуха.

7. Концы проводов с медными электродами опустить в стаканы с  $\text{CuSO}_4$ , а другие концы подсоединить к клеммам источника постоянного тока. Включить выпрямитель в сеть и подать к электродам напряжение 120 В. Одновременно включить секундомер.

Электрофорез протекает с достаточно хорошей скоростью при напряженности электрического поля 3–4 В/см.

**Внимание!** Включение выпрямителя в сеть осуществлять только в присутствии преподавателя. Во время проведения опыта к электродам и к растворам  $\text{CuSO}_4$  руками не прикасаться.

8. Через 30 минут выключить выпрямитель и одновременно остановить секундомер. Отсоединить выпрямитель от сети. С целью определения знака заряда частиц отметить направление перемещения границ золя.

9. С помощью линейки измерить перемещение границы между золем и контактной жидкостью на обоих коленях U-образной трубки  $\Delta h_1$  и  $\Delta h_2$ . Для определения напряженности электрического поля измерить с помощью нитки и линейки расстояние  $l$  между концами агар-агаровых ключей вдоль U-образной трубки.

*Вычисления.*

1. Определить путь, пройденный частицей при электрофорезе только под действием электрических сил, по формуле

$$s = \frac{\Delta h_1 + \Delta h_2}{2}. \quad (9.2)$$

2. Вычислить величину  $\zeta$ -потенциала по формуле

$$\zeta = \frac{4\pi\eta s l (300)^2}{\epsilon \tau E}, \quad (9.3)$$

где  $\pi = 3,14$ ;  $\eta = 0,01$  — вязкость среды, Па·с;  $s$  — путь, пройденный частицей, см;  $l$  — расстояние между концами агар-агаровых ключей вдоль U-образной трубки, см;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость воды ( $\epsilon = 81$ );  $\tau$  — время перемещения частиц золя, с;  $E$  — напряжение, подведенное к электродам, В.

## Вопросы для контроля

1. Строение мицеллы лиофобного золя.
2. Строение двойного электрического слоя (ДЭС) в мицелле по теории Штерна. График изменения потенциала в ДЭС. Электрокинетический потенциал.
3. Электрофорез. Эффект Квинке (возникновение потенциала течения).
4. Электроосмос. Эффект Дорна (возникновение потенциала седиментации).
5. Определение знака заряда коллоидной частицы методом капиллярization.
6. Последовательность подготовки прибора для электрофореза.
7. Методика проведения опыта и обработки результатов. Определение знака заряда частиц и оценка устойчивости коллоидной системы.

**Литература:** 2, с. 101–115; 3, с. 316–323; 4, с. 313–322; 5, с. 106–120; 6, с. 264–272; 7, с. 100–106; 8, с. 82–88; 8, с. 221–223, 238–244.

# ГЛАВА 10

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

*Лиофильные коллоиды* (растворы высокомолекулярных соединений) характеризуются интенсивным взаимодействием молекул дисперсионной среды с макромолекулами дисперсной фазы. Поэтому процесс растворения высокомолекулярного соединения (ВМС) происходит в две стадии.

На первой стадии происходит набухание образца ВМС. Происходит сольватация макромолекул и при этом выделяется теплота  $\Delta H < 0$ . Так как не происходит существенное изменение энтропии ( $\Delta S \cong 0$ ), то движущей силой процесса набухания является *энтальпийный фактор* ( $\Delta H \cong \Delta G < 0$ ).

На второй стадии происходит растворение набухшего образца ВМС. Выделение теплоты прекращается ( $\Delta H \cong 0$ ), но происходит возрастание энтропии системы ( $\Delta S > 0$ ). Поэтому движущей силой второй стадии образования лиофильного золя является *энтропийный фактор* ( $-\Delta TS \cong \Delta G < 0$ ).

В целом происходит снижение свободной энергии системы, и процесс образования лиофильного золя протекает *самопроизвольно*. Поэтому лиофильные золи являются *термодинамически устойчивыми системами*.

*Полиэлектролиты* — это высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные функциональные группы, способные в растворе диссоциировать на ионы. Они бывают трех типов:

- 1) содержащие кислотные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;
- 2) содержащие основные группы, например,  $-\text{NH}_2$ ;
- 3) полиамфолиты, которые одновременно содержат как кислотные, так и основные группы; сюда относятся белки, содержащие функциональные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{NH}_2$ .

Различают четыре уровня организации структуры белков.

*Первичная структура* представляет собой полипептидную цепь, в которой остатки аминокислот расположены в определенной последовательности согласно генетической информации. В зависимости от этой информации возможны следующие виды белковых молекул:

а)  $n_{\text{COOH}} > n_{\text{NH}_2}$ ;

б)  $n_{\text{COOH}} \cong n_{\text{NH}_2}$ ;

в)  $n_{\text{COOH}} < n_{\text{NH}_2}$ , где  $n$  — число функциональных групп.

*Вторичная структура* возникает в результате образования спиралевидной конформации макромолекулы белка.

*Третичная структура* — это глобула или фибрилла, образованная из спиралевидной макромолекулы.

*Четвертичная структура* — это способ укладки в пространстве отдельных полипептидных цепей, обладающих одинаковой (или разной) первичной, вторичной или третичной структурой, и формирование единого в структурном и функциональном отношениях макромолекулярного образования (глобулы).

В достаточно кислых растворах группы  $-\text{COOH}$  находятся в неионизированном состоянии, в то время как аминогруппы представлены в виде  $-\text{NH}_3^+$ . Поэтому в сильнокислых растворах макромолекула белка имеет определенный суммарный положительный заряд. Положительно заряженные участки макромолекулы отталкиваются друг от друга, и молекула белка принимает форму развернутого клубка.

В щелочных растворах, наоборот, ионизированы карбоксильные группы —  $\text{COO}^-$ , а аминогруппы нейтральны  $-\text{NH}_2$ . Поэтому макромолекула в целом несет определенный отрицательный заряд. Отрицательно заряженные участки молекулы отталкиваются друг от друга и разворачивают молекулярный клубок.

При переходе от кислых растворов к щелочным (или наоборот) существует определенное значение  $\text{pH}$ , при достижении которого заряд молекулы белка становится нейтральным.

*Изоэлектрическое состояние* — это состояние молекулы белка, при котором суммарный заряд его функциональных групп равен нулю. В изоэлектрическом состоянии спираль макромолекулы сворачивается в клубок. В растворах с  $\text{pH} > \text{ИЭТ}$  молекула белка заряжена отрицательно, а в растворах с  $\text{pH} < \text{ИЭТ}$  — положительно.

*Изоэлектрическая точка (ИЭТ)* — это значение  $\text{pH}$  раствора белка, при котором возникает изоэлектрическое состояние. В изоэлектрической точке свойства растворов белков резко меняются — имеют наименьшую вязкость, максимум оптической плотности. В изоэлектрическом состоянии белки плохо растворимы и поэтому в растворах с  $\text{pH} = \text{ИЭТ}$  наблюдается максимальная скорость коагуляции — растворы быстро мутнеют и имеют максимум оптической плотности. ИЭТ различных белков имеют разные значения (табл. П.7). Значение ИЭТ белка зависит от соотношения количества кислотных и основных групп в его молекуле и от величин констант ионизации этих групп.

## Работа 10.1 «Определение изоэлектрической точки желатина вискозиметрическим методом»

*Цель работы:* определить изоэлектрическую точку желатина вискозиметрическим методом.

*Приборы и реактивы:*

- 1) вискозиметр ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,73 мм);
- 2) резиновая трубка с грушей;
- 3) штативы — 4 шт.;
- 4) секундомер;
- 5) колбы на 50 мл — 9 шт.;
- 6) пипетка на 10 мл;
- 7) бюретки на 25 мл — 3 шт.;
- 8) стеклянная воронка с диаметром 3 см;
- 9) 1,4%-ный свежеприготовленный и отфильтрованный раствор желатина;
- 10) 0,05 М раствор  $\text{HCl}$ ;
- 11) 0,01 М раствор  $\text{KOH}$ .

*Выполнение работы.*

1. В пронумерованные колбы (1–9) с помощью бюреток внести следующие объемы растворов и дистиллированной воды:

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем $\text{HCl}$ , мл	10	4	1	0,5	—	—	—	—	—
Объем $\text{HCl}$ , мл	—	—	—	—	—	1	3	6	10
Объем воды, мл	—	6	9	9,5	10	9	7	4	—

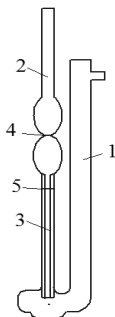
2. В каждую колбу с помощью пипетки добавить по 10 мл свежеприготовленного, отфильтрованного и охлажденного до комнатной температуры раствора желатина и оставить на 10 минут.

3. Залить в резервуар вискозиметра через воронку 20 мл дистиллированной воды, убрать воронку, закрыть пальцем верхнее отверстие правого колена и с помощью груши продавить воду через капилляр вверх выше верхней метки. Убрать палец с отверстия правого колена, включить секундомер при прохождении мениска воды через верхнюю метку и выключить его при прохождении мениска через нижнюю метку. Так измерить время истечения воды через капилляр вискозиметра. Измерения проводить с точностью до  $\pm 0,2$  с.

Определять время истечения воды несколько раз до тех пор, пока не получатся три значения, различающиеся между собой не более чем на 0,4 с.

4. По полученным результатам найти среднее арифметическое времени истечения воды  $\tau_{\text{воды}}$ , определить по таблице П.9 значение вязкости воды  $\eta_{\text{воды}}$  при данной температуре и вычислить *постоянную вискозиметра*  $k$  по формуле

$$k = \frac{\eta_{\text{воды}}}{\tau_{\text{воды}}} . \quad (10.1)$$



**Рис. 10.1**

*Вискозиметр ВПЖ-2:*

1 — правое колено; 2 — левое колено; 3 — капилляр; 4 — верхняя метка; 5 — нижняя метка.

5. Измерить только по одному разу время истечения  $\tau_x$  всех приготовленных растворов последовательно с 1-й по 9-ю колбу. После каждого измерения вискозиметр тщательно сполоснуть. При споласкивании необходимо проследить за тем, чтобы жидкость не попала в резиновую трубку.

6. Вычислить вязкость растворов желатина по формуле

$$\eta_x = k \cdot \tau_x . \quad (10.2)$$

Результаты занести в таблицу 10.1.

*Таблица 10.1*

**Результаты измерений вязкости растворов желатина**

Исследуемый раствор	№ колбы	рН раствора	Время истечения жидкости, с	Вязкость растворов, Па·с
Вода	—	—		
Раствор желатина	1	1,5		
	2	2,2		



Исследуемый раствор	№ кол-бы	pH раствора	Время истечения жидкости, с	Вязкость растворов, Па·с
Раствор желатина	3	4,0		
	4	4,7		
	5	5,5		
	6	6,1		
	7	7,1		
	8	7,8		
	9	10,0		

7. Построить график зависимости  $\eta_x = f(\text{pH})$ . Известно, что в изоэлектрической точке вязкость растворов полиэлектролитов имеет минимальное значение.

Поэтому по минимуму кривой полученной зависимости на оси абсцисс определить изоэлектрическую точку желатина (ИЭТ) — значение pH, при котором заряд молекулы белка становится равным нулю (рис. 10.2).

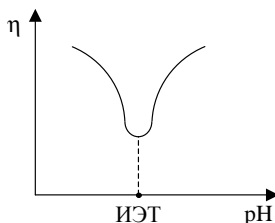


Рис. 10.2

*Определение изоэлектрической точки белка по зависимости вязкости от pH раствора*

## Работа 10.2 «Определение изоэлектрической точки желатина фотоэлектроколориметрическим методом»

*Цель работы:* определить изоэлектрическую точку желатина фотоэлектроколориметрическим методом.

*Приборы и реактивы:*

- 1) фотоэлектроколориметр КФК-3 или КФК-3-01;
- 2) кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм — 2 шт.;
- 3) растворы желатина с разным значением pH, приготовленные в предыдущей работе, — 9 шт.

*Порядок работы на фотозлектроколориметре КФК-3 и КФК-3-01*  
изложен в работе 8.2. Измерения провести при длине волны излучения 364 нм.

*Выполнение работы.*

1. Измерить оптические плотности растворов желатина в порядке убывания значения рН, т. е. измерения начинать с раствора в колбе № 9 и постепенно перейти к раствору в колбе № 1.

2. Вычислить показатели мутности растворов  $Z$  по формуле

$$Z = \frac{2,3 \cdot D}{l}, \quad (10.3)$$

где  $Z$  — показатель мутности,  $\text{см}^{-10}$ ;  $D$  — оптическая плотность;  $l$  — длина кюветы, см.

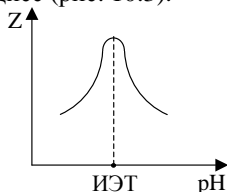
3. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу 10.2.

*Таблица 10.2*

**Зависимость показателя мутности растворов желатина от рН**

Номер колбы	рН раствора	Оптическая плотность, $D$	Показатель мутности, $Z$

4. Построить график зависимости  $Z = f(\text{pH})$  и по максимуму на кривой зависимости найти значение изоэлектрической точки (ИЭТ), находящейся на оси абсцисс (рис. 10.3).



**Рис. 10.3**

*Определение изоэлектрической точки белка из зависимости показателя мутности от рН*

5. Найти среднее значение ИЭТ желатина, определенное двумя методами, и сравнить с литературными данными (прил. П.7).

## Вопросы для контроля

1. Общая характеристика лиофильных коллоидов.
  2. Молекулярная теория строения частиц растворов ВМС.
  3. Нарушение устойчивости растворов ВМС: коацервация, высаживание и денатурация.
  4. Строение белковых молекул.
  5. Влияние pH на заряд и структуру молекулы белка. Изоэлектрическое состояние и изоэлектрическая точка.
  6. Методика приготовления растворов желатина с разными значениями pH.
  7. Методика определения ИЭТ по вязкости раствора.
  8. Методика определения ИЭТ по мутности раствора.
- Литература:** 2, с. 178–187; 3, с. 351–367; 4, с. 326–340; 5, с. 288–297; 6, с. 312–328; 7, с. 101–103; 8, с. 139–141, 154–158; 8, с. 224–233.

## ГЛАВА 11

# ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДЫ — РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Высокомолекулярными соединениями (ВМС)* называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10 000 а.е.м. до нескольких миллионов. Размеры молекул ВМС в вытянутом состоянии соизмеримы с размерами частиц в коллоидных и микрогетерогенных системах. Такие огромные молекулы часто называют макромолекулами.

*Классификация ВМС:*

1. По происхождению делятся на природные (натуральные) и синтетические.

Природные ВМС: белки животного или растительного происхождения, полисахариды (крахмал, целлюлоза), натуральный каучук.

Синтетические ВМС: ВМС, получаемые в результате химического синтеза. В качестве исходных веществ используют низкомолекулярные ненасыщенные или полифункциональные соединения — мономеры.

2. По химическому составу различают органические (белки, полисахариды, каучук, полиэтилен) и неорганические ВМС (пластическая сера, слюда, алюмосиликаты, графит, алмаз).

3. По структуре молекул различают линейные, пространственные и разветвленные полимеры.

Высокомолекулярные соединения не летучи, не способны перегоняться, при повышении температуры размягчаются постепенно и не имеют определенной температуры плавления.

При полимеризации или поликонденсации получают макромолекулы различных размеров. Одной из важнейших характеристик полимеров является молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение. Молекулярная масса макромолекул определяется выражением

$$M = m_0 \cdot P, \quad (11.1)$$

где  $m_0$  — молекулярная масса повторяющегося звена;  $P$  — степень полимеризации.

Поскольку полимеры представляют собой смеси макромолекул с различными молекулярными массами, то их характеризуют средними значениями молекулярных масс.

В зависимости от способа усреднения различают *среднечисловую, среднемассовую и среднегидродинамическую* молекулярную массу.

*Среднечисловая молекулярная масса* определяется отношением общей массы образца полимера к общему числу макромолекул:

$$\overline{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum_i N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_i N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i, \quad (11.2)$$

где  $N_1, N_2, \dots, N_i$  — число макромолекул с молекулярными массами соответственно  $M_1, M_2, \dots, M_i$ ;  $i$  — порядковый номер фракции;

$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$  — числовая доля фракции с молекулярной массой  $M_i$  в смеси.

Для определения среднечисловой молекулярной массы используют метод концевых групп и термодинамические методы — эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия.

*Среднемассовая молекулярная масса* учитывает массовую долю каждой фракции с молекулярной массой в смеси:

$$\begin{aligned} \overline{M}_w &= M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \\ &= \sum_i \omega_i M_i, \end{aligned} \quad (11.3)$$

где  $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$  — массовая доля молекул с молекулярной массой  $M_i$  в смеси.

Для определения среднемассовой молекулярной массы применяются методы светорассеяния и седиментационного равновесия.

$Z$  — *средняя молекулярная масса*  $\overline{M}_Z$  определяется следующим выражением:

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}. \quad (11.4)$$

$Z$  — средняя молекулярная масса определяется методом седиментационного равновесия.

Среднегидродинамические молекулярные массы определяют вискозиметрическим  $\overline{M}_\eta$ , седиментационным  $\overline{M}_s$  и диффузионным методами  $\overline{M}_D$ .

Среднегидродинамические молекулярные массы определяются соотношениями:

$$\overline{M}_\eta = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^a}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}, \quad \overline{M}_s = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{1-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/(1-b)}, \quad \overline{M}_D = \left( \frac{\sum_i N_i M_i^{-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/b}, \quad (11.5)$$

где  $a$  и  $b$  — константы для данной системы «полимер — растворитель» при определенной температуре.

Для полимеров, состоящих из различных макромолекул, средне-вязкостная молекулярная масса в зависимости от значений константы  $a$  в уравнении может принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{при } a = 1 \quad \overline{M} &= \overline{M}_\omega, \\ \text{при } a < 1 \quad \overline{M}_\omega &> \overline{M}_\eta > \overline{M}_n, \\ \text{при } 1 < a < 1,7 \quad \overline{M}_z &> \overline{M} > \overline{M}_\omega. \end{aligned}$$

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров  $\overline{M}_\omega = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$ , а для полидисперсных — неоднородных по молекулярной массе образцов —  $\overline{M}_\omega > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$ .

Вязкость растворов полимеров выше вязкости растворов низкомолекулярных соединений и коллоидных растворов тех же концентраций, она зависит от природы и температуры растворителя, от условий определения. Для растворов ВМС различают *относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость*.

*Относительная вязкость* ( $\eta_{\text{отн}}$ ) — это отношение вязкости раствора  $\eta$  к вязкости растворителя  $\eta_0$ :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (11.6)$$

*Удельная вязкость* ( $\eta_{\text{уд}}$ ) — относительное приращение вязкости растворителя при введении в него полимера:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (11.7)$$

*Приведенная вязкость*  $\eta_s$  — это удельная вязкость раствора полимера, отнесенная к его концентрации:

$$\eta_s = \eta_{уд}/C. \quad (11.8)$$

*Характеристическая вязкость*  $[\eta]$  — это приведенная вязкость бесконечно разбавленного раствора полимера ( $c \rightarrow 0$ ):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{уд}}{C} \right). \quad (11.9)$$

Характеристическая вязкость непосредственно зависит от молекулярной массы полимера ( $M$ ). Связь между  $[\eta]$  и  $M$  обычно выражается эмпирическим уравнением Марка — Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (11.10)$$

где  $K$  и  $\alpha$  — константы, характерные для исследуемого полимера в данном растворителе.

Теоретические расчеты показывают, что константа  $\alpha$  для растворов полимеров в «плохих» растворителях равна 0,5. В «хороших» растворителях  $\alpha$  повышается и может достигать 0,8. В таблице 11.1 приведены значения констант  $K$  и  $\alpha$  для некоторых полимеров.

Таблица 11.1

Константы  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка — Хаувинка

№ п/п	Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	Диапазон молекулярных масс, $\bar{M} \cdot 10^{-3}$
1	Полиизобутилен	Толуол	25	8,7	0,56	110–340
3	Поливиниловый спирт	Вода	25	5,95	0,67	11,6–195
4	Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80	10–5000
5	Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	1,59	0,82	11–130
6	Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,49	0,82	56–980
7	Желатин	Вода	25	4,8	0,63	Более 300

### Работа 11.1 «Определение молекулярной массы высокомолекулярного соединения вискозиметрическим методом»

*Цель работы:* изучить зависимость вязкости раствора от концентрации полимера; определить молекулярные массы полимеров.

*Приборы и реактивы:*

- 1) вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм;
- 2) секундомер;
- 3) колбы на 100 мл — 6 шт.;
- 4) растворы: желатина в воде (1 г/100 мл) — 150 мл; поливинилового спирта в воде (1 г/100 мл) — 150 мл;
- 5) мерные пипетки на 10 мл — 3 шт.;
- 6) груша резиновая.

*Выполнение работы.*

1. В четырех колбах готовят растворы полимера различной концентрации. Для этого с помощью пипеток отбирают соответствующие объемы воды и исходного раствора полимера (см. табл. 11.2), смешивают их в четырех пронумерованных колбах.

2. Отбирают пипеткой 15 мл дистиллированной воды и вносят в вискозиметр через правое колено 1 (рис. 10.1). Закрывают пальцем верхнее отверстие правого колена и с помощью груши продавливают воду через капилляр 3 вверх выше верхней метки 4. Убрать палец с отверстия правого колена, включить секундомер при прохождении мениска воды через верхнюю метку 4 и выключить его при прохождении мениска через нижнюю метку 5. Определить время истечения воды через капилляр вискозиметра  $\tau_0$ . Измеряют время истечения несколько раз, добиваясь, чтобы расхождения в параллельных измерениях составляли не более 0,4 с. Данные трех измерений вносят в таблицу 11.2 и находят среднее значение  $\tau_0$ . Выливают воду из вискозиметра и продувают его воздухом.

3. Отбирают пипеткой 10 мл раствора полимера из колбы № 1, помещают его в вискозиметр и споласкивают путем продавливания раствора выше верхней метки 4. Выливают раствор из вискозиметра и помещают в него 15 мл раствора из оставшейся жидкости в колбе № 1. Определяют время истечения раствора  $\tau$  3 раза. Находят среднее значение  $\tau$ .

4. Повторяют измерения таким же образом с растворами из № 2–4 в порядке возрастания в них концентрации полимера. В последнюю очередь измеряют время истечения исходного раствора. Значение его должно быть примерно  $\tau_{\text{исх}} \approx 1,5 \cdot \tau_0$ .

*Обработка результатов.*

1. Концентрацию раствора  $C$  вычисляют как

$$C = \frac{V_p}{V_p + V_b} \cdot C_{\text{исх}}, \quad (11.11)$$



где  $C$  и  $C_{\text{исх}}$  — концентрации полученного и исходного растворов;  $V_p$  и  $V_v$  — объемы исходного раствора и воды, взятые для приготовления раствора.

2. Удельную вязкость вычисляют по формуле

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\tau_{\text{ср}}}{\tau_0} - 1. \quad (11.12)$$

3. Вычисляют значение приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/C$  и строят график зависимости  $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ . Величину характеристической вязкости  $[\eta]$  определяют по отрезку, отсекаемому на оси ординат прямой полученной зависимости.

Зависимость  $(\ln \eta_{\text{отн}})/C = f(C)$  также на пересечении с осью ординат дает значение характеристической вязкости  $[\eta]$ . Если значения  $[\eta]$ , определенные по двум зависимостям, различаются, то находят их среднее значение и используют его для вычисления молекулярной массы полимера.

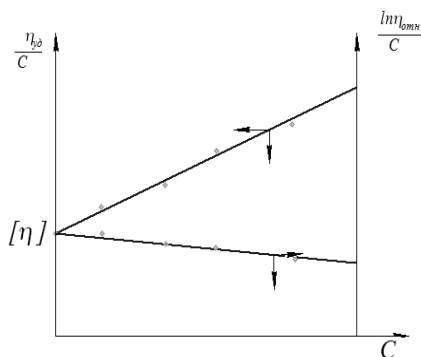


Рис. 11.1

Графический метод определения характеристической вязкости  $[\eta]$

Таблица 11.2

Исходные данные, результаты измерений и расчетов

№ п/п	Объем исход. раствора, мл	Объем воды, мл	Концентр. раствора $C$ , г/100 мл	Время истечения $\tau$ , с			$\tau_{\text{ср}}$ , с.	$\eta_{\text{уд}}$	$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$	$\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{C}$
				1	2	3				
0	Вода		0					—		
1	10	20								
2	15	15								

3	20	10							
4	25	5							
5	Исходный раствор		1,0						

4. Вычисляют молекулярную массу полимера:

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} \quad \text{и} \quad M = 10^{\frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}}. \quad (11.13)$$

## Вопросы для контроля

1. По какому признаку дисперсные системы делят на лиофильные и лиофобные? Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности?

2. Каковы особенности растворения полимеров? Движущие силы растворения полимеров.

3. Нарушение устойчивости растворов ВМС. Схема Кройта. Лиотропные ряды ионов (ряды Гоффмейстера).

4. Коацервация, высаливание, денатурация и структурообразование в растворах ВМС.

5. Методика измерения вязкости растворов на вискозиметре Оствальда.

6. Методика приготовления растворов для вискозиметрии и обработка результатов измерений.

**Литература:** 2, с. 178–184; 8, с. 224–233.

## ГЛАВА 12

### ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДЫ — РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Полуколлоиды* — это вещества, которые с одним и тем же растворителем в зависимости от условий образуют истинный и коллоидный растворы.

Для таких систем характерно существование динамического равновесия:

истинный раствор  $\rightleftharpoons$  коллоидный раствор

Полуколлоидные системы образуются при растворении поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также некоторых красителей и танинов.

Различают *ионогенные* и *неионогенные* коллоидные ПАВ.

*Ионогенные* коллоидные ПАВ включают в себя:

1) *анионные ПАВ* — ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона, к ним относятся карбоновые кислоты и их соли; алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты;

2) *катионные ПАВ* — ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона. Как правило, это соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;

3) *амфолитные ПАВ* — это ПАВ, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный характер, а другая — основной, к ним, например, относятся аминокислоты.

*Неионогенные* коллоидные ПАВ — ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы, это соединения, полученные на основе окиси этилена путем присоединения ее к спиртам, карбоновым кислотам, аминам.

Растворы полуколлоидов образуются самопроизвольно, они значительно снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, способны к мицеллообразованию и солюбилизации.

При малых концентрациях водные растворы полуколлоидов являются молекулярно-дисперсными системами, а при повышении концентрации в них появляются *мицеллы*, образованные в виде агрегатов особого строения из дифильных молекул ПАВ, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро.

Форма образующихся мицелл зависит от концентрации ПАВ в растворе. При небольших концентрациях ПАВ образуются *сферические мицеллы*, в которых лиофильные группы находятся на поверхности сферы, а лиофобные группы направлены к центру сферы (*мицеллы Гартли*). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ увеличивается концентрация сферических мицелл, которые затем начинают перестраивать структуру, образуя *цилиндрические мицеллы*. В них лиофильные группы располагаются на поверхности цилиндра, а лиофобные группы — к оси цилиндра. При более высоких концентрациях возникают *пластинчатые мицеллы*, в которых лиофильные группы располагаются на поверхности пластинок, а лиофобные группы направлены вовнутрь пластинки. Цилиндрические и пластинчатые мицеллы также называют *мицеллами Мак-Бена*.

Важнейшей характеристикой полукolloидов является *критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)*. Так называют минимальную концентрацию растворенного вещества, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. ККМ выражается в моль/л или в % растворенного вещества.

Значение ККМ зависит от различных факторов: природы полукolloида, температуры, присутствия примесей (особенно электролитов) и др. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала ККМ в водных растворах уменьшается. Аналогично действует и понижение температуры. Добавление электролитов приводит к уменьшению ККМ ионогенного ПАВ, но не оказывает существенного влияния на ККМ неионогенного ПАВ.

ККМ можно определить по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности по изменениям осмотического давления, поверхностного натяжения, электропроводности раствора и оптических его характеристик. Так, при переходе от истинного раствора к коллоидному раствору изменяется размер кинетически активных частиц (ионы, молекулы, мицеллы) и их число и на графике «свойство — концентрация» появляется точка излома, отвечающая ККМ.

Одним из важнейших свойств полукolloидов, из-за которого они находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства и часто встречаются в природе, является *солюбилизация*.

*Солюбилизация* — это самопроизвольный процесс перехода нерастворимых или малорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу в присутствии полукolloидов.

Механизм солюбилизации заключается в вовлечении молекулы нерастворимого вещества в гидрофобном ядре мицеллы полукolloида

и переносе его из поверхности в объем раствора. Солюбилизация начинается тогда, когда концентрация ПАВ достигает ККМ. При концентрации выше ККМ число мицелл увеличивается и солюбилизация идет более интенсивно. Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионогенными.

Очень высока солюбилизирующая активность биологически активных коллоидных электролитов — холата и дезоксихолата натрия, содержащихся в составе желчи, которые обеспечивают солюбилизацию жиров в желудочном соке.

Явлением солюбилизации объясняется высокая моющая активность ПАВ.

### **Работа 12.1 «Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активных веществ кондуктометрическим методом»**

*Цель работы:* определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворах олеата натрия и стеарата натрия кондуктометрическим методом.

*Приборы и реактивы:*

- 1) кондуктометр «Анион-7020»;
- 2) стакан на 100 мл;
- 3) стакан на 500 мл;
- 4) мерный цилиндр на 100 мл;
- 5) раствор олеата натрия ( $4 \cdot 10^{-3}$  М или 1,22 г/л);
- 6) раствор стеарата натрия ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  М или 0,49 г/л).

*Описание прибора «Анион-7020» и методiku кондуктометрических измерений см. в главе 6.*

*Выполнение работы.*

1. Включить кондуктометр и прогреть не менее 3 минут. Установить на дисплее режим измерения «2», определяемый позициями «УЭП» и «АТК». При этом прибор выдает значение удельной электропроводности раствора при 25°C.

2. Отмерить в измерительный стакан с помощью мерного цилиндра 100 мл исходного раствора олеата натрия. Погрузить в раствор датчик прибора и записать результат измерения после стабилизации показаний прибора. Обратить внимание на показание прибором размерности удельной электропроводности (мСм/см или мкСм/см).

3. Вынуть датчик прибора и сполоснуть его в стакане с дистиллированной водой. Остальные растворы приготовить методом двукратного разбавления.

4. В мерный цилиндр поместить 50 мл исходного раствора и долить дистиллированной воды до 100 мл. Полученный раствор тщательно перемешать, перенести в измерительный стакан и определить его удельную электропроводность. Приготовленный таким образом раствор имеет концентрацию в два раза меньшую, чем исходный раствор олеата натрия ( $2 \cdot 10^{-3}$  М).

5. Сполоснуть датчик прибора в стакане с дистиллированной водой.

6. В мерный цилиндр налить 50 мл предыдущего раствора и довести объем до 100 мл дистиллированной водой. Полученный раствор имеет концентрацию  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Измерить его удельную электропроводность.

7. Аналогичным образом, используя по 50 мл предыдущих растворов, приготовить растворы с концентрациями  $5 \cdot 10^{-4}$  М;  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М и  $1,25 \cdot 10^{-4}$  М и измерить их удельные электропроводности.

8. Вычислить молярные электропроводности растворов по формуле

$$\lambda = \frac{\chi}{1000 \cdot C_M}, \quad (12.1)$$

где  $\lambda$  — молярная электропроводность,  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ ;  $\chi$  — удельная электропроводность,  $\text{мкСм}/\text{см}$ ;  $C_M$  — молярная концентрация олеата натрия,  $\text{моль}/\text{л}$ .

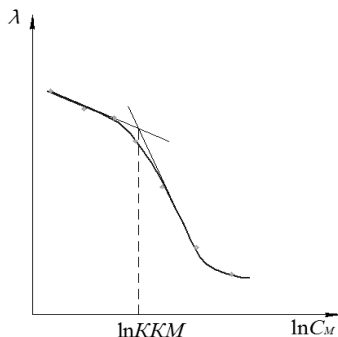
Занести результаты в таблицу 12.1.

*Таблица 12.1*

**Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации олеата натрия**

№ п/п	$C_M$ , $\text{моль}/\text{л}$	$\ln C_M$	$\chi$ , $\text{мкСм}/\text{см}$	$\lambda$ , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$

9. Построить график зависимости  $\lambda = f(\ln C_M)$ , определить по излому на кривой зависимости  $\ln \text{KKM}$  и вычислить значение  $\text{KKM}$  олеата натрия. Сравнить полученное значение с литературными данными (табл. П.8).



**Рис. 12.1**

*Определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ*

10. Аналогичным образом определить ККМ для стеарата натрия. Для этого измерить удельные электропроводности растворов стеарата натрия с концентрациями  $1,6 \cdot 10^{-3}$  М,  $8 \cdot 10^{-4}$  М,  $4 \cdot 10^{-4}$  М,  $2 \cdot 10^{-4}$  М,  $1 \cdot 10^{-4}$  М и  $5 \cdot 10^{-5}$  М.

## Вопросы для контроля

1. Поверхностно-активные вещества: строение и классификация.
2. Зависимость формы мицеллы от концентрации раствора ПАВ и от природы растворителя.
3. Число гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) и его роль в классификации ПАВ по применению.
4. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и методы ее определения.
5. Солубилизация и ее практическое значение.
6. Определение ККМ олеата натрия.
7. Определение ККМ стеарата натрия.

**Литература:** 2, с. 163–167; 3, с. 288–291, 374–378; 5, с. 297–311; 6, с. 309–311; 8, с. 233–237.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1

## Некоторые физические постоянные

Название постоянной	Размерность	Значение
Постоянная Авогадро $N_A$	моль <sup>-1</sup>	$6,02 \cdot 10^{23}$
Универсальная газовая постоянная $R$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	8,314
	$\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	1,987
	$\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	0,082
Постоянная Больцмана $k = R/N_A$	$\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$	$1,38 \cdot 10^{-23}$
Постоянная Фарадея $F$	$\frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$	$9,65 \cdot 10^4$
Нормальный молярный объем газа $V_0$	$\frac{\text{л}}{\text{моль}}$	22,4
Нормальное атмосферное давление $p_0$	Па	101 325

Таблица П.2

## Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц и их обозначения

Множитель	Наименование	Обозначение	Множитель	Наименование	Обозначение
$10^{12}$	тера	Т	0,1	деци	д
$10^9$	гига	Г	$10^{-2}$	санتي	с
$10^6$	мега	М	$10^{-3}$	милли	м
$10^3$	кило	к	$10^{-6}$	микро	мк
$10^2$	гекто	г	$10^{-9}$	нано	н
10	дека	да	$10^{-12}$	пико	п

Таблица П.3

## Коэффициенты Стьюдента $t(P, f)$ при различных значениях заданной вероятности $P$ и числа операций $n$

$f = n - 1$	$P$			$f = n - 1$	$P$		
	0,9	0,95	0,99		0,9	0,95	0,99
1	6,31	12,71	63,66	6	1,94	2,45	3,71
2	2,92	4,30	9,92	7	1,89	2,36	3,50
3	2,35	3,18	5,84	8	1,86	2,31	3,35



$f = n - 1$	$P$			$f = n - 1$	$P$		
	0,9	0,95	0,99		0,9	0,95	0,99
4	2,13	2,78	4,60	9	1,83	2,26	3,25
5	2,01	2,57	4,03	10	1,81	2,23	3,17

Таблица П.4

**Первые интегральные теплоты растворения  $\Delta H_0$  солей в воде  
при 25°C**

Соль	$\Delta H_0$ , кДж/моль	$\Delta H_0$ , ккал/моль	Соль	$\Delta H_0$ , кДж/моль	$\Delta H_0$ , ккал/моль
CaCl <sub>2</sub>	-82,93	-19,82	NH <sub>4</sub> Cl	14,73	3,520
KBr	20,04	4,790	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	25,77	6,160
KCl	17,23	4,119	NaBr	-0,63	-0,150
KI	20,50	4,900	NaCl	3,89	0,930
KNO <sub>3</sub>	34,93	8,348	NaI	-7,57	-1,81

Таблица П.5

**Термодинамические свойства ионов и неорганических соединений  
в водных растворах при 298 К и 1 атм**

Ион или вещество	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/моль·К
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0
OH <sup>-</sup> (aq)	-229,99	-157,24	-10,75
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	-237,13	69,91
Fe <sup>2+</sup> (aq)	-89,1	-78,90	-137,7
Fe <sup>3+</sup> (aq)	-48,5	-4,7	-315,9
Г (aq)	-55,19	-51,57	111,3
I <sub>2</sub> (т)	0	0	116,35

Таблица П.6

**Защитное действие некоторых высокомолекулярных соединений**

Высокомолекулярное соединение	Золотое число, мг/л	Рубиновое число, мг/л	Железное число, мг/л
Желатин	0,008	2,5	5,0
Казеинат натрия	0,01	0,4	—
Гемоглобин	0,25	0,8	—
Яичный альбумин	2,50	2,0	15,0
Крахмал	25,00	20,0	20,0

**Изоэлектрические точки некоторых белков**

<b>Белок</b>	<b>ИЭТ</b>	<b>Белок</b>	<b>ИЭТ</b>
Фиброин шелка	2,0–2,4	Сывороточный альбумин	4,88
Лактоглобулин	4,5–5,5	Инсулин	5,30–5,35
Казеин	4,6	Глобулин	5,4
Желатин	4,7	Гемоглобин	6,79–6,83
Альбумин яйца	4,8	Глиадин пшеницы	9,8

Таблица П.8

**Критические концентрации мицеллообразования (ККМ)  
некоторых соединений**

<b>Соединение</b>	<b>Т, К</b>	<b>ККМ, моль/л·10<sup>4</sup></b>
Деканоат натрия $C_9H_{19}COONa$	298	940
Стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$	298	1,8
Стеарат калия $C_{17}H_{35}COOK$	323	5
Олеат калия $C_{17}H_{33}COOK$	298	12
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$	298	11
Пальмитат калия $C_{15}H_{31}COOK$	323	22
Холат натрия	298	130

Таблица П.9

**Зависимость вязкости воды от температуры**

<b>t, °C</b>	<b>Вязкость, Па·с</b>	<b>t, °C</b>	<b>Вязкость, Па·с</b>
16	1,1111	22	0,9579
18	1,0559	24	0,9142
20	1,0050	26	0,8737

**Приложение П.10 «Структура меню контроллера»**

После включения контроллера и остановки рекламы на дисплее отображается первый пункт основного меню. Надпись «Меню:» в верхней строке означает, что отображается основное меню. Структура меню контроллера:

1. Выбор установки:

- а) термический анализ;
- б) электрохимия;
- в) термостат + электрохимия;
- г) давление;
- д) оригинальная установка;
- е) сброс настроек, каналов и памяти.

2. Каналы измерения (6 каналов для слежения за параметрами процесса, 2 канала — служебные). К каждому каналу можно подключить следующие типы датчиков:

- а) термодатчик;
- б) термопара ТХА;
- в) ЭДС (\* \*\*\*);
- г) ЭДС (\* \*\*\*\*);
- д) входной ток;
- е) проводимость;
- ж) давление;
- з) (E4–E5)(\* \*\*\*)).

3. Исполнительные устройства:

- а) магнитная мешалка;
- б) термостат;
- в) источник ЭДС;
- г) источник тока;
- д) вентилятор;
- е) нагреватель;
- ж) источник переменного напряжения.

4. Мониторинг текущей работы:

1) панель контроля текущего состояния каналов измерения:

— 4 строчки первого столбца отображают результаты измерений с 1-го по 4-й канал; в первой и второй строках 2-го столбца отображаются результаты измерений 5-го и 6-го каналов; третья и четвертая строка выдают параметров режима записи — интервала времени до последующего измерения и номера ячейки (банка) памяти, в которую будет производиться запись результатов последующего измерения;

2) панель управления режимами измерения и записи результатов.

5. Просмотр данных.

Данный пункт предназначен для просмотра содержимого банков памяти. В 1-м столбце сверху вниз отображаются результаты измерений, полученные с 1-го по 4-й канал. Во 2-м столбце в 1-й и 2-й строках отображаются результаты измерений, полученные на 5-м и 6-м каналах соответственно; в 3-й строке находится номер банка памяти, а в 4-й строке — номер ячейки.

6. Настройка.

В данном пункте меню задается параметр «число измерений», который ограничивает количество записей данных в указанном банке памяти в ходе эксперимента.

## Приложение П.11 «Компьютерная обработка результатов экспериментов по работе „Термохимия“»

1. Универсальный контроллер подключается к персональному компьютеру через COM-порт или USB-разъем.

2. В контроллере войти в главное меню в пункт «5. Просмотр данных».


3. В компьютере запустить программу управления УЛК «Химия» — elsms2.exe.

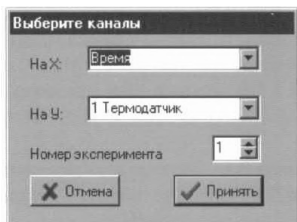
4. В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» необходимо выбрать вариант работы с УЛК — «Работа с контроллером» и «Вход».

5. Далее появляется окно «Система управления учебно-лабораторным комплексом». Выбрать пункт «Банки данных». Появится окно подтверждения. Выбрать «Принять».


6. В окне «Банки данных» отметить те банки, ячейки которых содержат экспериментальные данные, и выбрать «Загрузить банки».


7. В окне «Система управления учебно-лабораторным комплексом» выбрать пункт «Графики». Для получения графиков необходимо

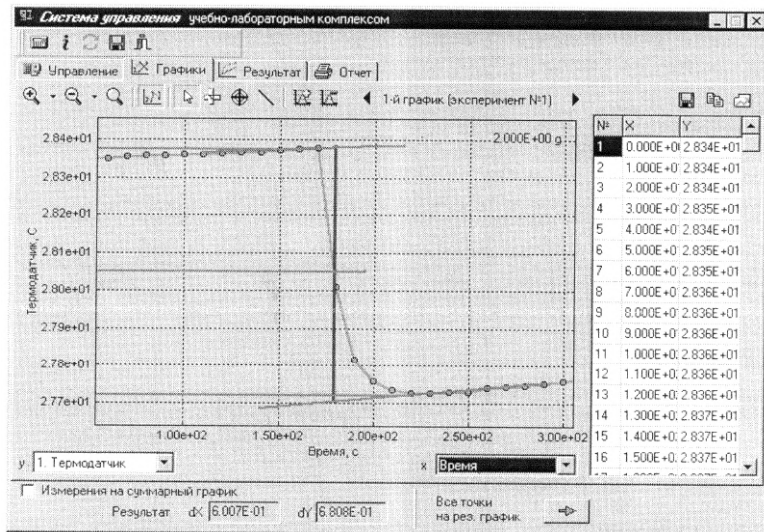
нажать кнопку , расположенную под пунктом «Графики». Появится окно





Указать номер эксперимента «1». Выбрать «Принять». При этом обрабатываются результаты измерений, находящиеся в банке «0». Для получения значения скачка температуры  $t_p^\circ\Delta$  (рис. 1.3) необходимо:

1) провести усредняющие линии по точкам предварительного и заключительного периодов (используется кнопка  «прямая линия»);

2) через середину скачка главного периода провести вертикальную линию от верхней до нижней усредняющей линии (используется кнопка  «линейка»); получается график следующего вида:




3) нажать клавишу «Результат», после чего из окошка dY выписать значение  $t_p^o \Delta$ . Через клавишу «Буфер обмена»  перенести график на предварительно созданный файл «Документ Office Word», сохранить и распечатать.

8. Для обработки результатов эксперимента по определению теплового эффекта реакции нейтрализации открыть окно «Выберите каналы», с помощью кнопки  поставить «Номера эксперимента 2». Дальнейшая обработка проводится так же, как в предыдущем эксперименте 1.

### Приложение П.12 «Компьютерная обработка результатов экспериментов по работе „Термический анализ“»

Выполняются пункты 1–6, приведенные в приложении П.13.

1. В окне «Система управления учебно-лабораторным комплексом» выбрать пункт «Графики». Для получения графиков необходимо нажать кнопку , расположенную под пунктом «Графики». Появится окно

**Выберите каналы**

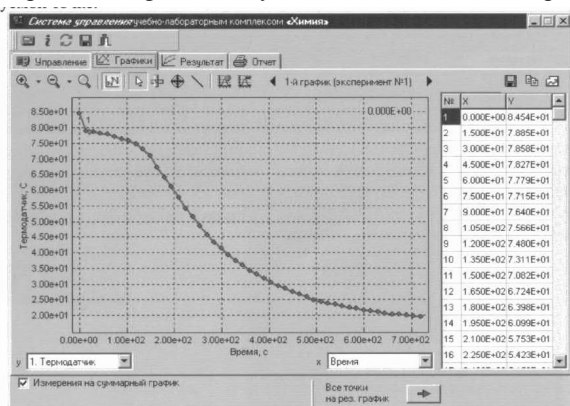
На X:


На Y:

Номер эксперимента:


Указать номер эксперимента «1». Выбрать «Принять». При этом обрабатываются результаты измерений, находящиеся в банке «0». Если слева внизу в окошке имеется надпись «1. Термодатчик», то в окне «Система управления учебно-лабораторным комплексом» получаем кривую охлаждения для ампулы № 0 и таблицу по результатам измерения первым термодатчиком. Через клавишу «Буфер обмена» перенести график на предварительно созданный файл «Документ Word», сжать его примерно в два раза и сохранить.

2. Для получения кривых охлаждения ампул «1», «2» и «3» необходимо вывести в окошке слева внизу надписи соответственно «2. Термодатчик», «3. Термодатчик» и «4. Термодатчик». Эти графики также перенести в файл «Документ Office Word» и сохранить.



Для получения кривых охлаждения ампул № 4–7 необходимо нажать кнопку  и в приведенном выше окне поставить «Номер эксперимента 2» и нажать кнопку «Принять». Тогда по данным 1-го термодатчика получается кривая охлаждения ампулы № 4, по 2–4-го термодатчиков — ампул № 5–7.

Если выбрать «Номер эксперимента 3», данные термодатчиков 1–3 дают соответственно кривые охлаждения ампул № 8–10.

3. Все сохраненные графики распечатать. Нажав значок «Буфер обмена» , скопировать графики кривых охлаждения в буфер обмена, затем в файл «Microsoft Office Word», сжать их по горизонтали примерно в два раза, сохранить и распечатать на принтере.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая химия : учебник для хим. спец. вузов / под ред. А. Г. Стромберга. — М. : Высш. шк., 2001. — 527 с.
2. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. — СПб. : Лань, 2003. — 336 с.
3. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия. — М. : Высш. шк., 1988. — 400 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. — М. : Высш. шк., 1983. — 408 с.
5. Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. — М. : ВЛАДМО, 1999. — 320 с.
6. Заплишний, В. Н. Физическая и коллоидная химия. — Краснодар : ГУП «Печатный двор Кубани», 2001. — 344 с.
7. Нигматуллин, Н. Г. Лекции по физической и коллоидной химии : учеб. пособие. — Уфа : Изд-во БГАУ, 2001. — 124 с.
8. Нигматуллин, Н. Г. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб. : Лань, 2015. — 288 с.
9. Практикум по коллоидной химии : учеб. пособие / под ред. М. И. Гельфмана. — СПб. : Лань, 2005. — 256 с.
10. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. — М. : Химия, 1986. — 216 с.
11. Цюрупа, Н. Н. Практикум по коллоидной химии. — М. : Высш. шк., 1963. — 184 с.
12. Курамышев, Э. М. Практикум по физической химии / Э. М. Курамышев, О. Б. Зворыгина, О. П. Журкин. — Уфа : Изд-во УГНТУ, 2001. — 187 с.
13. Комплекс учебно-лабораторный «Химия». Модуль «Универсальный контроллер» : рук-во по эксплуат. РЭ 9667-042-02069303-2003. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 17 с.
14. Комплекс учебно-лабораторный «Химия». Модуль «Термостат» : рук-во по эксплуат. РЭ 9667-042-02069303-2003. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 7 с.
15. Комплекс учебно-лабораторный «Химия». Модуль «Термический анализ» : рук-во по эксплуат. РЭ 9667-042-02069303-2003. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 7 с.
16. Колтаков, В. А. Термохимия. Методические указания. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 24 с.



17. *Колпаков, В. А.* Химическая кинетика. Методические указания / В. А. Колпаков, С. В. Романенко. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 24 с.

18. *Романенко, С. В.* Фазовое равновесие в двухкомпонентных системах. Термический анализ. Методические указания. — Томск : Изд-во ТПУ, 2004. — 24 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. ТЕРМОХИМИЯ .....	8
Работа 1.1 «Определение теплосмкости калориметра» .....	9
Работа 1.2 «Определение теплового эффекта реакции нейтрализации» .....	13
Вопросы для контроля .....	15
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА .....	16
Работа 2.1 «Изучение кинетики реакции разложения мочевины в водных растворах методом электропроводности» .....	17
Вопросы для контроля .....	20
ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ .....	21
Работа 3.1 «Построение диаграммы взаимной растворимости двух жидкостей — фенола и воды» .....	24
Работа 3.2 «Построение диаграммы состояния бинарной системы „фенол — нафталин“» .....	26
Вопросы для контроля .....	29
ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ .....	31
Работа 4.1 «Изучение химического равновесия гомогенной реакции» .....	33
Вопросы для контроля .....	35
ГЛАВА 5. РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ .....	36
Работа 5.1 «Калибровка рН-метра» .....	39
Работа 5.2 «Определение рН раствора с неизвестным значением концентрации ионов $H^+$ » .....	41
Работа 5.3 «Составление ацетатного буферного раствора с заданным значением рН и определение его буферной емкости» ..	41
Работа 5.4 «Определение буферной емкости раствора желатина» ..	43
Работа 5.5 «Сравнение буферной емкости различных почв» .....	44
Вопросы для контроля .....	45
ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ .....	46
Работа 6.1 «Изучение влияния природы заместителя на константу диссоциации карбоновых кислот кондуктометрическим методом» .....	51
Работа 6.2 «Определение содержания NaCl в пищевых продуктах» .....	54
Работа 6.3 «Определение растворимых солей в почве» .....	55
Вопросы для контроля .....	56

ГЛАВА 7. АДСОРБЦИЯ .....	57
Работа 7.1 «Изучение адсорбции на границе „твердое тело — жидкость“» .....	60
Вопросы для контроля .....	64
ГЛАВА 8. ЛИОФОБНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ .....	66
Работа 8.1 «Получение и коагуляция лиофобных коллоидных систем» .....	68
Вопросы для контроля .....	72
Работа 8.2 «Устойчивость и коагуляция лиофобных коллоидов» .....	72
Вопросы для контроля .....	78
ГЛАВА 9. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ .....	79
Работа 9.1 «Определение знака заряда частиц методом капилляризации» .....	79
Работа 9.2 «Определение электрокинетического потенциала золя гидроксида железа методом электрофореза» .....	80
Вопросы для контроля .....	83
ГЛАВА 10. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ .....	84
Работа 10.1 «Определение изоэлектрической точки желатина вискозиметрическим методом» .....	86
Работа 10.2 «Определение изоэлектрической точки желатина фотоэлектроколориметрическим методом» .....	88
Вопросы для контроля .....	90
ГЛАВА 11. ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДЫ — РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ .....	91
Работа 11.1 «Определение молекулярной массы высокомолекулярного соединения вискозиметрическим методом» .....	94
Вопросы для контроля .....	97
ГЛАВА 12. ЛИОФИЛЬНЫЕ КОЛЛОИДЫ — РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ .....	98
Работа 12.1 «Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активных веществ кондуктометрическим методом» .....	100
Вопросы для контроля .....	102
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	103
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	111

*Наил Гиззатович НИГМАТУЛЛИН,  
Екатерина Сергеевна ГАНИЕВА*

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ  
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Подготовка макета *Е. С. Жукович*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающие *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 19.02.18.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 6,09. Тираж 100 экз.

Заказ № 121-18.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.