

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КИНЕТИКА

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2021

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра физической химии

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КИНЕТИКА

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2021

УДК 544.4 (073)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КИНЕТИКА: Методические указания к лабораторным работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, В.Ю. Михеева*. СПб, 2021. 43 с.

Данный материал необходим для подготовки студентов к лабораторным работам. Изложены правила работы в лаборатории, краткие теоретические сведения, методика проведения опытов и обработки результатов эксперимента.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 18.03.01 "Химическая технология".

Научный редактор проф. *О.В. Черемисина*

Рецензент д.х.н. *Н.Г. Суходолов* (Санкт-Петербургский государственный университет)

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2021

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КИНЕТИКА

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

Сост. *О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, В.Ю. Михеева*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
физической химии

Ответственный за выпуск *О.В. Черемисина*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 16.06.2021. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,5. Усл.кр.-отт. 2,5. Уч.-изд.л. 2,2. Тираж 75 экз. Заказ 613.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Обработка результатов физико-химических измерений	5
1.1. Погрешность измерений	5
1.2. Выражение результатов измерений и расчетов	6
2. Химическая кинетика	11
Лабораторная работа № 1	13
Определение константы скорости реакции окисления иодида калия персульфатом аммония	13
Лабораторная работа № 2. Исследование кинетики омыления сложного эфира	17
3. Химическая кинетика Коллоидных систем	20
Лабораторная работа № 3	25
Исследование кинетики молекулярной адсорбции	25
Лабораторная работа № 4. Исследование кинетики ионообменной адсорбции	31
Лабораторная работа № 5. Определение энергии активации вязкого течения жидкости	37
Библиографический список	42

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторные работы по дисциплине Химия часть 2 проводятся с целью закрепления теоретического материала, который излагается на лекциях. В ходе лабораторного практикума студенту ставится задача освоить приемы и методы ведения физико-химического эксперимента, приобрести навыки работы с аппаратурой, научиться основным способам обработки экспериментальных данных и оценки погрешностей полученных результатов.

В методических указаниях представлен материал по выполнению лабораторных работ, которые проводятся в курсе Химия часть 2 в Горном университете. Проведение каждой лабораторной работы рассчитано на 1,5 часа (1 учебная пара), в течение которой студенты делают экспериментальную часть и заносят полученные данные в протокол лабораторной работы.

Перед выполнением лабораторной работы студенты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы в пределах данных методических указаний, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных образец протокола, приводится в описании каждой лабораторной работы.

Для выполнения экспериментов после получения допуска студент получает от преподавателя индивидуальное задание. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол. Он должен быть выполнен по возможности аккуратно, в протокол необходимо занести используемое оборудование, реактивы, все экспериментальные данные, концентрации использованных растворов и др. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения

Должны заноситься ниже прежних и опять подписываться преподавателем. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а лабораторная работа выполняется вновь.

Отчет по лабораторной работе вместе с протоколом сдается преподавателю не позднее начала следующей лабораторной работы. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе.

Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок либо для переделки лабораторной работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического и практического материала по защищаемой лабораторной работе.

1. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Погрешность измерений

Точность измерения тем больше, чем меньше относительная погрешность ε , представляющая собой соотношение абсолютной погрешности Δx_i к самой измеряемой величине

$$\varepsilon = \frac{\Delta x_i}{x_{\text{ист}}}. \quad (1.1)$$

Абсолютная погрешность результата измерений определяется разностью измеренной и истинной величин

$$\Delta x_i = x_i - x_{\text{ист}}. \quad (1.2)$$

Точность измерения зависит как от систематических ошибок (правильность), так и от случайных ошибок (воспроизводимость).

Систематические ошибки вызываются факторами, действующими при сколько угодно большом числе измерений, например, неправильная концентрация раствора, сбита нулевая точка стрелочного прибора, недопустимо грубое округление справочных данных. Исключение или сведение к минимуму систематических ошибок является обязанностью любого исследователя.

Случайные ошибки вызываются непредсказуемыми и поэтому не контролируемыми явлениями. Случайные ошибки могут возникать за счет погрешностей при приготовлении растворов, определении концентраций. Величина случайной погрешности (случайной ошибки) серии измерений не может быть меньше точности измерительного прибора. Поэтому представление результатов с точностью лучшей, чем погрешность измерительного прибора, является такой же грубой ошибкой, как и полное игнорирование погрешностей или произвольное «округление» результатов до первой или второй значащих цифр.

Особый тип погрешностей составляют промахи (грубые ошибки), чаще всего возникающие по вине экспериментатора. Это грубые ошибки в получении показаний из-за неверного расчета цены деления, грубые ошибки в расчетах и т.д. Необходимо уметь

быстро выделять промахи из серии измерений и исключать их из дальнейшего рассмотрения.

1.2. Выражение результатов измерений и расчетов

Данные экспериментов и полученные из них значения различных величин обычно представляют в виде таблиц, графиков или уравнений.

Экспериментальные данные должны быть записаны с максимально возможной точностью. При использовании мерной градуированной посуды (пипеток, бюреток), нецифрового измерительного оборудования (термометров, рН-метров и др.) данные регистрируют, как правило, с точностью до «цена деления пополам».

В таблицах должны быть представлены численные значения с тем числом значащих цифр, которые отвечают погрешности эксперимента. Результаты вычислений следует округлить так, чтобы с одной стороны, не потерять при расчетах точности измерений, а с другой стороны – не приводить лишних цифр расчета, чтобы не создавать ложного представления о высокой точности эксперимента. Поэтому, прежде чем округлять полученные результаты, следует оценить погрешность полученной величины и затем округлить числа так, чтобы последняя цифра (включая ноль) в числе была первой сомнительной цифрой, а предпоследняя отвечала погрешности измерения.

При определении систематической погрешности измерительного оборудования используют его класс, указывающий погрешность в процентах. При отсутствии класса погрешность измерительного оборудования определяют, как цену одного деления шкалы. Абсолютную и относительную погрешности обычно округляют до первой или второй значащей цифры. Точность измерения тем больше, чем меньше относительная погрешность, т.е. абсолютная погрешность, отнесенная к самой измеряемой величине.

Результаты вычислений записывают следующим образом: $x_i \pm \delta x_i$, где x_i – измеренная величина; δx_i – абсолютная погрешность, определяемая по формуле (1.3):

$$\delta x_i = \frac{\varepsilon}{100} x_{\text{ист}} = \frac{s_i}{100} \bar{x}, \quad (1.3)$$

где $x_{\text{ист}}$ – истинное значение измеряемой величины; ε – относительная погрешность, т.е. абсолютная погрешность, отнесенная к самой измеряемой величине; \bar{x} – среднееарифметическое значение, которое вычисляется по уравнению (1.4):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (1.4)$$

в котором n – число измерений; s_i – величина среднеквадратической погрешности, вычисляемой по уравнению (1.5):

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}. \quad (1.5)$$

При ограниченном числе измерений необходимо оценивать вероятность отклонения измеренного и среднего значений от истинного значения, что можно выполнить при помощи понятия среднеквадратического отклонения измеряемой величины σ . Чем меньше среднеквадратическое отклонение, тем измеренное или среднее значение ближе к истинной величине.

Величина среднеквадратического отклонения связана со среднеквадратической погрешностью уравнением (1.6):

$$\sigma = t \frac{s_i}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n(n - 1)}} \quad (1.6)$$

где t – коэффициент Стьюдента, который берется для заданного значения доверительной вероятности.

В большинстве случаев при выполнении физико-химических измерений величину доверительной вероятности принимают равной 0,95, для которой $\delta x_i = 2\sigma$.

В зависимости от числа измерений коэффициент Стьюдента имеет следующие значения (таблица 1):

Таблица 1

Значения коэффициента Стьюдента													
<i>n</i>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
<i>t</i>	12,7	4,3	3,2	2,8	2,6	2,4	2,4	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2	2,1

Число цифр после запятой и число нулей в больших числах должно быть одинаковым у значения и его абсолютной погрешности. Например, расчет показал, что при доверительной вероятности 0,95 относительная погрешность $\varepsilon = 1,4512 \% \approx 1,5 \%$. При такой погрешности значения, полученные расчетным путем, следует округлять и записывать следующим образом:

Результат	12775571 Дж	0,3511253 М	3,498325
Запись результата	$(1,278 \pm 0,019) \cdot 10^4$ кДж	$0,351 \pm 0,005$ М	$3,50 \pm 0,05$

При составлении таблиц все результаты, которые изменяются незначительно или подлежат усреднению, следует записывать единообразно, т.е. с одинаковым числом значащих цифр и одинаковым порядком.

В названиях всех граф таблицы должны быть указаны величины и их единицы. Одинаковый порядок значений величин данной графы лучше указывать в шапке таблицы (см. пример – таблицу 2).

Таблица 2

Результаты анализа содержания кальция в пробах воды ($V_a = 100$ мл)				
№ опыта	$V_{\text{ТрБ}}(1)$, мл	$V_{\text{ТрБ}}(2)$, мл	$V_{\text{ТрБ}}(\text{ср.})$, мл	$C_{\text{Ca}} \cdot 10^3$, М
1	3,60	3,60	3,60	1,80
2	3,30	3,40	3,35	1,68
3	3,90	3,90	3,90	1,95
4	3,50	3,50	3,50	1,75
5	3,90	3,80	3,85	1,93
6	3,90	4,00	3,95	1,98
7	4,10	4,00	4,05	2,03
8	4,80	4,80	4,80	2,40
9	4,00	4,90	4,95	2,48

Графическое изображение экспериментальных и расчетных данных отличается большей наглядностью, чем табличное. Оно позволяет выяснить тенденции изменения функции, заметить

экстремальные точки, перегибы, выполнить графическое дифференцирование и интегрирование функций, не интересуясь математическим видом соответствующей зависимости. Недостатком графиков, по сравнению с таблицами, является обычно большая потеря точности при получении с него численных значений аргумента и/или функции.

По оси абсцисс обычно откладывают значения независимой переменной, которая изменяется по воле исследователя: время, температура, давление, другие регулируемые параметры состояния системы. По оси ординат обычно откладывается функция от независимой переменной. Если есть еще и вторая независимая переменная, влияющая на функциональную зависимость, на одном чертеже допустимо построение нескольких кривых. Размер графиков при составлении отчета по лабораторной работе – примерно 10x10 или 15x15 см.

Масштаб следует выбирать так, чтобы координаты любой точки могли быть определены легко и быстро, желательно только путем деления на $2 \cdot 10^n$. Масштаб по осям координат следует выбирать таким образом, чтобы графическая зависимость находилась примерно по середине поля построения графика и занимала большую часть графического пространства. Оси следует подписать и указать единицы измерения величин.

После того, как выбран масштаб графика, на него наносят экспериментальные точки. Если для экспериментальных точек определена погрешность, то ее тоже нужно отразить на графике.

В большинстве требуется линеаризовать зависимость, т.е. вместо сложной криволинейной зависимости от аргумента получить прямолинейную зависимость, произведя замену функции и аргумента на некоторые их производные ($\log x$, $1/x$ и др.). Такие графики удобнее криволинейных тем, что позволяют легко и быстро производить интерполяцию (определение значения функции между ее измеренными значениями), экстраполяцию (определение значения функции за пределами измерений), графическое дифференцирование и интегрирование, находить аппроксимационные уравнения.

Если же линеаризация зависимости невозможна или по какой-либо причине нежелательна, между измеренными точками проводят плавную кривую. При построении любых графических зависимостей следует стремиться к тому, чтобы прямая или кривая проходила через большинство точек с учетом погрешности, а выпадающие точки находились равномерно по обе стороны зависимости. Толщина линий должна быть такой, чтобы она не ухудшала точности измерений и расчетов.

Обычно при физико-химических измерениях вид функциональной зависимости известен заранее из теоретических соображений. Соответственно задача исследователя сводится к определению коэффициентов уравнения и определению среднеквадратического отклонения экспериментальных данных от полученных зависимостей.

Проще всего данная задача решается при линейной зависимости между функцией и аргументом. В этом случае необходимо найти коэффициенты a и b уравнения $y = ax + b$. Простейший способ нахождения этих коэффициентов – графический, т.е. построение соответствующей прямой. Тангенс угла наклона прямолинейной зависимости соответствует a , а точка пересечения с осью ординат соответствует b . Однако b чаще определяют простой подстановкой найденной величины a в уравнение прямой зависимости. Тангенс угла наклона прямой находят как соотношение длин противолежащего и прилежащего катетов. Длину катета определяют как разность значений в масштабе оси координат. Зависимость можно обработать при помощи Microsoft Excel. Для этого 1) выделить на графике диапазон данных; 2) в меню «диаграмма» выбрать «добавить линию тренда»; 3) выбрать тип линии тренда «линейный»; 4) открыть вкладку «параметры»; 5) отметить позицию «показывать уравнение на диаграмме»; 6) щелкнуть кнопку «ОК». Пример построения и обработки графических зависимостей см. на рисунке 1.

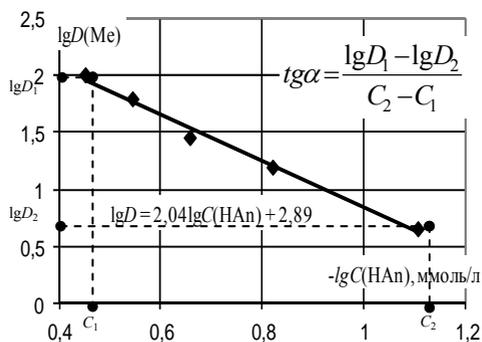


Рис. 1. Пример построения графика и определения величины тангенса угла наклона прямолинейной зависимости

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Краткие теоретические сведения

Кинетика изучает скорости и механизмы химических превращений. Скоростью реакции по данному компоненту называют изменение числа молей dn_i этого компонента в единицу времени dt отнесенное для реакций, протекающих в объеме (или гомогенных), к единице объема V (уравнение 5.1):

$$w = \frac{dn_i}{v_i V dt} = \frac{dC_i}{v_i dt}, \quad (2.1)$$

где dC_i – изменение концентрации вещества при условии $V = \text{const}$; v_i – стехиометрический коэффициент, для исходных веществ $v_i < 0$, а для продуктов реакции $v_i > 0$.

Зависимость скорости процесса от концентрации реагирующих веществ описывается кинетическим уравнением или уравнением баланса масс. Для гипотетической реакции $aA + bB = \dots$ кинетическое уравнение запишется следующим образом (уравнение 5.2):

$$w = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}. \quad (2.2)$$

где k – константа скорости реакции, по физическому смыслу равная скорости реакции при единичных молярных концентрациях

реагирующих веществ; величина k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но показывает зависимость скорости реакции от температуры; показатели степени n_1 и n_2 являются порядком реакции по компонентам А и В соответственно; порядок реакции определяют из эксперимента путем математической обработки зависимости $C_i = f(\tau)$, и величина порядка реакции ($n_{\Sigma} = n_1 + n_2$) не обязательно представляет собой целое число.

Реакции, подчиняющиеся простым кинетическим уравнениям, бывают первого, второго или третьего порядков.

Порядок реакции можно установить, например, графически. Для этого из эксперимента получают зависимость концентрации вещества от времени, затем по экспериментальным данным строят зависимости: для первого порядка $-\ln C = f(\tau)$, для второго порядка $-1/C = f(\tau)$, для третьего порядка $-1/C^2 = f(\tau)$ и отмечают, какой из графиков будет представлять собой прямолинейную зависимость. Прямолинейная зависимость указывает на соответствующий порядок реакции.

Порядок и константа скорости реакции связаны между собой несложными соотношениями (уравнения 2.3 - 2.5). Для реакции:

$$\text{первого порядка: } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_{\tau}}, \quad (2.3)$$

$$\text{второго порядка: } k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_{\tau}} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (2.4)$$

$$\text{третьего порядка: } k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C_{\tau}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right). \quad (2.5)$$

Таким образом, зная порядок реакции можно определить ее константу скорости и, в итоге, установить кинетическое уравнение данного химического процесса. Зная формулу кинетического уравнения можно выполнять математическое моделирование данного процесса с целью определить оптимальные условия проведения той или иной технологической операции.

Лабораторная работа № 1.

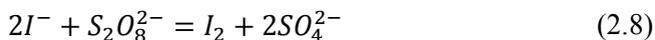
Определение константы скорости реакции окисления иодида калия персульфатом аммония

Цель работы: определить константу скорости реакции окисления иодида персульфатом аммония при заданных начальных концентрациях реагентов.

Сущность работы: реакция окисления иодида калия персульфатом аммония (уравнение 2.6):



или в ионной форме (уравнение 5.1.2):



протекает с выделением йода по суммарному второму порядку (по первому порядку для каждого из компонентов). Лимитирующей стадией процесса является образование промежуточного продукта – иона иодсульфата: $I^- + S_2O_8^{2-} = SO_4^{2-} + ISO_4^-$, который разлагается по реакции: $ISO_4^- + I^- = I_2 + SO_4^{2-}$. Образование йода можно увидеть по посинению раствора крахмала. Крахмал является очень чувствительным реагентом на молекулярный йод. Поэтому даже при самой малой скорости реакции при сливании компонентов раствор быстро окрасится в синий цвет. Чтобы задержать появление окраски, в систему добавляется строго определенное количество тиосульфата натрия, который реагирует с выделяющимся йодом по реакции: $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$. Когда весь тиосульфат израсходуется, появляется синяя окраска крахмала. Время, необходимое для реакции тиосульфата может быть измерено по секундомеру.

Оборудование и реактивы. Бюретка объемом 25 мл – 4 шт.; мерная пипетка объемом 5 мл (для крахмала) – 1 шт.; секундомер; колба круглая объемом 100 мл – 5 шт.; химический стакан объемом 50 мл – 5 шт.; химический стакан объемом 25 мл (для персульфата) – 1 шт.; иодид калия – 0,2 М раствор; тиосульфат натрия – 0,02 М раствор; крахмал – 1 % раствор; персульфат аммония – 0,2 М раствор.

Выполнение работы

1. В каждую из 5 колб при помощи маркированных бюреток отмерить порции растворов иодида калия, тиосульфата натрия и дистиллированную воду в количествах, указанных в таблице 3. Мерной пипеткой объемом 5 мл в каждую колбу отобрать порцию крахмала. Содержимое колб перемешать.

2. В маркированный химический стакан объемом 25 мл отмерить указанный объем персульфата, вылить в колбу с приготовленной реакционной смесью и одновременно включить секундомер.

3. При появлении синего окрашивания секундомер останавливают и записывают время опыта.

4. П.п. 2 и 3 выполнить для всех колб.

Таблица 3

Экспериментальные данные

№	Объем растворов, мл						Время, с
	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	крахмал	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	V _{общ}	
Вариант 1							
1	10	2	8	5	10	35	
2	10	4	6	5	10	35	
3	10	6	4	5	10	35	
4	10	8	2	5	10	35	
5	10	10	0	5	10	35	
Вариант 2							
1	12	2	9	5	12	40	
2	12	4	7	5	12	40	
3	12	6	5	5	12	40	
4	12	8	3	5	12	40	
5	12	10	1	5	12	40	
Вариант 3							
1	14	2	10	5	14	45	
2	14	4	8	5	14	45	
3	14	6	6	5	14	45	
4	14	8	4	5	14	45	
5	14	10	2	5	14	45	

Продолжение таблицы 3

№	Объем растворов, мл						Время, с
	KI	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O	крахмал	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	V _{общ}	
Вариант 4							
1	16	2	16	5	16	55	
2	16	4	14	5	16	55	
3	16	6	12	5	16	55	
4	16	8	10	5	16	55	
5	16	10	8	5	16	55	
Вариант 5							
1	18	2	17	5	18	60	
2	18	4	15	5	18	60	
3	18	6	13	5	18	60	
4	18	8	11	5	18	60	
5	18	10	9	5	18	60	

Содержание протокола лабораторной работы

1. Концентрация раствора иодида калия
2. Концентрация раствора тиосульфата натрия
3. Концентрация раствора персульфата аммония (или натрия)
4. Часть таблицы 3, соответствующая номеру Вашего варианта с отмеченным временем протекания реакции

Обработка результатов эксперимента

Заполнить таблицу 4.

Таблица 4

Обработка экспериментальных данных

№ опыта	C _{реакция} (KI), моль/л	C _τ (KI), моль/л	k _i , моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹	k _i - \bar{k}	(k _i - \bar{k}) ²
			$\bar{k} = \dots$		$\sum(k_i - \bar{k})^2 = \dots$

C_{реакция}(KI) – концентрация иодида калия, израсходованного на реакцию с персульфатом натрия (аммония) (уравнение 2.9):

$$C_{\text{реакция}}(KI) = C(Na_2S_2O_3) = \frac{C_{\text{исх}}(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3)}{V_{\text{общ}}}, \quad (2.9)$$

где, $C_{\text{исх}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрация тиосульфата натрия, указанная на емкости с реактивом, моль/л; $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – объем тиосульфата натрия, взятый на приготовление реакционной смеси согласно номеру варианта по табл. 1, мл; $V_{\text{общ}}$ – общий объем реакционной смеси согласно номеру варианта по табл. 1, мл.

$C_{\tau}(\text{KI})$ – концентрация иодида калия в данный момент времени (уравнение 2.10):

$$C_{\tau}(\text{KI}) = C_0(\text{KI}) - C_{\text{реакция}}(\text{KI}), \quad (2.10)$$

Где $C_0(\text{KI})$ – концентрация иодида калия в реакционной смеси в начальный момент времени ($\tau = 0$ с.), моль/л (уравнение 2.11)

$$C_0(\text{KI}) = \frac{C_{\text{исх}}(\text{KI})V(\text{KI})}{V_{\text{общ}}}, \quad (2.11)$$

где $C_{\text{исх}}(\text{KI})$ – концентрация иодида калия, указанная на емкости с реактивом, моль/л; $V(\text{KI})$ – объем иодида калия, взятый на приготовление реакционной смеси согласно номеру варианта по табл. 1, мл; $V_{\text{общ}}$ – общий объем реакционной смеси согласно номеру варианта по табл. 1, мл.

Константа скорости реакции k рассчитывается по формуле (2.12):

$$k = \frac{1}{\tau C_0(\text{KI})} \ln \frac{C_0(\text{KI}) - 0,5C_{\text{реакция}}(\text{KI})}{C_{\tau}(\text{KI})}. \quad (2.12)$$

Среднее значение константы скорости реакции (уравнение 2.13):

$$\bar{k} = \frac{\sum k_i}{n}, \quad (2.13)$$

где n – количество опытов, $n = 5$.

2. Рассчитать вероятную (для 95 %) ошибку определения средней константы скорости процесса (уравнение 2.14):

$$\Delta k = t \sqrt{\frac{\sum_1^5 (k_i - \bar{k})^2}{n(n-1)}}. \quad (2.15)$$

3. Найти относительную погрешность (уравнение 2.16):

$$k = \frac{\Delta k}{\bar{k}} 100\%. \quad (2.17)$$

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные (см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНОГО ЭФИРА

Цель работы: определить константу скорости реакции омыления сложного эфира щелочью.

Сущность работы: Реакциями омыления называют реакции разложения сложных эфиров под действием щелочей, например, взаимодействие уксусно-этилового эфира и гидроксида натрия протекает по реакции: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которая протекает по суммарному второму порядку (по первому порядку для каждого из компонентов). Кинетическое уравнение реакции описывается формулой:

$$w = -\frac{dC_i}{d\tau} = kC_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2} C_{\text{NaOH}}. \quad (2.18)$$

Оборудование и реактивы. Мерная колба объемом 500 мл – 1 шт.; бюретка объемом 25 мл – 1 шт.; коническая колба объемом 100 или 200 мл – 10 шт.; реактор объемом 1000 мл (банка с притертой пробкой) – 1 шт.; мерная пипетка объемом 10 мл – 2 шт.; соляная кислота – 0,05 М раствор; гидроксид натрия – 0,05 М раствор; уксусно-этиловый эфир;

Выполнение работы

1. Вычислить объем эфира, необходимый для приготовления 500 мл его раствора концентрацией 0,05 моль/л по формуле:

$$V_{\text{эф.}} = \frac{C_0^{\text{эф.}} \cdot M_{\text{эф.}} \cdot V_{\text{р-р}}^{\text{эф.}}}{d_{\text{эф.}}} \cdot 1000 = \frac{0,05 \cdot M_{\text{эф.}} \cdot 0,5}{1} \cdot 1000 = 25 \cdot M_{\text{эф.}} \text{ (мл)} \quad (2.19)$$

2. В каждую из конических колб объемом 100 или 200 мл мерной пипеткой налить 10 мл раствора соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/л.

3. Приготовить 500 мл раствора эфира в воде концентрацией 0,05 М: в мерную колбу объемом 500 мл мерной пипеткой рассчитанный в п. 1 объем эфира и довести объем раствора в мерной колбе до метки дистиллированной водой.

4. В емкость объемом 1 л (реактор) вылить приготовленный в п. 2 раствор эфира и добавить при помощи мерного цилиндра 500 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия.

5. Засечь время начала реакции и перемешать раствор.

6. Через 10 минут после начала реакции отобрать из реактора пробу объемом 10 мл при помощи мерной пипетки, перенести ее в коническую колбу объемом 200 мл № 1, содержащую 10 мл раствора соляной кислоты.

7. Еще через 10 минут отобрать из реактора пробу объемом 10 мл при помощи мерной пипетки, перенести ее в коническую колбу объемом 200 мл № 2.

8. Всего надо собрать от 6 до 10 проб.

9. Все пробы титровать щелочью в присутствии фенолфталеина. Титрант – 0,05 М NaOH.

Содержание протокола лабораторной работы

1. Название эфира _____

2. Химическая брутто-формула _____

3. Молярная масса эфира $M_{\text{эф.}} =$ _____ г/моль

4. Концентрация раствора эфира: $C_0^{\text{эф.}} =$ _____ моль/л

5. Объем раствора эфира $V_{\text{р-р}}^{\text{эф.}} =$ _____ мл

6. Объем эфира, взятого на приготовление раствора:

$V_{\text{эф.}} =$ _____ мл

7. Объем раствора щелочи, взятого на омыление:

$V_{\text{NaOH}} =$ _____ мл

8. Концентрация раствора щелочи, взятого на омыление:

$C_{\text{NaOH}} =$ _____ моль/л

9. Объем пробы, отбираемой для анализа: $V_t = \underline{\hspace{2cm}}$ мл

10. Концентрация соляной кислоты: $C_0^{HCl} = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л

11. Объем соляной кислоты, отбираемой для остановки реакции $V_{HCl} = \underline{\hspace{2cm}}$ мл

12. Концентрация щелочи для титрования:

$C_T^{NaOH} = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/л

13. Результаты титрования проб:

Полученные данные внести в таблицу 5.

Таблица 5

Обработка экспериментальных данных

№	t , мин	V_T^{NaOH} , мл
1	10	
2	20	
3	30	
4	40	
5	50	
...		
10	100	

Обработка результатов эксперимента

1. По результатам титрования для каждой из отобранных проб рассчитать концентрацию гидроксида натрия C_t по формуле

$$C_t = \frac{C_0^{HCl} \cdot V_{HCl} - C_T^{NaOH} \cdot V_T^{NaOH}}{V_t} \quad (2.20)$$

и заполнить таблицу 6.

Таблица 6

Обработка экспериментальных данных

№	t , мин	V_T^{NaOH} , мл	C_t	$-\ln C_t$	$1/C_t$	$1/(C_t)^2$
1	10					
2	20					
3	30					
...						
10	100					

2. По данным таблицы построить

- 2.1) зависимость $\ln C_t$ от времени;
- 2.2) зависимость $1/C_t$ от времени;
- 2.3) зависимость $1/(C_t)^2$ от времени.
3. Для каждой из зависимостей построить линейную линию тренда и вывести на график уравнение линии тренда и коэффициент аппроксимации.
4. Выбрать зависимость, у которой коэффициент аппроксимации будет ближе всего к единице.
5. Угловой коэффициент уравнения линии тренда – значение константы скорости реакции.

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные (см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Краткие теоретические сведения

Молекулярная адсорбция

При молекулярной адсорбции (физической, ван-дер-ваальсовой) адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные, или ван-дер-ваальсовы, силы. Физическая адсорбция всегда обратима.

Процесс молекулярной адсорбции происходит вследствие стремления системы к самопроизвольному понижению поверхностного натяжения. При перераспределении компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее снижает поверхностное натяжение.

Адсорбция на поверхности твердого тела

Адсорбция на твердом носителе имеет ряд особенностей, отличающих этот процесс от адсорбции на поверхности раздела фаз газ – жидкость.

1. Неоднородность твердой поверхности.

2. Адсорбция проходит не на всей поверхности, а на так называемых активных центрах, которые характеризуются ненасыщенностью связей.

3. Адсорбцию на твердой поверхности можно представить как обратимый квазихимический процесс.

4. Молекула вещества считается адсорбированной, если она находится в поверхностном слое в течение определенного времени, называемого временем адсорбции (обычно $10^{-12} - 10^{-5}$ с.).

5. Процессы адсорбции являются экзотермическими, поэтому с ростом температуры интенсивность адсорбции снижается.

6. Большинство применяемых сорбентов – это высокопористые тела с исключительно развитой поверхностью, достигающей сотни и тысячи $\text{м}^2/\text{г}$. Адсорбенты поглощают тем больше вещества из объемной фазы, чем больше развита их поверхность. Поэтому адсорбирующую способность адсорбентов принято оценивать по их удельной поверхности, т.е. площади единицы массы адсорбента.

7. Частицы адсорбируемого вещества при адсорбции насыщают некоторую часть неуравновешенных частиц и, следовательно, понижают поверхностное натяжение. Поскольку при этом свободная энергия системы уменьшается, все адсорбционные процессы протекают самопроизвольно.

8. Если на поверхности адсорбента сорбируется только один слой молекул адсорбата, то адсорбция является мономолекулярной; при адсорбции большего числа слоев на поверхности – полимолекулярной.

9. При сорбции вещества из раствора необходимо учитывать, что последний является сложной многокомпонентной системой. При этом каждый компонент раствора теоретически способен взаимодействовать с сорбентом. Чем хуже сорбируется один компонент, тем лучше происходит адсорбция другого.

10. Количественной мерой адсорбции является избыточное (по сравнению с объемным) содержание компонента, измеряемое

обычно в молях на квадратный метр поверхностного слоя сорбента (уравнение 6.1):

$$\Gamma = \frac{n_s}{s}, \quad (3.1)$$

где n_s – количество сорбированного вещества; s – удельная поверхность сорбента, т.е. поверхность единицы массы сорбента.

Для экспериментального исследования адсорбции на твердой поверхности применяют статический и динамический методы.

Статические методы определения адсорбции из растворов сводятся к определению концентрации исходных растворов C_0 , встряхиванию навески адсорбента m_s в каждом растворе в течение времени, необходимого для установления адсорбционного равновесия, фильтрованию и определению равновесной концентрации растворенного вещества в фильтратах. Удельная адсорбция растворенного вещества (уравнение 6.2)

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C^*)V}{m_s} = \frac{\Delta CV}{m_s}, \quad (3.2)$$

где C_0 и C^* – соответственно исходная и равновесная концентрации сорбируемого вещества; V – объем раствора; m_s – масса адсорбента.

В этом случае удельная адсорбция представляет собой количество вещества, сорбированное площадью поверхности 1 кг сорбента.

К числу динамических относится, например, фронтальный хроматографический метод, при котором раствор фильтруется через слой адсорбента, помещенного в колонку. В процессе сорбции отбираются пробы раствора, протекающего через колонку. При отборе проб, как правило, ориентируются на определенный объем раствора, пропущенного через сорбент. Например, пробы отбирают через 10 мл или через 50 мл. Процесс ведут до полного насыщения сорбента адсорбируемым веществом. По данным анализа строят так называемую выходную кривую в координатах концентрация раствора – объем фильтрата. Количество сорбированного вещества рассчитывают по формуле (6.3):

$$n_s = \frac{C_0 V_f}{m_s} \quad (3.3)$$

Изотерма адсорбции на твердой поверхности имеет вид, показанный на рисунке 10. Удельная адсорбция увеличивается с ростом концентрации раствора. Для очень разбавленных растворов характер зависимости практически линейный.

При сравнительно высоких концентрациях величина удельной адсорбции стремится к некоторому постоянному предельному значению Γ_∞ , которое соответствует образованию на поверхности насыщенного мономолекулярного слоя сорбированных молекул. По величине предельной адсорбции можно дать количественную оценку удельной поверхности сорбента (уравнение 3.4):

$$S_0 = \Gamma_\infty N_A S_M, \quad (3.4)$$

где N_A – число Авогадро; S_M – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата (для карбоновых кислот она примерно составляет $20,5 \cdot 10^{-20}$, для спиртов – $21,6 \cdot 10^{-20}$ м²).

На среднем участке процесс адсорбции описывают либо при помощи уравнения Ленгмюра, либо эмпирическим уравнением Фрейндлиха (3.5)

$$\Gamma = Kp^{1/n}. \quad (3.5)$$

Уравнение Фрейндлиха имеет концентрационное ограничение применимости и используется для приблизительных расчетов удельной адсорбции на твердых сорбентах с неоднородной пористой поверхностью.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, выведенное на основании термодинамических и кинетических характеристик адсорбции хорошо согласуется с экспериментальными данными в области как низких, так и высоких концентраций раствора. При низкой концентрации (произведение $KC \ll 1$, соответственно $1 + KC \approx 1$) $\Gamma = \Gamma_\infty KC$, получается линейная зависимость адсорбции от концентрации раствора как в области Генри. При высокой концентрации раствора $1 + KC \approx KC$ значение адсорбции стремится к своему предельному значению. Однако и уравнение Фрейндлиха и Ленгмюра

применимы только в случае образования мономолекулярного слоя адсорбтива.

В случае полимолекулярной адсорбции изотерма адсорбции имеет более сложный характер. Для описания процесса применяют другие теории, например, БЭТ (Бруннауэра, Эммета и Тейлора), которую широко применяют при измерении удельной поверхности порошков и пористых материалов.

Для проверки применимости того или иного уравнения изотермы адсорбции используют линейную форму уравнения. Если экспериментально полученные данные располагаются на этой прямой, то уравнение применимо. В этом случае возможно определить входящие в уравнение изотермы постоянные.

Линейная форма уравнения Фрейндлиха (3.6) определяется в логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C)$:

$$\lg \Gamma = \lg a + 1/n \lg C. \quad (3.6)$$

Если при этом экспериментальные точки укладываются на прямую, то результаты опытов согласуются с уравнением Фрейндлиха. Отрезок ординаты, отсекаемый прямой равен $\lg a$, а тангенс угла наклона – $1/n$.

Приведение уравнения Ленгмюра к линейному виду возможно двумя способами (уравнения 3.7, 3.8):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K C}. \quad (3.7)$$

При такой записи уравнения Ленгмюра график зависимости строят в координатах $1/\Gamma - 1/C$. Свободный член полученного уравнения прямой равен $1/\Gamma_{\infty}$, а угловой коэффициент – $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$.

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K}. \quad (3.8)$$

В этом случае график зависимости строят в координатах $C/\Gamma - C$. Свободный член полученного уравнения прямой равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$, а угловой коэффициент – $1/\Gamma_{\infty}$.

Лабораторная работа № 3

Исследование кинетики молекулярной адсорбции

Цель работы

Установить продолжительность контакта фаз, достаточную для получения изотермы сорбции.

Сущность работы

С целью исследовать кинетику процесса готовят раствор с определенной начальной концентрацией, отмеряют массу сорбента, ориентируясь на соотношение ж:т от 5 до 10. Смесь сорбента и раствора помещают на перемешивающее устройство, включают перемешивание и отбирают пробы раствора через некоторые промежутки времени. Отобранные пробы анализируют. Зависимость концентрации от времени обрабатывают с целью получения продолжительности контакта фаз или иных кинетических характеристик.

Оборудование и реактивы

Перемешивающее устройство (шейкер); бюретка объемом 25 мл – 1 шт.; мерный цилиндр объемом 250 мл – 1 шт.; мерная пипетка объемом 5 мл – 1 шт.; колба круглая объемом 500 мл – 1 шт.; колбы конические объемом 100 мл – 10 шт.; стакан химический объемом 150 мл – 1 шт.; стакан химический объемом 50 мл – 1 шт.; стакан химический объемом 250 – 300 мл – 1 шт.; гидроксид натрия – 0,1 н. раствор; фенолфталеин; растворы карбоновых кислот (муравьиной, уксусной).

Выполнение работы

1. В круглую колбу объемом 500 мл при помощи мерного цилиндра отмеряют 250 мл раствора кислоты, заданного преподавателем.

2. В коническую колбу № 1 вместимостью 100 мл мерной пипеткой на 5 мл отбирают пробу раствора кислоты, взятого на эксперимент, и отставляют в сторону.

3. В полиэтиленовом стакане взвешивают 15,0 г активированного угля.

4. Колбу с раствором помещают на шейкер, высыпают навеску угля в кислоту, включают перемешивание.

5. Каждые 3 минуты из колбы на шейкере мерной пипеткой объемом 5 мл отбирают пробы кислоты в конические колбы на 100 мл с № 2 по № 10.

6. После того, как все пробы отобраны, перемешивание останавливают.

7. Все пробы и исходный раствор кислоты, взятый для проведения серии экспериментов, анализируют на содержание кислоты методом индикаторного титрования с фенолфталеином.

Методика анализа

1. К каждой из проб (конические колбы с № 1 по № 10) прибавляют по 3-4 капли индикатора – фенолфталеина.

2 Добавляют дистиллированную воду, смывая капли фенолфталеина со стенок колбы, до толщины слоя жидкости от 5 до 15 мм.

3. Отобрать раствор щелочи в химический стакан объемом 50 мл.

4. Из стакана раствор щелочи налить в бюретку.

5. Выпустить воздух из носика бюретки, для чего поднять носик бюретки, подставить стакан со щелочью и нажать на шарик.

6. Довести объем щелочи в бюретке до отметки «0».

7. Титровать раствором гидроксидом натрия до перехода окраски фенолфталеина от бесцветной к малиновой, сохраняющейся при перемешивании в течение 30 с.

Содержание протокола лабораторной работы

1. Масса навески угля $g =$ _____ г

2. Концентрация раствора щелочи $C_{(\text{NaOH})} =$ _____ экв/л.

3. Слабая кислота _____ (название и химическая формула).

4. Ориентировочная концентрация кислоты _____ (указана на емкости с кислотой).

5. Объем раствора кислоты, взятый для порведения опыта V_0 _____ мл.

6. Объем аликвоты $V_a =$ _____ мл., взятой для проведения анализа.

7. Заполняют таблицу экспериментальных данных (таблица 7).

Таблица 7

Экспериментальные данные

№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	
8	21	
9	24	
10	27	

Обработка результатов эксперимента

1. Заполняют таблицу, где концентрацию кислоты вычисляют по формуле (3.9)

$$C_i = \frac{C_{\text{NaOH}} V_i}{V_a} \quad (3.9)$$

Таблица 8

Изменение концентрации карбоновой кислоты в зависимости от продолжительности перемешивания:

№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл	C , моль/л
1	0		
2	3		
3	6		
4	9		
5	12		
6	15		
7	18		
8	21		
9	24		
10	27		

2. Строят зависимость концентрации раствора карбоновой кислоты от продолжительности перемешивания.

3. Выявляют продолжительность контакта фаз.

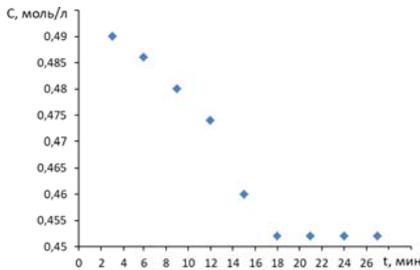


Рис. 2. Зависимость концентрации раствора карбоновой кислоты от продолжительности перемешивания

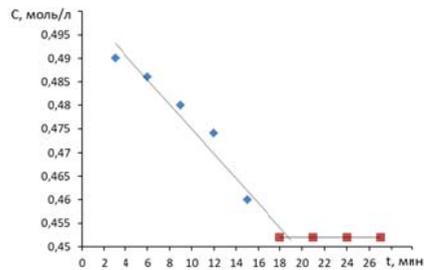


Рис. 3. Определение продолжительности контакта фаз

Продолжительность контакта фаз в примере, показанном на рисунке, составила 19 мин.

3. Вычисляют величину статической обменной емкости сорбента (уравнение 3.10):

$$\text{СОЕ} = \frac{n_0 - n_\infty}{mC} = \frac{C_0V_0 - n_\infty}{mC}, \quad (3.10)$$

где m_C – масса угля, г; n_∞ – количество молей кислоты, оставшихся в растворе на момент равновесия, $n_\infty = C_{10}(V_0 - 50)$.

4. Устанавливают лимитирующую стадию сорбции.

4.1. Выбирают диапазон данных от начала процесса до времени, соответствующему отсутствию зависимости концентрации от времени. В примере это временной интервал от 0 до 20 минут.

4.2. Заполняют таблицу 9 расчётных данных

Таблица 9

Расчётные данные

z номер пробы	t, мин	C_z	n_t , моль	$zV_{\text{пр}}$	C_t , моль/л	$-\ln(C_t/C_0)$	$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$	\sqrt{t}
		C_0		–		–	–	–
1	2	C_1		10				
2	4	C_2		20				
3	6	C_3		30				

где C_z – текущая концентрация кислоты в растворе, моль/л; C_0 – исходная концентрация кислоты в растворе, моль/л.

Концентрации C_0 и C_z вычисляют по формуле (3.11):

$$C = \frac{C_T V_T}{V_a}, \quad (3.11)$$

где C_T – концентрация гидроксида натрия; V_T – эквивалентный объем гидроксида натрия, мл; V_a – объем пробы, взятый для анализа, мл, $V_a = 5$ мл.

C_t – текущая концентрация, приведенная к исходному объему, моль/л, которую вычисляют по формуле (3.12):

$$C_t = \frac{n_t}{V_0}, \quad (3.12)$$

где n_t – количество вещества, оставшееся в растворе на текущий момент времени, n_t рассчитывается по формуле (3.13):

$$n_t = C_z(V_0 - zV_{\text{пр}}), \quad (3.13)$$

где $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, отобранный для последующего определения концентрации, $V_{\text{пр}} = 5$ мл; z – номер пробы.

C_∞ – величина равновесной концентрации кислоты в растворе, которую вычисляют по формуле (3.14)

$$C_\infty = \frac{n_\infty}{V_0}, \quad (3.14)$$

где n_∞ определяется по формуле (3.15)

$$n_\infty = C_{10}(V_0 - 50). \quad (3.15)$$

4.3. Построить зависимость $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = f(t)$, провести для нее линию тренда (рисунок 4-5, формат: линейная, показывать уравнение и величину достоверности аппроксимации R^2).

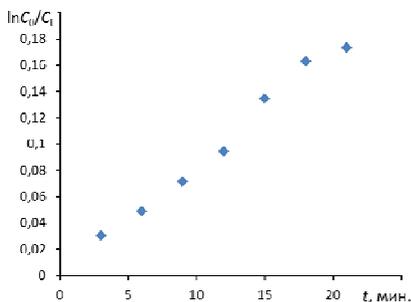


Рис. 4. Зависимость $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ от времени контакта фаз

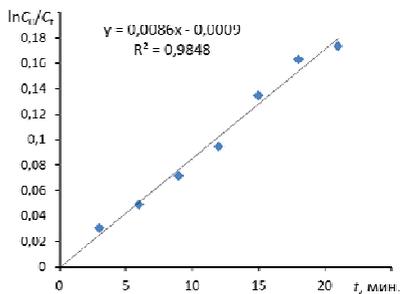


Рис. 5. Построение линии тренда

4.4. Построить зависимость $\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$ от \sqrt{t} , провести для нее линию тренда (Рисунки 6-7, формат: линейная, показывать уравнение и величину достоверности аппроксимации R^2)

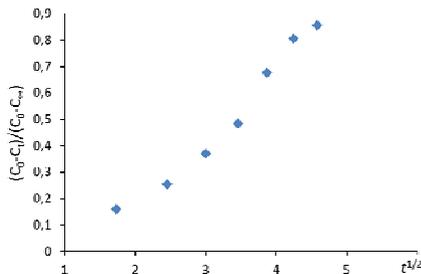


Рис. 6. Зависимость $\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$ от \sqrt{t}

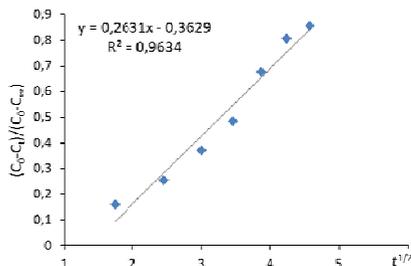


Рис. 7. Построение линии тренда

4.5. Сопоставить величины R^2 для зависимостей п.п. 4.3. и 4.4 и выбрать вариант с R^2 более близким к 1 (в примере лимитирующей стадией является процесс внешней диффузии).

При линейной зависимости $\ln(C_0/C_t) = f(t)$ стадией, определяющей скорость процесса, является диффузия в тонком слое раствора в непосредственной близости от зерна сорбента («пленочная кинетика» или внешнедиффузионная кинетика).

При линейной зависимости $\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$ от \sqrt{t} стадией, определяющей скорость процесса, является диффузия в зерне сорбента («гелевая кинетика»).

4.6. Для выбранного варианта лимитирующей стадии, по значению углового коэффициента уравнения линии тренда определить величину константы скорости процесса.

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные (см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИОНООБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ

Цель работы: исследовать процесс очищения воды ионообменным методом. Определить величину статической обменной емкости и лимитирующую стадию процесса ионного обмена.

Сущность работы: величину статической обменной емкости определяют по величине максимального поглощения, которую получают перемешивая заданное количество катионита и раствор соли металла до состояния равновесия. Лимитирующую стадию процесса определяют, изучая зависимость изменения концентрации металла от продолжительности перемешивания.

Оборудование и реактивы. Тубус (реактор); мешалка; мерный цилиндр объемом 500 мл; мерный цилиндр объемом 10 мл; пипетка мерная объемом 10 мл; колба коническая объемом 250 мл – 2 шт.; кобы конические объемом 100 мл – 10 шт.; бюретка объемом 25 мл – 1 шт.; трилон Б – 0,05 М раствор; мурексид; хлорид аммония – 1 н. раствор; гидроксид аммония – разбавленный 1:1; сульфаты меди, кобальта, никеля – 0,1 М растворы.

Выполнение работы

1. Получить от преподавателя раствор соли металла для исследования.

2. Отобрать пробу раствора соли металла в маркированный химический стакан объемом 100 мл.

3. Провести анализ исходного раствора соли металла.

Анализ содержания меди (2+):

отобрать мерной пипеткой в конические колбы аликвоту объемом 5 мл;

прилить дистиллированную воду до объема 20-30 мл;

добавить по каплям при перемешивании аммиак до получения прозрачного синего раствора,

добавить немного сухого индикатора «мурексид»;

отобрать раствор трилона Б в химический стакан объемом 50 мл;

из стакана раствор трилона Б налить в бюретку,

выпустить воздух из носика бюретки, для чего поднять носик бюретки, подставить стакан с трилоном Б и нажать на шарик;

довести объем трилона Б в бюретке до отметки «0»;

титровать одну из колб с пробой раствором трилона Б до перехода окраски до перехода окраски индикатора в эквивалентной точке от желтой (хаки) к сиренево-фиолетовой;

довести объем щелочи в бюретке до отметки «0»;

провести титрование пробы во второй конической колбе.

Анализ содержания кобальта и никеля:

отобрать мерной пипеткой в конические колбы аликвоту объемом 5 мл;

прилить дистиллированную воду до объема 20-30 мл;

с помощью мерного цилиндра добавить 5 мл раствора хлорида аммония;

добавить немного сухого индикатора «мурексид»

отобрать раствор трилона Б в химический стакан объемом 50 мл;

из стакана раствор трилона Б налить в бюретку,

выпустить воздух из носика бюретки, для чего поднять носик бюретки, подставить стакан с трилоном Б и нажать на шарик;

довести объем трилона Б в бюретке до отметки «0»;

титровать одну из колб с пробой раствором трилона Б до перехода окраски до перехода окраски индикатора в эквивалентной точке от желтой к фиолетовой;

довести объем щелочи в бюретке до отметки «0»;

провести титрование пробы во второй конической колбе.

Желтую окраску раствора поддерживают аммиаком: если в процессе титрования раствор краснеет, то добавить несколько капель аммиака.

4. Заполнить реактор установки катионитом (10 мл катионита перенести в реактор в виде водной взвеси).

5. Залить в реактор 450 мл раствора соли металла.

6. Настроить блок управления мешалки:

= нажать кнопку «сеть»;

= нажать кнопку «установка» для входа в режим настройки блока управления;

= кнопками «выбор» и ▲▼ установить число оборотов (1200);

= нажать кнопку «установка» для выхода из режима настройки;

= погрузить мешалку в реактор и нажать кнопку «пуск».

7. Через каждые 3 минуты отбирать пробы раствора объемом 10 мл (V_p), которые хранят в конических колбах объемом 100 мл. Всего отобрать 10 проб.

8. Определить концентрацию соли металла в каждой пробе, отбирая для анализа 2 аликвоты по 5 мл. Анализ выполнять, используя конические колбы объемом 250 мл.

Внимание!!!! Основная ошибка – неаккуратное проведение аналитических работ. Для избежания этого при анализе проб отбирать аликвоту 5 мл, ее анализировать, показывать результаты анализа преподавателю и только потом анализировать вторую аликвоту 5 мл, которая должна оставаться в конической колбе на 100 мл.

Содержание протокола лабораторной работы

= название соли металла и ее химическая формула;

= ориентировочное значение концентрации соли металла, указанное на емкости с раствором;

= объем раствора соли металла;

= объем катионита;

= объем аликвоты при титровании раствора соли металла V_a = 5 мл;

= Объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование исходного раствора

$$V_{T,1} = \dots\dots\dots\text{мл}$$

$$V_{T,2} = \dots\dots\dots\text{мл}$$

$$V_{T, \text{cp}} = \dots\dots\dots\text{мл}$$

= концентрация раствора трилона Б

Полученные экспериментальные данные представить по примеру таблицы 10

Таблица 10

Экспериментальные данные

№	τ, мин	Объем трилона Б, мл	
		$V_{T,1}$	$V_{T,2}$
Исх.	0		
1	3		
2	6 (3+3)		
3	9 (3+3+3)		
...	...		

Обработка результатов эксперимента

По данным п. 8 заполнить таблицу 11.

Таблица 11

Расчетные параметры

z номер пробы	τ, мин	C_z	α, %	n_τ , моль	$zV_{пр}$	C_τ , моль/л	$-\ln(C_\tau/C_0)$	$\frac{C_0 - C_\tau}{C_0 - C_\infty}$	$\sqrt{\tau}$
		C_0	-		-		-	-	-
1	2	C_1	α_1		10				
2	4	C_2	α_2		20				
3	6	C_3	α_3		30				
...				
10		C_{10}							

где α – текущая степень очистки воды, которую вычислить по уравнению

$$\alpha = \frac{C_0 V_0 - C_z V_z}{V_0 C_0} 100\%, \quad (4.1)$$

где C_z – текущая концентрация катиона металла в растворе, моль/л; C_0 – исходная концентрация катиона металла в растворе, моль/л.

Концентрации катиона металла (C_0 и C_z) в растворе вычислить по формуле:

$$C = \frac{C_T V_T}{V_a}, \quad (4.2)$$

где C_T – концентрация трилона Б (0,05 моль/л); V_T – эквивалентный объем трилона Б, мл; V_a – объем пробы, взятый для определения концентрации катиона металла, мл, $V_a = 5$ мл.

C_τ – текущая концентрация соли металла в пробе, приведенная к исходному объему, моль/л, которую вычислить по формуле:

$$C_\tau = \frac{n_\tau}{V_0}, \quad (4.3)$$

где n_τ – количество моль катионов металла, оставшихся в растворе на текущий момент времени, n_τ рассчитывается по формуле:

$$n_\tau = C_z (V_0 - zV_{пр}), \quad (4.4)$$

где $V_{пр}$ – объем пробы, отобранный для последующего определения концентрации катиона металла, $V_{пр} = 10$ мл; z – номер пробы.

Построить зависимость концентрации соли металла от продолжительности перемешивания $C_z = f(\tau)$.

Построить зависимость степени очистки воды от продолжительности перемешивания $\alpha = f(\tau)$.

Вычислить величину статической обменной емкости:

$$\text{COE} = \frac{n_0 - n_\infty}{V_K} = \frac{C_0 V_0 - n_\infty}{V_K}, \quad (4.5)$$

где V_K – объем катионита, м³; n_∞ – количество молей катионов металла, оставшихся в растворе на момент равновесия, $n_\infty = C_{10} (V_0 - 100)$.

Построить зависимость $\ln(C_0/C_\tau) = f(\tau)$.

Построить зависимость $\frac{C_0 - C_\tau}{C_0 - C_\infty}$ от $\sqrt{\tau}$, где $C_\infty = \frac{n_\infty}{V_0}$

Определить характер лимитирующей стадии процесса.

При прямолинейной зависимости $\ln(C_0/C_\tau) = f(\tau)$ стадией, определяющей скорость процесса обмена ионов, является диффузия обменивающихся ионов в тонком слое раствора в непосредственной близости от зерна ионита («пленочная кинетика» или внешнедиффузионная кинетика). Кинетическая зависимость процесса адсорбции в этом случае подчиняется уравнению первого порядка. В данном

случае можно константа скорости реакции ионного обмена соответствует тангенсу угла наклона зависимости $\ln(C_0/C_\tau) = f(\tau)$ (Рисунок

6). При прямолинейной зависимости $\frac{C_0 - C_\tau}{C_0 - C_\infty}$ от $\sqrt{\tau}$ стадией, опре-

деляющей скорость процесса обмена ионов, является диффузия обменивающихся ионов в зерне ионита («гелевая кинетика»).

8. Определить константу скорости процесса ионного обмена.

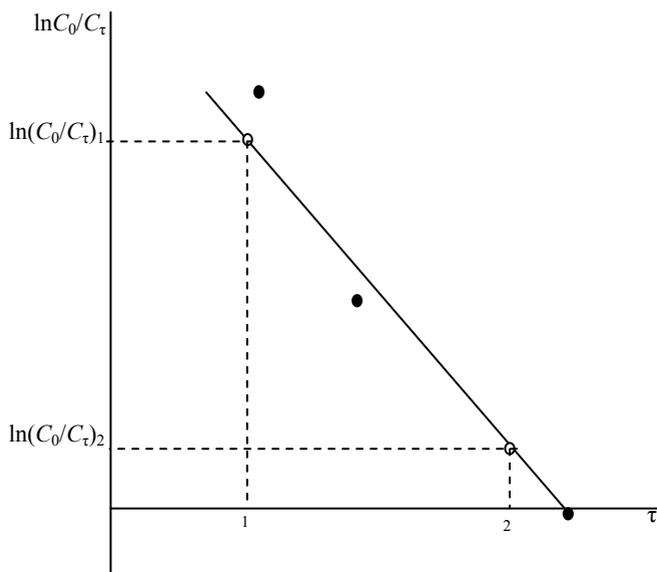


Рис. 6. Обработка графической зависимости $\ln(C_0/C_\tau) = f(\tau)$

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные (см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ

Цель работы

Определение зависимости вязкости образца нефти от температуры и вычисление энергии активации вязкого течения жидкости.

Сущность метода

Температурная зависимость вязкости часто выражается уравнением типа **уравнения Аррениуса**

$$\eta = \mu_0 \cdot e^{\frac{E_{акт}}{RT}}, \quad (5.1)$$

где η – вязкость; μ_0 – предэкспоненциальный множитель (константа Аррениуса); $E_{акт}$ – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \text{ кДж}/(\text{моль} \times \text{К})$); T – термодинамическая температура.

Из анализа приведенной формулы можно сделать вывод о том, что **при увеличении температуры вязкость полимерного материала снижается.**

Оборудование и реактивы

Стеклянный вискозиметр; химический стакан вместимостью 50 мл, химический стакан вместимостью 100 мл, стеклянный стакан вместимостью 1000 мл, проба нефти, груша, гексан (для промывки вискозиметра)

Выполнение работы

1. В стеклянный стакан объёмом 800 или 1000 мл (водяная баня) наливают холодную воду и размещают термометр.

2. Через колено 2 в вискозиметр из химического стаканчика заливают пробу нефти примерно на половину уровня резервуара 6.

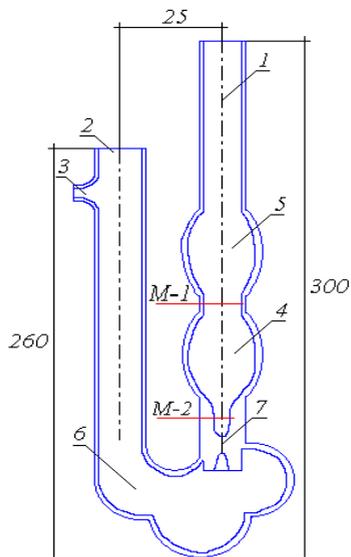


Рис.7.Схема вискозиметра

3. Вискозиметр (Рисунок 7) устанавливают в водяную баню так, чтобы расширение 5 было ниже уровня жидкости в термостате. Далее весь опыт проводят в водяной бане!!!

4. Пробу в вискозиметре выдерживают от 3 до 5 минут при температуре бани для выравнивания температуры нефти и бани.

5. Закрывают пальцами отверстия 2 и 3 и при помощи резиновой груши перемещают нефть в колено 1 выше метки М1, грушу снимают.

6. Отмечают время, за которое жидкость протечет между отметками М1 и М2.

7. Опыт повторяют.

8. Повторяют п.п. 1-7 при 2 других температурах, например, при комнатной температуре (в водяную баню воду не наливают или опыт проводят вне бани) и при температуре горячей воды из-под крана.

Протокол лабораторной работы

Полученные экспериментальные данные представить по примеру таблицы 11

Таблица 11

Экспериментальные данные

№	Температура, °С	Время, с
1		
2		
3		

Обработка результатов эксперимента

Кинематическую вязкость при температуре определения находят по формуле:

$$V_t = K \cdot \tau \left(\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \right), \quad (5.2)$$

где τ - время истечения нефти, с; K - постоянная вискозиметра, зависящая только от геометрических размеров вискозиметра $\left(K = 0,2711 \frac{\text{см}^3}{\text{с}^2} \right)$.

Для определения энергии активации вязкого течения необходимо построить зависимость коэффициента вязкости от температуры. Для этого прологарифмируем уравнение Аррениуса.

$$\ln \eta = \ln \mu_0 + \frac{E_{\text{акт}}}{RT} \quad (5.3)$$

Таким образом, выведена зависимость: логарифм вязкости линейно пропорционален обратной температуре.

$$\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.4)$$

Зная величины температур и рассчитанные для них значения кинематической вязкости, найдем величины обратной температуры и натуральный логарифм от вязкости (таблица 12).

Таблица 12

Расчетные данные

T, °C	η , см ³ /с	1/T, °C ⁻¹	ln(η)
22	13,3	0,045	2,587
28	10,6	0,035	2,360
37	8,7	0,027	2,163

По рассчитанным данным построим график зависимости $\ln\eta=f(1/T)$. Проведем линейную линию тренда для экспериментальных точек, покажем уравнение линии тренда и величину достоверности аппроксимации на графике (рис.8).

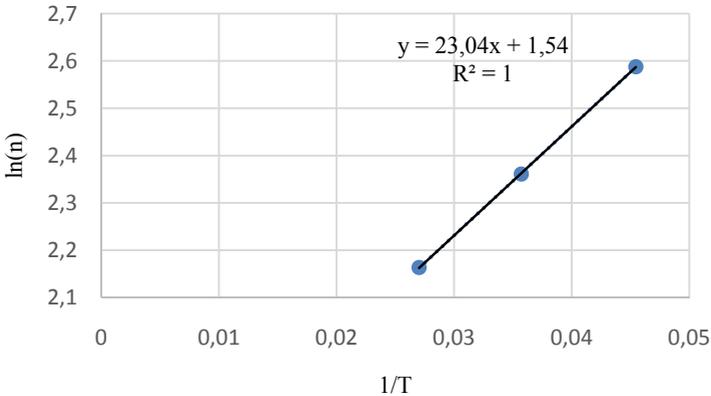


Рис. 8. Зависимость натурального логарифма вязкости от температуры

Энергия активации определяется по экспериментальным данным, умножением свободного члена b уравнения линии тренда на универсальную газовую постоянную R :

$$E_{акт} = b \cdot R = 1,54 \cdot 9,83 = 15,14 \quad (5.5)$$

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.

4. Экспериментальные данные
(см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бажин Н.М.* Начала физической химии: Учебное пособие / Н.М. Бажин, В.Н. Пармон. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 332 с.
2. *Денисов Е.Т.* Химическая кинетика. Учебник для вузов / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
3. *Зарубин Д.П.* Физическая химия: учеб. пособие / Д.П. Зарубин. – М.: ИНФРА-М, 2017. – 474 с.
4. *Ипполитов Е.Г.* Физическая химия / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В.В. Батраков – М.: Издательский центр «Академия», 2013. – 288 с.
5. *Краснов К.С.* Физическая химия. Книга 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учеб. для вузов / К.С.Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; Под ред. К.С. Краснова - 2-е изд., перераб. и доп. – Москва, Высшая школа, 1995. – 319 с
6. Краткий справочник физико-химических величин. Издание 10 / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. – СПб: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
7. *Степановских Е. И.* Физическая химия: теория и практика выполнения расчетных работ: в 2 ч. ч. 1 Экстенсивные свойства гомогенных систем: Учебное пособие / Степановских Е.И., Виноградова Т.В., Брусницына Л.А., – 2-е изд., стер. – М.: Флинта, 2017. – 135 с.
8. *Стромберг А.Г.* Физическая химия. Учебное пособие / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – 4-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2001. – 528 с