

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности 21.05.06*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2021**

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

Кафедра физической химии

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности 21.05.06*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2021

УДК 544.3 (073)

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2. Физическая химия: Методические указания к лабораторным работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *И.В. Берлинский, И.Т. Жадовский, М.А. Пономарева, Ю.А. Машукова*. СПб, 2021. 58 с.

Данные методические указания необходимы для подготовки студентов к предстоящей работе на лабораторных занятиях. Изложены правила работы в лаборатории, указания по технике безопасности, методика проведения опытов и обработки результатов эксперимента.

Предназначены для студентов специальности 21.05.06 "Нефтегазовые техника и технологии".

Научный редактор проф. *О.В. Черемисина*

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

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2021

ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов специальности 21.05.06*

Сост. *И.В. Берлинский, И.Т. Жадовский, М.А. Пономарева, Ю.А. Машукова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
физической химии

Ответственный за выпуск *И.В. Берлинский*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 16.06.2021. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 3,4. Усл.кр.-отт. 3,4. Уч.-изд.л. 3,0. Тираж 75 экз. Заказ 610.

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Обработка результатов физико-химических измерений	6
1.1. Погрешность измерений	6
1.2. Выражение результатов измерений и расчетов	7
2. Термохимия.....	12
Лабораторная работа № 1.....	16
Определение интегральной теплоты растворения соли и теплоты гидратообразования	16
Лабораторная работа № 2.....	21
Определение энтальпии диссоциации слабого электролита	21
3. Электропроводность растворов электролитов.....	25
Лабораторная работа № 3.....	28
Определение степени диссоциации слабого электролита кондуктометрическим способом	28
4. Строение вещества. молекулярные спектры.....	33
Лабораторная работа № 4.....	37
Определение константы нестойкости тиоцианата (роданида) железа фотометрическим методом.....	37
5. Химическая кинетика.....	40
Лабораторная работа № 5.....	42
Определение константы скорости реакции окисления иодида калия персульфатом аммония.....	42
6. Коллоидная химия.....	46
Лабораторная работа № 6.....	50
Исследование кинетики молекулярной адсорбции	50
Библиографический список.....	57

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

$$\varepsilon = \frac{\Delta x_i}{x_{\text{ист}}}. \quad (1.1.1)$$

Абсолютная погрешность результата измерений определяется разностью измеренной и истинной величин

$$\Delta x_i = x_i - x_{\text{ист}}. \quad (1.1.2)$$

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 (1.2.1):

$$\delta x_i = \frac{\varepsilon}{100} x_{\text{ист}} = \frac{s_i}{100} \bar{x}, \quad (1.2.1)$$

где $x_{\text{ист}}$ – истинное значение измеряемой величины; ε – относительная погрешность, т.е. абсолютная погрешность, отнесенная к самой измеряемой величине; \bar{x} – среднее арифметическое значение, которое вычисляется по уравнению (1.2.2):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (1.2.2)$$

в котором: n – число измерений; s_i – величина среднеквадратической погрешности, вычисляемой по уравнению (1.2.3):

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}. \quad (1.2.3)$$

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 (1.2.4):

$$\sigma = t \frac{s_i}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n(n - 1)}} \quad (1.2.4)$$

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													
n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	15
t	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.

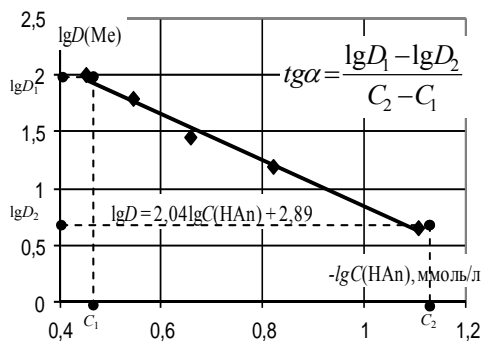


Рис. 1. Пример построения графика и определения величины тангенса угла наклона прямолинейной зависимости

2. ТЕРМОХИМИЯ

Краткие теоретические сведения

Термохимия – раздел физической химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и других физико-химических процессов (адсорбция, фазовые превращения, процессы растворения и др.), а также теплостойкости веществ и зависимости этих свойств от различных параметров состояния: температуры, давления, концентрации реагентов, удельной поверхности и т.д. В настоящее время тепловой эффект многих реакций может быть вычислен по справочным данным в соответствии с законом Гесса. Однако грамотный специалист должен быть знаком с практическими методами определения теплового эффекта.

Термохимические измерения проводят в калориметрах. Простейший калориметр с изотермической оболочкой представляет собой стеклянный стакан, поставленный для уменьшения теплообмена в другой стеклянный или фарфоровый стакан на подставку и снабженный крышкой. Перемешивание раствора осуществляется стеклянной палочкой – мешалкой. Реагирующее вещество может быть помещено в систему в виде раствора при помощи пипетки, либо в сухом виде засыпано через отверстие в крышке калориметра.

Энтальпия калориметрической системы H_{cal} постоянна и складывается из изотермического теплового эффекта $\Delta_r H$ при начальной температуре T_H и теплоемкости калориметрической системы при нагревании до конечной температуры T_K (уравнение 2.1):

$$\begin{aligned} \Delta H_{cal} &= \Delta_r H + C_{cal}(T_K - T_H) = 0 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \Delta_r H &= C_{cal}(T_K - T_H) = C_{cal}\Delta T. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Таким образом, для определения теплового эффекта реакции необходимо знать теплоемкость системы C_{cal} и вызванное реакцией изменение температуры ΔT .

Теплоемкость системы может быть определена экспериментально путем сообщения системе определенного количества тепла или вычислена простым суммированием теплоемкостей различных частей калориметрической системы (уравнение 2.2):

$$C_{cal} = \sum C_i m_i, \quad (2.2)$$

где C_i и m_i – удельные теплоемкости и массы рабочих растворов и деталей, из которых состоит калориметрическая система.

Основная погрешность, возникающая при использовании расчетного метода определения теплоемкости калориметра, состоит в определении границ калориметрической системы. Так, например, включая в калориметрическую систему мешалку и пипетку целиком, мы не учитываем, что их верхние части выходят за пределы калориметра, и не нагреваются до конечной температуры системы. Экспериментальный метод более трудоемкий, зато лишен этого недостатка.

Изменение температуры системы ΔT обычно определяется при помощи термометра Бекмана с ценой деления 0,01 К. Ввиду высокой чувствительности термометра вся шкала его обычно рассчитана на измерение интервала температур 5 К. Перед началом измерений термометр обычно настраивают на заданный диапазон температур, используя запасной верхний резервуар, грубо калиброванный в градусах Цельсия. Если ожидается эндотермический эффект, термометр при начальной температуре

опыта должен показывать 4° , при ожидании экзотермического эффекта – 1° Бекмана, если тепловой эффект заранее не известен, то столбик ртути должен находиться на уровне $2-3^\circ\text{Б}$.

Измерение температуры ведут в три этапа: начальный период, главный период и конечный период. До начала опыта все части калориметрической системы должны приобрести одинаковую температуру, что достигается путем перемешивания раствора не менее 2-3 мин. Для определения температурного хода начального периода измеряют температуру калориметрической системы при постоянном перемешивании раствора в течение 5 мин. с временным интервалом 30 с. Перед проведением начального периода следует убедиться, что температура системы либо совсем не меняется, либо изменяется равномерно (незначительно растет или уменьшается).

По завершении измерения начального периода, **не прерывая отсчета времени и измерений температуры**, приступают к выполнению главного периода: выливают раствор из пипетки, либо добавляют в реакционную систему сухое вещество. Главный период сопровождается значительным изменением температуры и соответствует протеканию химической реакции. Продолжительность главного периода обычно составляет 1-3 мин.

Заключительный период – система приходит в состояние равновесия. Наблюдается постоянство температуры, либо незначительное изменение температуры, как правило, в сторону, противоположную изменению температуры в главном периоде. Для определения изменения температуры во время заключительного периода проводят измерения температуры при постоянном перемешивании в течение 10 мин. через каждые 30 с., затем определяют границу между главным и заключительным периодом, соответствующую установлению равномерного изменения температуры.

Для определения поправок на теплообмен и разности температур предлагается использовать графический метод, предложенный проф. К.П. Мищенко. В первой половине главного периода теплообмен продолжается с той же скоростью, что и в начальном периоде, а во второй – с той же скоростью, что и в конечном периоде. Величину ΔT определяют как разность между

двумя температурами, которые имела бы система в случае мгновенного протекания реакции и в момент времени, соответствующий середине главного периода.

После определения C_{cal} и ΔT рассчитывают наблюдавшийся в реакции тепловой эффект и относят его к числу молей вещества, принявших в ней участие (уравнение 2.3):

$$\Delta_r H = -\frac{C_{cal}\Delta T}{n}. \quad (2.3)$$

Для реакции нейтрализации используют число молей вещества, находившегося в пипетке. Для реакций растворения тепловой эффект относят к числу молей растворенной соли.

Для реакции взаимодействия сильной кислоты со щелочью величина $\Delta_r H$ соответствует ионному уравнению (2.4):



При нейтрализации слабых кислот или оснований значение теплоты нейтрализации может существенно отличаться от стандартного, т.к. в этом случае процесс можно разделить на две стадии:

1) диссоциация слабого электролита (уравнение 2.5):



2) собственно нейтрализация (уравнение 2.6):



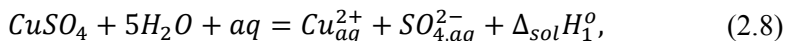
В данном случае тепловой эффект реакции является суммой указанных процессов (уравнение 2.7):

$$\Delta_r H^o = \Delta_{diss}H^o + \Delta_{neutr}H^o. \quad (2.7)$$

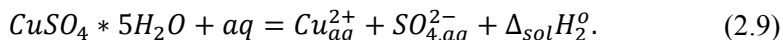
Следовательно, теплота диссоциации может быть вычислена как разность теплового эффекта реакции слабой кислоты и щелочи и теплового эффекта реакции нейтрализации.

При растворении соли $\Delta_r H^o$ является интегральной теплотой растворения соли $\Delta_{sol} H^o$, т.е. теплотой образования раствора конечной концентрации из соли и воды.

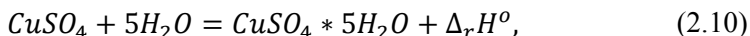
Для реакции образования кристаллогидрата следует рассмотреть другой цикл. Например, для определения $\Delta_r H^o$ образования $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ из безводного сульфата меди и 5 молекул воды можно экспериментально определить два тепловых эффекта: растворения безводной соли (уравнение 2.8)



и растворения кристаллогидрата (уравнение 2.9)



Если вычесть уравнение (2.9) из уравнения (2.8), то получим реакцию образования кристаллогидрата (гидратообразования) (уравнение 2.10)



где $\Delta_r H^o = \Delta_{sol} H_1^o + \Delta_{sol} H_2^o$.

Таким образом, искомый тепловой эффект реакции гидратообразования может быть определен как разность теплот растворения моля безводной соли и моля кристаллогидрата с образованием растворов одинаковой концентрации.

Лабораторная работа № 1

Определение интегральной теплоты растворения соли и теплоты гидратообразования

Цель работы: определение теплового эффекта процессов растворения соли и гидратообразования.

Сущность работы: при растворении солей часто наблюдается экзо- или эндотермический эффект. Для определения теплового эффекта процесса гидратообразования необходимо знать теплоемкость системы и изменение температуры системы, вызванное процессами растворения безводной соли и ее кристаллогидрата

Оборудование и реактивы. Стеклянный стакан объемом 500 мл – 1 шт. Фарфоровый или стеклянный внешний стакан объемом 750 мл – 1 шт. Стеклянная палочка для перемешивания – 1 шт. Кристаллизатор – 1 шт. Штатив с лапками – 1 шт. Термометр Бекмана – 1 шт. Мерный цилиндр объемом 100 мл (для определения объема ртутного баллона термометра Бекмана) – 1 шт. Мерный цилиндр объемом 500 мл – 1 шт. Секундомер – 1 шт. Весы лабораторные – 1 шт. Безводная соль (сульфат меди, никеля или магния). Кристаллогидрат этой соли.

Выполнение работы

1. Собрать калориметрическую установку.
2. Получить у преподавателя наименование соли, с которой будет выполняться эксперимент.
3. Решить задачу. Масса безводной соли 5 г. Какую массу будет иметь эквимольное количество кристаллогидрата этой соли (можно проверить правильность решения у преподавателя)?
4. Отобрать навески безводной соли и кристаллогидрата.
5. Взвесить на технических весах стеклянный внутренний стакан и стеклянную палочку для перемешивания $m_{ст}$.
6. Определить объем ртутного баллона термометра. Для этого опустить «нос» термометра в мерный цилиндр объемом 100 мл, куда предварительно налито 50 мл воды и по разности уровней воды определить объем ртути, V_{Hg} .
7. Во внутренний стакан калориметрической установки поместить 300 мл (300 г) дистиллированной воды V_{H_2O} и опустить в воду термометр Бекмана.
8. Для установления температурного равновесия перед началом опыта выждать 2-3 мин, помешивая воду в стакане.
9. Пустить секундомер и через каждые 30 секунд записывать показания температуры (см. табл.) по термометру Бекмана в течение 5 минут (10 показаний) при постоянном перемешивании (начальный период).
10. Не прекращая отсчета времени и измерения температуры высыпать навеску безводной соли во внутренний стакан калориметра и размешать до полного растворения (главный период). По-прежнему через каждые 30 секунд записывать показания

термометра Бекмана до установления равномерного изменения температуры в калориметрической установке.

11. Получить еще 10 показаний при равномерном изменении температуры как в п. 9 (конечный период).

12. Повторить п.п. 7 – 11 с кристаллогидратом данной соли.

Содержание протокола лабораторной работы

1. Название исследуемой соли и ее формула.

2. Формула кристаллогидрата.

3. Масса безводной соли m_{MeAn} .

4. Решение задачи согласно п. 3 и масса кристаллогидрата $m_{\text{MeAn} \cdot x\text{H}_2\text{O}}$.

5. Масса стеклянного внутреннего стакана + масса стеклянной палочки $m_{\text{ст}} = \dots$, г.

6. Объем дистиллированной воды во внутреннем стакане $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл.

7. Объем ртутного баллона термометра Бекмана V_{Hg} , мл.

8. Масса раствора безводной соли $m_{\text{p-p}_1} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{MeAn}}$.

9. Масса раствора кристаллогидрата:

$m_{\text{p-p}_1} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{MeAn} \cdot x\text{H}_2\text{O}}$.

10. Изменения температуры при опыте с безводной солью и кристаллогидратом:

Таблица 3

Значения изменения температуры с течением времени при проведении опыта с безводной солью и кристаллогидратом

Опыт с безводной солью		Опыт с кристаллогидратом	
Время, с	Температура, °Б	Время, с	Температура, °Б
30		30	
60		60	
90		90	
...		...	

Обработка результатов эксперимента

При оформлении работы все расчеты производятся для каждого опыта отдельно.

1. Результаты эксперимента оформить в виде таблиц:

Таблица 4

Зависимость изменения температуры от времени при опыте с безводной солью

Время, с	Температура, °Б	Время, с	Температура, °Б	Время, с	Температура, °Б
Начальный период		Главный период		Конечный период	

Таблица 5

Зависимость изменения температуры от времени при опыте с кристаллогидратом

Время, с	Температура, °Б	Время, с	Температура, °Б	Время, с	Температура, °Б
Начальный период		Главный период		Конечный период	

2. Построить графики зависимости $T=f(\tau)$, отражая показания температуры по начальному и конечному периодам (рисунок 2).

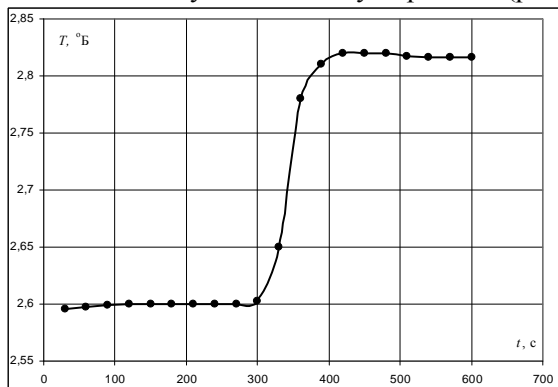


Рис. 2. Образец построения зависимости изменения температуры от времени

3. Обработать полученные графические зависимости по следующей схеме:

- провести линии тренда для начального и конечного периодов;
- соединить последнюю точку начального периода с начальной точкой конечного периода;
- полученную линию разделить пополам;

- через точку середины провести перпендикуляр к оси абсцисс;
- продлить линии тренда начального и конечного периодов до пересечения с перпендикуляром – получим значение изменения температуры ΔT (рисунок 3).

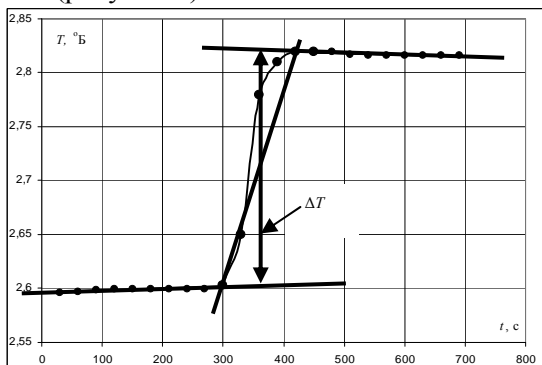


Рис. 3. Пример графической обработки результатов эксперимента

4. Рассчитать теплоемкость калориметрической установки по уравнению (2.1.1):

$$C_{cal} = C_{p-p} m_{p-p} + C_{Hg} V_{Hg} + C_{ст} m_{ст}, \text{ Дж/К}, \quad (2.1.1)$$

где C_{p-p} – удельная теплоемкость раствора, 4,18 Дж/г·К; m_{p-p} – масса раствора во внутреннем стакане, г; C_{Hg} – объемная теплоемкость ртути и стекла, 1,92 Дж/см³·К, V_{Hg} – объем баллона термометра, содержащего ртуть, мл; $C_{ст}$ – удельная теплоемкость стекла, 0,79 Дж/г·К; $m_{ст}$ – общая масса стеклянных частей калориметрической установки, г.

5. Вычислить интегральную теплоту растворения безводной соли и кристаллогидрата по уравнению (2.1.2):

$$\Delta_{soln} H = - \frac{C_{cal} \Delta T}{n_{соли}}, \text{ Дж/моль}, \quad (2.1.2)$$

где $n_{соли}$ – количество вещества соли (безводной или кристаллогидрата), моль.

6. Вычислить тепловой эффект процесса гидратации по уравнению (2.1.3):

$$\Delta_{hydr}H = \Delta_{solv}H_{MeSO_4} - \Delta_{solv}H_{MeSO_4 \cdot nH_2O}. \quad (2.1.3)$$

7. Оценить относительную инструментальную ошибку (уравнение 2.1.4):

$$\varepsilon = \frac{\delta H}{\Delta H} = \sqrt{\left(\frac{\delta C_{cal}}{C_{cal}}\right)^2 + 2\left(\frac{\delta T}{T}\right)^2 + 2\left(\frac{\delta m_{NaOH}}{m_{NaOH}}\right)^2}. \quad (2.1.4)$$

Относительную погрешность расчетного определения теплоемкости системы δC_{cal} обычно принимают равной 3%; погрешность определения температуры определяется ценой деления термометра Бекмана (0,005°Б), массы – технической характеристикой весов (0,01 г).

8. Рассчитать абсолютную погрешность измерения теплового эффекта. Ответ записать по форме: $\Delta H = \Delta H \pm \delta H$.

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.

Определение энтальпии диссоциации слабого электролита

Цель работы: определение суммарного теплового эффекта процессов диссоциации и гидратации слабой кислоты.

Сущность работы: при нейтрализации слабой кислоты щелочью тепловой эффект реакции складывается из эндотермического эффекта диссоциации и экзотермического эффекта процесса нейтрализации. Значение последнего в стандартных условиях составляет величину -55,8 кДж/моль. Для определения теплового эффекта реакции надо определить теплоемкость системы и изменение температуры системы, вызванное реакцией кислоты со щелочью.

Оборудование и реактивы. Стеклянный стакан объемом 500 мл – 1 шт.; фарфоровый или стеклянный внешний стакан объемом 750 мл – 1 шт.; стеклянная палочка для перемешивания – 1 шт.; штатив с лапками – 1 шт.; термометр Бекмана – 1 шт.; мерный цилиндр объемом 50 мл – 1 шт.; мерный цилиндр объемом 500 мл – 1 шт.; секундомер, весы, раствор слабой кислоты (уксусной или муравьиной); гидроксид натрия или калия – раствор концентрацией 1 моль/кг.

Выполнение работы

1. Получить у преподавателя наименование слабой кислоты, с которой будет выполняться эксперимент.

2. Взвесить на технических весах внутренний стакан калориметрической установки, пипетку и стеклянную палочку-мешалку.

3. Определить объем ртутного баллона термометра. Для этого опустить «нос» термометра в мерный цилиндр объемом 50 мл, куда предварительно налито 25 мл воды и, по разности уровней жидкости в цилиндре, определить объем ртути, V_{Hg} .

4. Во внутренний стакан калориметрической установки поместить 300 мл раствора кислоты $V_{\text{к}}$ (отбирать цилиндром на 500 мл). Массу раствора считать равной 300 г, т.к. раствор разбавленный и его плотность можно считать равной единице.

5. Налить в цилиндр около 20 мл раствора щелочи (3/4 объема пипетки) и взвесить. По разности определить массу щелочи (уравнение 2.2.1)

$$m_{\text{щ}} = m_{\text{цилиндра с раствором}} - m_{\text{цилиндра}} \quad (2.2.1)$$

6. Собрать калориметрическую установку.

7. Для установления температурного равновесия перед началом опыта выждать 2-3 мин, помешивая воду в стакане.

8. Пустить секундомер и через каждые 30 секунд записывать показания температуры (см. табл.) по термометру Бекмана в течение 5 минут (10 показаний) при постоянном перемешивании (начальный период).

9. Не прекращая отсчета времени и измерения температуры!!! Налить щелочь в кислоту. По-прежнему через каждые 30 секунд записывать показания термометра Бекмана до

установления до установления равномерного изменения температуры в калориметрической установке (главный период).

10. Получить еще 10 показаний при равномерном изменении температуры в калориметрической установке (конечный период).

Содержание протокола лабораторной работы

1. Название слабой кислоты и ее химическая формула.
2. Концентрация раствора слабой кислоты C_k .
3. Масса стеклянной палочки, г.
4. Масса внутреннего стакана калориметрической установки $m_{\text{стакана}}$, Г.
5. Масса раствора $m_{\text{р-ра}}$, Г.
6. Масса пипетки $m_{\text{цилиндра}}$, Г.
7. Масса пипетки со щелочью $m_{\text{цилиндра}}$ с раствором, Г.
8. Масса щелочи $m_{\text{щ}}$, г и ее химическая формула.
9. Объем раствора щелочи $V_{\text{щ}}$, мл.
10. Концентрация раствора щелочи $C_{\text{щ}}$, моль/л.
11. Объем ртутного баллона термометра V_{Hg} , мл.
12. Измерения температуры:

Таблица 6

Значения изменения температуры с течением времени

Время, с	Температура, °Б
30	
60	
90	
120	
...	

Обработка результатов эксперимента

1. Результаты эксперимента оформить в виде таблицы:

Таблица 7

Результаты лабораторной работы

Время, с	Температура, °Б	Время, с	Температура, °Б	Время, с	Температура, °Б
Начальный период		Главный период		Конечный период	

2. Построить графики зависимости $T=f(\tau)$, отражая показания температуры по начальному и конечному периодам (рисунок 2).

3. Обработать полученные графические зависимости по следующей схеме:

– провести линии тренда для начального и конечного периодов.

– соединить последнюю точку начального периода с начальной точкой конечного периода.

– полученную линию разделить пополам.

– через точку середины провести перпендикуляр к оси абсцисс.

– продлить линии тренда начального и конечного периодов до пересечения с перпендикуляром – получим значение изменения температуры ΔT (рисунок 3).

4. Рассчитать теплоемкость калориметрической установки по уравнению (2.2.2):

$$C_{cal} = C_{p-p}(m_{p-p} + m_{щ}) + C_{Hg}V_{Hg} + C_{ст}m, \text{ Дж/К}, \quad (2.2.2)$$

где C_{p-p} – удельная теплоемкость раствора, 4,18 Дж/г·К; m_{p-p} – масса раствора во внутреннем стакане, г; $m_{щ}$ – масса раствора щелочи в пипетке, г; C_{Hg} – объемная теплоемкость ртути и стекла, 1,92 Дж/см³·К, V_{Hg} – объем баллона термометра, содержащего ртуть, мл; $C_{ст}$ – удельная теплоемкость стекла, 0,79 Дж/г·К; m – общая масса стеклянных частей калориметрической установки, г.

5. Вычислить тепловой эффект процессов нейтрализации и диссоциации по уравнению (2.2.3):

$$\Delta_r H = -\frac{C_{cal}\Delta T}{n_{щ}}, \text{ Дж/моль}, \quad (2.2.3)$$

где $n_{щ}$ – количество вещества щелочи в пипетке, моль, (уравнение 2.2.4)

$$n_{щ} = \frac{C_m m_{p-p}}{1 + C_m M_{щ}}, \quad (2.2.4)$$

где C_m – моляльная концентрация раствора щелочи (KOH или NaOH), моль/кг; m_{p-p} – масса раствора щелочи, кг; $M_{щ}$ – молярная масса щелочи, кг/моль.

6. Пользуясь справочными данными рассчитать $\Delta_{neutr}H_{298}^{\circ}$ процесса нейтрализации: $H^{+} + OH^{-} = H_2O$.

7. Вычислить изменение энтальпии диссоциации по уравнению (2.2.5):

$$\Delta_{diss}H = \Delta_rH - \Delta_{neutr}H. \quad (2.2.5)$$

8. Оценить относительную инструментальную ошибку (уравнение 2.2.6):

$$\varepsilon = \frac{\delta H}{\Delta H} = \sqrt{\left(\frac{\delta C_{cal}}{C_{cal}}\right)^2 + 2\left(\frac{\delta T}{T}\right)^2 + 2\left(\frac{\delta m_{NaOH}}{m_{NaOH}}\right)^2}. \quad (2.2.6)$$

Относительную погрешность расчетного определения теплоемкости системы δC_{cal} обычно принимают равной 3%; погрешность определения температуры определяется ценой деления термометра Бекмана (0,005°Б), массы – технической характеристикой весов (0,01 г).

9. Рассчитать абсолютную погрешность измерения теплового эффекта. Ответ записать по форме: $\Delta H = \Delta H \pm \delta H$.

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. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Краткие теоретические сведения

Электропроводность растворов обусловлена подвижностью ионов, образующихся при диссоциации электролитов в полярных растворителях. Электропроводность растворов электролитов зависит от многих факторов: природы электролита, природы растворителя, концентрации раствора, температуры и др.

Электропроводностью называется величина, обратная сопротивлению (уравнение 3.1):

$$W = \frac{1}{R}, \quad (3.1)$$

где R – сопротивление раствора, Ом; W – электропроводность раствора, Ом⁻¹ или См (сименс).

В кондуктометрии используют удельную и эквивалентную электропроводность.

Удельная электропроводность представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению (уравнение 3.2):

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (3.2)$$

Повышение температуры на 1 К увеличивает удельную электропроводность примерно на 2 – 2,5 %. Это объясняется уменьшением вязкости раствора и степени гидратации ионов, а для растворов слабых электролитов – увеличением степени диссоциации.

Эквивалентная электропроводность (уравнение 3.3):

$$\lambda = \frac{\chi * 10^{-3}}{C_N}, \quad (3.3)$$

где C_N – нормальная концентрация электролита, экв/л. Единицы измерения удельной электропроводности соответственно См·м²·экв⁻¹.

При бесконечно большом разбавлении степень диссоциации $\alpha \rightarrow 1$ и эквивалентная электропроводность стремится к наибольшему значению λ_∞ . В этом случае (уравнение 3.4):

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (3.4)$$

предельная эквивалентная электропроводность равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей ионов при бесконечном разбавлении (закон Кольрауша). Предельные эквивалентные электропроводности ионов являются справочными величинами.

Отношение эквивалентной электропроводности раствора сильного электролита к ее предельному значению λ_{∞} называют коэффициентом электропроводности или «кажущейся степенью диссоциации» (уравнение 3.5).

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}. \quad (3.5)$$

Отношение эквивалентной электропроводности раствора слабого электролита к ее предельному значению λ^{∞} представляет собой степень диссоциации (уравнение 3.6):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}. \quad (3.6)$$

Для оценки участия данного вида ионов в переносе электричества Гитторфом было введено понятие числа переноса иона. Число переноса иона – это отношение количества электричества, перенесенное данным видом ионов q_i к общему количеству электричества $q_{\text{общ}}$, перенесенному всеми видами ионов (уравнение 3.7):

$$t_i = \frac{q_i}{q_{\text{общ}}} = \frac{\lambda_i}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (3.7)$$

Число переноса зависит от природы не только данного иона, но и противоиона. Сумма чисел переноса всех видов ионов в растворе равна единице.

При протекании электрического тока через раствор в приэлектродном пространстве происходит изменение концентрации электролита вследствие движения ионов в электрическом поле и участия ионов в электродных процессах. Допустим, что через раствор электролита MeAn , в котором Me^{z+} – катион металла, An^{z-} – кислотный остаток бескислородной кислоты, проходит некоторое количество электричества q . На катоде происходит восстановление катионов металлов: $\text{Me}^{z+} + z\bar{e} = \text{Me}^0$. Изменение концентрации Me^{z+} в катодном пространстве $\Delta n_{\text{Me}^{z+}} = t_{\text{An}^{z-}} \cdot q$. На аноде протекает процесс окисления анионов: $\text{An}^{z-} = \text{An}^0 + z\bar{e}$. Изменение содержания электролита в анодном пространстве: $\Delta n_{\text{An}^{z-}} = t_{\text{Me}^{z+}} \cdot q$.

Число переноса иона любого знака равно отношению убыли электролита у электрода противоположного иону знака к количеству разложенного электролита (уравнение 3.8):

$$t_{Me^{z+}} = \frac{\Delta n_{An^{z-}}}{n}; t_{An^{z-}} = \frac{\Delta n_{Me^{z+}}}{n}. \quad (3.8)$$

Лабораторная работа № 3.

Определение степени диссоциации слабого электролита кондуктометрическим способом

Цель работы: определить степень и константу диссоциации слабой кислоты путем измерения электропроводности раствора.

Сущность работы: электропроводность раствора электролита зависит от концентрации ионов в растворе и их подвижности. В растворах слабых электролитов концентрация ионов зависит от степени диссоциации. Получив зависимость электропроводности от концентрации электролита, вычисляют его степень диссоциации и константу диссоциации слабого электролита.

Оборудование и реактивы. Кондуктометр или кондуктометр – иономер; магнитная мешалка; химический стакан объемом 100 мл – 5 шт.; химический стакан объемом 50 мл – 1 шт.; химический стакан объемом 250 мл – 1 шт.; мерные колбы объемом 250 мл – 4 шт.; мерная пипетка объемом 50 мл – 1 шт.; мерная пипетка объемом 10 мл – 1 шт.; бюретка для титрования объемом 25 мл – 1 шт.; гидроксид натрия – раствор (концентрация указана на емкости с реактивом); слабая кислота – CH_3COOH или HCOOH – раствор (примерное значение концентрации указано на емкости с реактивом).

Выполнение работы

I. Анализ концентрации раствора слабой кислоты методом кондуктометрического титрования.

1. Получить от преподавателя раствор слабой кислоты.
2. Отобрать аликвоту 10 мл в химический стакан объемом 250 мл.
3. В бюретку залить раствор гидроксида натрия и «занулить» бюретку.

4. Поставить пробу на магнитную мешалку и поместить в раствор якорь магнитной мешалки.

5. Погрузить в стакан с пробой электрод кондуктометра.

6. Долить в стакан для титрования дистиллированную воду до закрытия щели электрода раствором.

7. Включить магнитную мешалку.

8. Зафиксировать показания кондуктометра.

9. Приливать гидроксид натрия из бюретки порциями по 0,5 мл, фиксируя после каждой порции щелочи значение электропроводности раствора.

10. Титрование продолжать до получения изменения хода зависимости удельной электропроводности от объема щелочи.

11. Данные занести в таблицу 8.

II. Получение зависимости удельной электропроводности от содержания слабого электролита в растворе.

1. Приготовить серию из 4 последовательно разбавленных растворов слабого электролита:

1) мерной пипеткой объемом 50 мл отобрать исходный раствор, поместить его в мерную колбу № 1 на 250 мл, довести до метки дистиллированной водой; закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, переворачивая колбу не менее 40 раз;

2) из колбы № 1 в колбу № 2 перенести при помощи мерной пипетки 50 мл раствора, довести объем в колбе № 2 дистиллированной водой до метки, закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, переворачивая колбу не менее 40 раз;

3) повторить с колбами № 3 и № 4.

2. Пробы приготовленных и исходного растворов отобрать в маркированные химические стаканы объемом 100 мл.

3. Измерить удельную электропроводность приготовленных растворов слабой кислоты путем погружения электрода кондуктометра в стакан с раствором. Начинать измерения следует с самого разбавленного раствора. При погружении электрода в раствор необходимо следить за тем, чтобы щель электрода была полностью закрыта раствором. При переходе от одного раствора к другому электрод следует насухо протереть кусочком фильтровальной бумаги.

4. Результаты измерений занести в таблицу 9.

Содержание протокола лабораторной работы

1. Название слабого электролита.

2. Химическая формула слабого электролита.

2. Ориентировочное значение концентрации слабого электролита (указано на емкости с этим электролитом) C , моль/л.

3. Концентрация раствора гидроксида натрия (титранта) C_{NaOH} , моль/л.

4. Объем пробы слабого электролита, взятый для титрования V_a , мл.

5. Заполнить таблицы 8 и 9.

Таблица 8

Данные для построения кривой кондуктометрического титрования

№ п/п	V_{NaOH} , мл	Удельная электропроводность χ , См/м
1	0	
2	0,5	
3	1	
...
34	17	

Таблица 9

Зависимость удельной электропроводности слабого электролита от его концентрации

№ колбы	Концентрация, моль/л (по ориентировочному значению)	Удельная электропроводность χ , См/м
1		
2		
3		
4		

Обработка экспериментальных данных

I. *Определение точного значения концентрации слабого электролита.*

1. По данным таблицы 20 построить кривую кондуктометрического титрования, которая будет иметь вид, показанный на рисунке 4

2. Обработать графически кривую титрования, как показано на рисунке 5: от места пересечения прямых опустить перпендикуляр с оси абсцисс и определить значение эквивалентного объема щелочи.

3. Точное значение концентрации слабого электролита вычислить по формуле (3.1.1):

$$C_{\text{эл-та}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{Э}}}{V_a}, \quad (3.1.1)$$

где $V_{\text{Э}}$ – эквивалентный объем щелочи, определенный по кривой титрования, мл; C_{NaOH} – концентрация раствора щелочи, экв./л; V_a – объем аликвоты слабого электролита, мл.

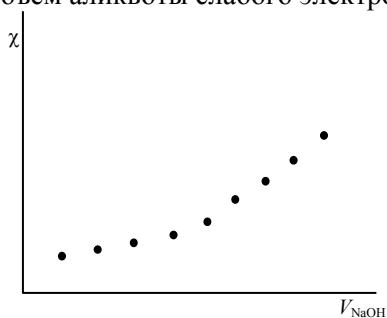


Рис. 4. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты щелочью

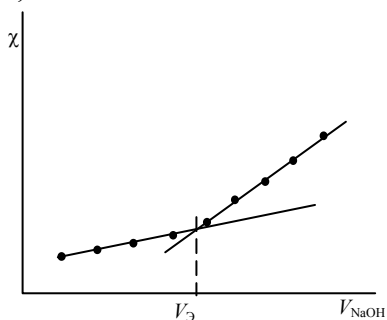


Рис. 5. Графическое определение точки эквивалентности по кривой кондуктометрического титрования

II. Определение константы и степени диссоциации слабого электролита.

Далее в расчетах используется точное значение концентрации слабого электролита, определенное в п. I.

1. Вычислить эквивалентную электропроводность каждого раствора по формуле (3.1.2):

$$\lambda = \frac{\chi * 10^3}{C_N} \quad (3.1.2)$$

2. Заполнить таблицу 10.

Таблица 10

Обработка экспериментальных данных					
Электролит	C , экв/л	χ , См·м ⁻¹	λ , См·м ² ·экв ⁻¹	$1/\lambda$	λC

3. По данным таблицы построить графики зависимостей $\chi = f(C)$ и $1/\lambda = f(\lambda C)$.

4. По графику $1/\lambda = f(\lambda C)$ найти $1/\lambda^\infty$ посредством экстраполяции зависимости на ось ординат $1/\lambda$ и вычислить λ^∞ . Полученное значение λ^∞ сопоставить с данными [1]. При наличии сильного расхождения в дальнейших расчетах рекомендуется использовать справочные данные.

5. Рассчитать значение степени диссоциации по уравнению (3.1.3):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}. \quad (3.1.3)$$

6. Вычислить значение константы диссоциации по уравнению (3.1.4):

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (3.1.4)$$

7. Заполнить таблицу 11.

Таблица 11

Результаты вычислений

Электролит	C, моль/л	α	K_d	$\Delta K_d = K_{d \text{ среднее}} - K_d$
		$K_{d \text{ среднее}} = \dots$		

8. Среднее квадратичное отклонение σ рассчитывают по уравнению (3.1.5):

$$\sigma = t \sqrt{\frac{\sum_1^n (\Delta K_d)^2}{n(n-1)}}, \quad (3.1.5)$$

где t – коэффициент Стьюдента. Для доверительной вероятности $0,95t = 3,2$.

9. Окончательный результат представляют в виде (уравнение 3.1.6):

$$K_d = K_d \text{ среднее} \pm \sigma. \quad (3.1.6)$$

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.

4. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Краткие теоретические сведения

Спектры возникают при переходе системы (например, молекулы) из одного стационарного состояния в другое. При этом система поглощает или испускает энергию в виде кванта, величина которого равна разности энергий двух состояний (уравнение 4.1):

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (4.1)$$

где h – постоянная Планка, ν – частота света.

Благодаря поглощению веществом лучистой энергии в определенной области спектра свет, прошедший через индивидуальную жидкость или раствор, имеет в этой области интенсивность I меньшую, чем интенсивность падающего света I_0 . Уменьшение интенсивности светового потока зависит от числа поглощающих молекул, т.е. от толщины светопоглощающего слоя l и концентрации вещества в растворе C . Для монохроматического излучения зависимость интенсивности поглощаемого света от числа поглощающих молекул описывается законом Бугера-Ламберта-Бера в экспоненциальной форме (уравнение 4.2):

$$I = I_0 * 10^{-\epsilon l C}. \quad (4.2)$$

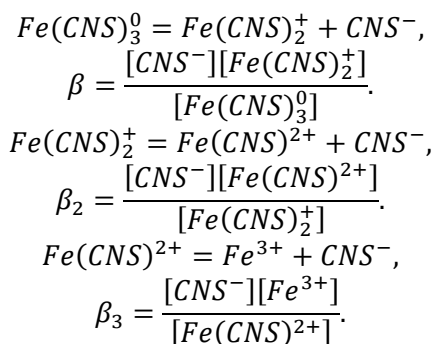
или в логарифмической форме (уравнение 4.3):

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \epsilon l C, \quad (4.3)$$

где ε – коэффициент поглощения, зависящий от единиц измерения концентрации и толщины слоя: если концентрация выражена в моль/л, то ε называют молярным коэффициентом поглощения; ε численно равен обратной толщине слоя жидкости с единичной концентрацией (например, 1 моль/л), уменьшающей интенсивность света в 10 раз. D – оптическая плотность, соотношение (I/I_0) называется пропусканием.

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив только для газов и достаточно разбавленных растворов в инертных растворителях.

С помощью фотометрического исследования окрашенных комплексов в растворах можно определить состав и константу нестойкости этих комплексов. Константой нестойкости называют константу равновесия диссоциации комплекса на составляющие его ионы или молекулы. При этом различают ступенчатые β и общие K_n константы нестойкости. Ступенчатые константы описывают процессы последовательного, постадийного отщепления лигандов по схеме:



Суммарный процесс описывает уравнение (4.4):



с общей константой нестойкости (уравнение 4.5):

$$K_n = \frac{[Fe^{3+}][CNS^-]^3}{[Fe(CNS)_3^0]} = \beta_1\beta_2\beta_3. \quad (4.5)$$

В условиях избытка тиоцианат-иона, т.е. при $[\text{CNS}^-] \gg [\text{Fe}(\text{CNS})_n^{3-n}]$, можно считать концентрацию тиоцианат-ионов приближенно равной заданной в системе концентрации тиоцианата калия (аммония): $[\text{CNS}^-] \approx [\text{KCNS}]$, а убылью тиоцианат-ионов за счет связывания в комплекс с железом пренебречь. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера (уравнение 4.6):

$$[\text{Fe}(\text{CNS})_n^{3-n}] = \frac{D}{\varepsilon l} \quad (4.6)$$

и концентрация свободных ионов железа может быть вычислена по уравнению (4.7):

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}]_{\text{общ}} - [\text{Fe}(\text{CNS})_n^{3-n}] = [\text{Fe}]_{\text{общ}} - \frac{D}{\varepsilon l}. \quad (4.7)$$

Подставим полученные выражения для концентраций и в уравнение для константы нестойкости (4.8):

$$K_n = \frac{\left([\text{Fe}]_{\text{общ}} - \frac{D}{\varepsilon l}\right) [\text{KCNS}]^n}{\frac{D}{\varepsilon l}}. \quad (4.8)$$

Данное уравнение можно привести к виду (уравнение 4.9):

$$\frac{[\text{Fe}]_{\text{общ}}}{D} = \frac{1}{\varepsilon l} + \frac{K_n}{\varepsilon l [\text{KCNS}]^n}. \quad (4.9)$$

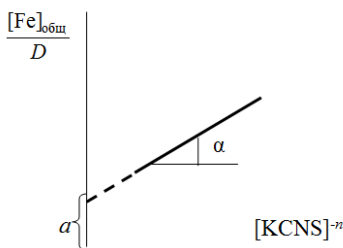


Рис. 6. Графическое определение K_n тиоцианатного комплекса железа

Задавая ряд значений концентрации тиоцианата калия, строят графическую зависимость в координатах, указанных на рисунке 6. Экстраполяцией линейной зависимости на нуль получают на оси ординат отрезок $a = 1/\varepsilon$, а тангенс угла наклона позволяет вычислить константу нестойкости: $\operatorname{tg}\alpha = \frac{K_n}{\varepsilon} = aK_n$.

Таким образом (уравнение 4.10):

$$\varepsilon = \frac{1}{a} \text{ и } K_n = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{a} \quad (4.10)$$

Следует отметить, что данная зависимость будет линейной только в той области концентраций тиоцианат-иона, в которой в растворе преобладает комплекс с определенным координационным числом n . В общем случае на графике по оси абсцисс следует откладывать значения $[\text{CNS}]^{-n}$, где $n = 1, 2, 3, 4$. Кривые будут иметь линейные участки в области преобладания в растворе комплексов с данным n , по которым можно определить ε и K_n этих комплексов.

По значениям констант нестойкости определяют энергии Гиббса образования тиоцианатных комплексов железа (III) по n ступеням (уравнение 4.11):

$$\begin{aligned} Fe(\text{CNS})_n^{3-n} &= Fe^{3+} + n\text{CNS}^-, \\ K_n &= \frac{[Fe^{3+}][\text{CNS}^-]^n}{[Fe(\text{CNS})_n^{3-n}]} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Свободная энергия диссоциации комплекса на ионы равна (уравнение 4.12):

$$\Delta_d G_{298}^o = -RT \ln K_n. \quad (4.12)$$

С другой стороны, по закону Гесса (уравнение 4.13):

$$\Delta_f G_{298}^o(Fe^{3+}) + n\Delta_f G_{298}^o(\text{CNS}^-) - \Delta_f G_{298}^o(Fe(\text{CNS})_n^{3-n}). \quad (4.13)$$

Отсюда свободная энергия образования комплексов равна (уравнение 4.14):

$$\Delta_f G_{298}^o(Fe(\text{CNS})_n^{3-n}) = \Delta_f G_{298}^o(Fe^{3+}) + n\Delta_f G_{298}^o(\text{CNS}^-) + \quad (4.14)$$

$$+ RT \ln K_n.$$

Значения энергий Гиббса образования ионов железа (3+) и тиоцианат-иона берут из справочника.

Таким образом, фотометрический метод позволяет определить константы нестойкости и энергии образования комплексных ионов в растворах, которые используют для расчета ионных равновесий, например, растворимости солей и минералов в присутствии комплексообразующих лигандов.

Лабораторная работа № 4.

Определение константы нестойкости тиоцианата (роданида) железа фотометрическим методом

Цель работы. Определение константы нестойкости и энергии Гиббса образования тиоцианатного комплекса железа (III).

Сущность работы. С помощью фотометрического исследования окрашенных комплексов в растворах можно определить их состав и константу нестойкости.

Оборудование и реактивы. Фотоколориметр; мерная колба объемом 100 мл – 1 шт.; мерные колбы объемом 50 мл – 8 шт.; пипетки градуированные объемом 10 мл – 2 шт.; пипетка мерная объемом 5 мл – 1 шт.; пипетка мерная объемом 1 мл – 1 шт.; маркированные химические стаканы объемом 100 мл – 3 шт.; химический толстостенный стакан объемом 75 мл – 1 шт.; груша или шприц – 1 шт.; стандартный раствор соли железа (концентрация реактива указана на емкости с раствором); азотная кислота – раствор, разбавленный 1:1; роданид аммония (или роданид калия) – 1 М раствор.

Выполнение работы

1. Приготовить рабочий раствор соли железа. В маркированный химический стакан отобрать порцию стандартного раствора соли железа. Из химического стакана в мерную колбу объемом 100 мл мерной пипеткой отобрать 5 мл стандартного раствора соли железа, довести уровень жидкости в мерной колбе дистиллированной водой до метки, закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, переворачивая мерную колбу не менее 40 раз.

3. В 7 мерных колб на 50 мл поместить по 5 мл рабочего раствора железа, по 1 мл азотной кислоты и раствор роданида калия объемом от 2 до 8 мл с шагом в 1 мл.

4. В отдельной мерной колбе объемом 50 мл приготовить раствор сравнения, содержащий 4 мл 1 М раствора роданида калия (или аммония) и 1 мл азотной кислоты.

При приготовлении раствора сравнения необходимо иметь в виду, что это раствор не должен быть окрашен. Присутствие окраски указывает на неверное приготовление раствора.

5. Объем жидкости во всех колбах на 50 мл довести до метки дистиллированной водой.

6. Колбы закрыть пробками и хорошо перемешать.

7. Измерить оптические плотности растворов в кюветках толщиной 1 см при длине волны 480 нм относительно раствора сравнения.

Содержание протокола лабораторной работы

1. Концентрация стандартного раствора соли железа

$C_{Fe}^{ст}$, моль/л.

2. Объем стандартного раствора соли железа, взятый для приготовления 100 мл рабочего раствора $V_{Fe}^{ст}$, мл.

3. Объем рабочего раствора, взятый для приготовления окрашенных растворов роданида железа $V_{Fe}^{раб}$, мл.

3. Концентрация раствора роданида калия (аммония)

C_{KSCN} , моль/л.

4. Толщина кюветы, см.

5. Длина волны, нм.

6. Заполнить таблицу 12.

Таблица 12

Измерения оптической плотности окрашенных растворов роданида железа

V_{KSCN} , мл	D
2	
3	
4	
.....	
8	

Обработка результатов эксперимента

1. Определить концентрацию рабочего раствора соли железа (уравнение 4.1.1):

$$C_{Fe}^{раб} = \frac{C_{Fe}^{ст} V_{Fe}^{ст}}{100}, \quad (4.1.1)$$

где 100 – объем приготавливаемого рабочего раствора соли железа, мл.

2. Вычислить содержание железа в колбах на 50 мл (уравнение 4.1.2):

$$[Fe]_{общ} = \frac{V_{Fe}^{раб} C_{Fe}^{раб}}{50}, \quad (4.1.2)$$

где $C_{Fe}^{раб}$ – концентрация рабочего раствора соли железа, моль/л; $V_{Fe}^{раб}$ – объем рабочего раствора соли железа, взятый для приготовления растворов тиоцианата железа, мл; 50 – объем мерной колбы, мл.

3. Заполнить таблицу 13:

Таблица 13

Обработка экспериментальных данных

$[Fe]_{общ}$, моль/л	V_{KSCN} , мл	D	$\frac{[Fe]_{общ}}{D}$, моль/л	$[KSCN]$, моль/л	$[KSCN]^{-1}$	$[KSCN]^{-2}$	$[KSCN]^{-3}$
	2						
	3						
						
	8						

$[KCNS]$ определяется по уравнению (4.1.3):

$$[KCNS] = \frac{C_{KCNS} V_{KCNS}}{50}, \quad (4.1.3)$$

где $C_{KCNS} = 1$ моль/л; 50 – объем мерной колбы, мл; V_{KCNS} – берется из условий эксперимента, мл;

4. По данным таблицы построить три графика в координатах:

- $\frac{[Fe]_{общ}}{D} = f([KCNS]^{-1})$;
- $\frac{[Fe]_{общ}}{D} = f([KCNS]^{-2})$;
- $\frac{[Fe]_{общ}}{D} = f([KCNS]^{-3})$.

5. Для каждого графика построить линию тренда и вывести ее уравнение и величину R^2 .

6. Выделить тот график, где зависимость будет наиболее прямолинейная для дальнейшей работы.

7. Вычислить K_n и ε по формулам (4.1.4, 4.1.5)

$$\varepsilon = \frac{1}{a}, \quad (4.1.4)$$

$$K_n = \frac{tg\alpha}{a}. \quad (4.1.5)$$

8. Определить значение $\Delta_f G_{298}^0(Fe(CNS)_n^{3-n})$ по формуле (4.1.6):

$$\Delta_f G_{298}^0(Fe(CNS)_n^{3-n}) = \Delta_f G_{298}^0(Fe^{3+}) + n\Delta_f G_{298}^0(CNS^-) + RT \ln K_n. \quad (4.1.6)$$

9. Сделать вывод об устойчивости роданидного комплекса железа.

5. 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):

$$w = \frac{dn_i}{v_i V dt} = \frac{dC_i}{v_i dt}, \quad (5.1)$$

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):

$$w = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}. \quad (5.2)$$

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 5.3 - 5.5). Для реакции:

$$\text{первого порядка: } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_{\tau}}, \quad (5.3)$$

$$\text{второго порядка: } k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_{\tau}} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (5.4)$$

$$\text{третьего порядка: } k = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C_{\tau}^2} - \frac{1}{C_0^2} \right). \quad (5.5)$$

Таким образом, зная порядок реакции можно определить ее константу скорости и, в итоге, установить кинетическое уравнение данного химического процесса. Зная формулу кинетического

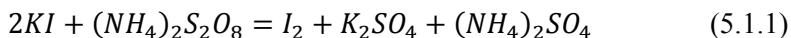
уравнения можно выполнять математическое моделирование данного процесса с целью определить оптимальные условия проведения той или иной технологической операции.

Лабораторная работа № 5.

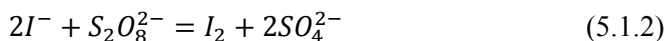
Определение константы скорости реакции окисления иодида калия персульфатом аммония

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

Сущность работы: реакция окисления иодида калия персульфатом аммония (уравнение 5.1.1):



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 иодосульфата: $I^- + S_2O_8^{2-} = SO_4^{2-} + ISO_4^-$, 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 1. 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 14

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 14

№	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 14, соответствующая номеру Вашего варианта с отмеченным временем протекания реакции

Обработка результатов эксперимента

Заполнить таблицу 15.

Таблица 15

Обработка экспериментальных данных

№ опыта	C _{реакция} (KI), МОЛЬ/Л	C _τ (KI), МОЛЬ/Л	k _i , МОЛЬ ⁻¹ ·Л·С ⁻¹	k _i - k̄	(k _i - k̄) ²
			k̄ =		Σ(k _i - k̄) ² = ...

C_{реакция}(KI) – концентрация иодида калия, израсходованного на реакцию с персульфатом натрия (аммония) (уравнение 5.1.3):

$$C_{\text{реакция}}(KI) = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_{\text{исх}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_{\text{общ}}}, \quad (5.1.3)$$

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 5.1.4):

$$C_{\tau}(\text{KI}) = C_0(\text{KI}) - C_{\text{реакция}}(\text{KI}), \quad (5.1.4)$$

где $C_0(\text{KI})$ – концентрация иодида калия в реакционной смеси в начальный момент времени ($\tau = 0$ с.), моль/л (уравнение 5.1.5)

$$C_0(\text{KI}) = \frac{C_{\text{исх}}(\text{KI})V(\text{KI})}{V_{\text{общ}}}, \quad (5.1.5)$$

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 (5.1.6):

$$k = \frac{1}{\tau C_0(\text{KI})} \ln \frac{C_0(\text{KI}) - 0,5C_{\text{реакция}}(\text{KI})}{C_{\tau}(\text{KI})}. \quad (5.1.6)$$

Среднее значение константы скорости реакции (уравнение 5.1.7):

$$\bar{k} = \frac{\sum k_i}{n}, \quad (5.1.7)$$

где n – количество опытов, $n = 5$.

2. Рассчитать вероятную (для 95 %) ошибку определения средней константы скорости процесса (уравнение 5.1.8):

$$\Delta k = t \sqrt{\frac{\sum_1^5 (k_i - \bar{k})^2}{n(n-1)}}. \quad (5.1.8)$$

3. Найти относительную погрешность (уравнение 5.1.9):

$$k = \frac{\Delta k}{\bar{k}} 100\%. \quad (5.1.9)$$

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.

6. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

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):

$$\Gamma = \frac{n_s}{s}, \quad (6.1)$$

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)

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C^*)V}{m_s} = \frac{\Delta CV}{m_s}, \quad (6.2)$$

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):

$$n_s = \frac{C_0 V_f}{m_s} \quad (6.3)$$

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 6.4):

$$S_0 = \Gamma_{\infty} N_A S_M, \quad (6.4)$$

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 – $21,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

На среднем участке процесс адсорбции описывают либо при помощи уравнения Ленгмюра, либо эмпирическим уравнением Фрейндлиха (6.5)

$$\Gamma = Kp^{1/n}. \quad (6.5)$$

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 пря-

мой, то уравнение применимо. В этом случае возможно определить входящие в уравнение изотермы постоянные.

Линейная форма уравнения Фрейндлиха (6.6) определяется в логарифмических координатах $\lg \Gamma = f(\lg C)$:

$$\lg \Gamma = \lg a + 1/n \lg C. \quad (6.6)$$

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 6.7, 6.8):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K C}. \quad (6.7)$$

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 – $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$.

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K}. \quad (6.8)$$

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 № 6.

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 пере-

мешивание 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 оставляют 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 16).

Таблица 16

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 (6.1.1)

$$C_i = \frac{C_{\text{NaOH}} V_i}{V_a} \quad (6.1.1)$$

Таблица 17

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.

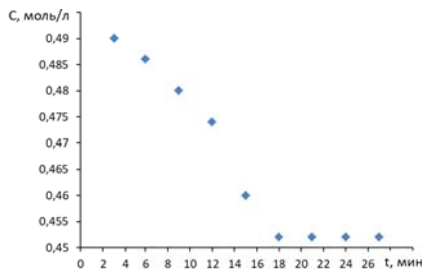


Рис. 7. Зависимость концентрации раствора карбоновой кислоты от продолжительности перемешивания

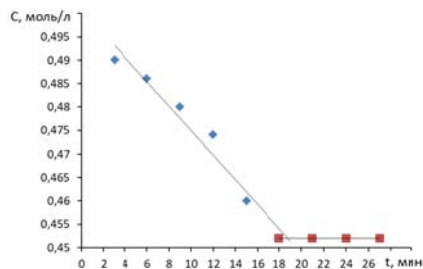


Рис. 8. Определение продолжительности контакта фаз

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

3. Вычисляют величину статической обменной емкости сорбента (уравнение 6.1.2):

$$\text{СОЕ} = \frac{n_0 - n_\infty}{mC} = \frac{C_0V_0 - n_\infty}{mC}, \quad (6.1.2)$$

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 расчётных данных

Таблица 18

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 (6.1.3):

$$C = \frac{C_T V_T}{V_a}, \quad (6.1.3)$$

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 (6.1.4):

$$C_t = \frac{n_t}{V_0}, \quad (6.1.4)$$

где n_t – количество вещества, оставшееся в растворе на текущий момент времени, n_t рассчитывается по формуле (6.1.5):

$$n_t = C_z(V_0 - zV_{\text{пр}}), \quad (6.1.5)$$

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 (6.1.6)

$$C_\infty = \frac{n_\infty}{V_0}, \quad (6.1.6)$$

где n_∞ определяется по формуле (6.1.7)

$$n_\infty = C_{10}(V_0 - 50). \quad (6.1.7)$$

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

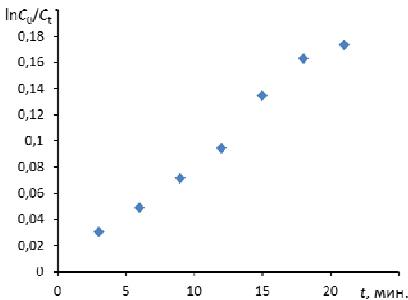


Рис. 9. Зависимость $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right)$ от времени контакта фаз

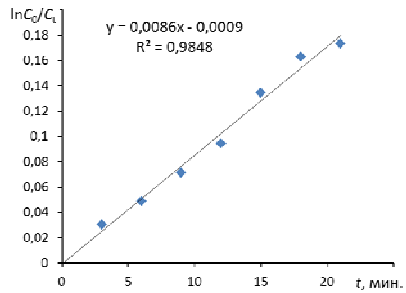


Рис. 10. Построение линии тренда

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

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 $\ln(C_0/C_t) = f(\tau)$ 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.

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. *Борщевский А.Я.* Физическая химия. Том 1. Общая и химическая термодинамика: учебник / А.Я. Борщевский. –М.: ИНФРА-М, 2017. –606 с.
3. *Борщевский А.Я.* Физическая химия. Том 2. Статистическая термодинамика: учебник / А.Я. Борщевский. –М.: Инфра-М, 2017. –383 с.
4. *Денисов Е.Т.* Химическая кинетика. Учебник для вузов / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. –М.: Химия, 2000. –568 с.
5. *Зарубин Д.П.* Физическая химия: учеб. пособие / Д.П. Зарубин. –М.: ИНФРА-М, 2017. –474 с.
6. *Ипполитов Е.Г.* Физическая химия / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В.В. Батраков –М.: Издательский центр «Академия», 2013. –288 с.
7. *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
8. Краткий справочник физико-химических величин. Издание 10 / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. –СПб: «Иван Федоров», 2003. –240 с.
9. *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.
10. *Стромберг А.Г.* Физическая химия. Учебное пособие / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. –4-е изд., испр. –М.: Высшая школа, 2001. –528 с
11. *Берлинский И.В.* Химия, часть 2. Физическая химия: Практикум / И.В. Берлинский, Д.С. Луцкий, М.А. Пономарева – СПб: Изд-во Инфо-да, 2020. – 159 с.

12. *Пономарева М.А.* Физическая химия. Техника безопасности: Методические указания для лабораторных работ / М.А. Пономарева, В.В. Сергеев, В.Н. Сагдиев – СПб: Изд во Инфо-да. 2019. – 24 с.

13. *Берлинский И.В.* Химия, часть 2. Физическая химия. Задачник: Учебно-методическое пособие для самостоятельной работы / И.В. Берлинский, Д.С. Луцкий, М.А. Пономарева – СПб.: Изд во Инфо-да, 2019. – 126 с.

14. *Сергеев В.В.* Химия. Часть.2. Физическая и коллоидная химия: Методические указания к самостоятельной работе / В.В. Сергеев, О.В. Черемисина – СПб.: 2018. – 101с.