

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Методические указания  
к лабораторным работам по дисциплине  
«Физическая и коллоидная химия»**

Донецк  
ДОНТУ  
2020

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Кафедра общей, физической и органической химии**

**Методические указания  
к лабораторным работам по дисциплине  
«Физическая и коллоидная химия»  
для обучающихся нехимических специальностей  
всех форм обучения**

Рассмотрено:

на заседании кафедры общей, физической  
и органической химии  
протокол № 7 от 10 февраля 2020 г.

Утверждено:

на заседании учебно-издательского совета  
ДОННТУ  
протокол № 3 от 27 апреля 2020 г.

Донецк  
ДОННТУ  
2020

УДК 544+544.7(076)  
ББК 24.5+24.6я73  
М54

**Рецензент :**

*Ганнова Юлия Николаевна* - кандидат химических наук, доцент кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет».

**Составители :**

Высоцкий Юрий Борисович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей, физической и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»;

Матвиенко Виктор Григорьевич – кандидат химических наук, профессор кафедры общей, физической и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет»;

Карташинская Елена Сергеевна – доктор химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет».

М54 Методические рекомендации к лабораторным работам по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» [Электронный ресурс]: для обучающихся нехимических специальностей всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физич. и органич. химии; сост.:Ю.Б. Высоцкий, В.Г. Матвиенко, Е.С. Карташинская - Электрон. дан. (1 файл: 8,81 Мб).- Донецк: ДОННТУ, 2020.- Систем. Требования: ZIP-архиватор.

Методические указания включают методики проведения лабораторных работ по отдельным темам курса физической и коллоидной химии. Способствуют формированию знаний и практических навыков обучающихся по проведению химического эксперимента, знакомят с методами математической обработки результатов опытов, учат применению теоретических знаний на практике, способствуют умению делать выводы из результатов эксперимента.

УДК 544+544.7(076)  
ББК 24.5+24.6я73

## Оглавление

Общие правила выполнения лабораторных работ .....	4
Измерения давления насыщенного пара статическим методом в интервале давлений $1 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$ Па.....	6
Определение коэффициента распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями .....	14
Определении взаимной растворимости в системе «фенол – вода» .....	21
Измерение электропроводности и определение степени и константы диссоциации слабых электролитов .....	26
Кондуктометрическое титрование .....	38
Определение теплоты химической реакции.....	42
Термический анализ.....	48
Методы получения коллоидных систем .....	61
Определение поверхностного натяжения и адсорбции ПАВ на границе раздела раствор-воздух.....	62
Определение порога коагуляции золя электролитами .....	74
Определение электрокинетического потенциала золя гидроксида железа методом электрофореза .....	82
Использованная литература .....	93
Приложения .....	94

## **Общие правила выполнения лабораторных работ**

Лабораторные работы являются важной составной частью курса физической и коллоидной химии. Работа в лаборатории помогает закреплению лекционного материала, развивает навыки научного экспериментирования, исследовательского подхода к изучению химии, логического химического мышления.

При проведении химического эксперимента необходимо придерживаться следующих правил.

1. Опыты следует производить только в чистой посуде.
2. Нельзя выливать излишек реактива из пробирки обратно в ёмкость для хранения реактива.
3. Сухие соли необходимо набирать чистым шпателем или ложечкой, причем излишек реактива нельзя высыпать назад в ёмкость с реактивом.
4. Не следует путать пробки, пипетки или шпатели от разных ёмкостей. В противном случае можно испортить весь реактив.
5. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку следует класть на стол внешней стороной.
6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.
7. Отработанные дорогие (например, остатки солей серебра) реактивы необходимо сливать в специально поставленные для них ёмкости.

## **Правила техники безопасности и первая помощь при несчастных случаях**

1. Нельзя брать вещества руками и пробовать их на вкус. При определении вещества по запаху пробирку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия пробирки к носу.
2. Опыты с концентрированными кислотами и щелочами, ядовитыми и летучими веществами следует проводить в вытяжном шкафу.
3. Не наклоняться над отверстием пробирки во избежание попадания брызг на лицо и одежду.
4. Во время нагревания жидкости держать пробирку отверстием в сторону от себя и от товарищей.

5. При разведении концентрированных кислот, особенно серной, необходимо осторожно вливать кислоту в воду!

При нарушении правил безопасности в лаборатории возникает необходимость в оказании неотложной медицинской помощи: порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами.

Следует помнить правила оказания первой помощи:

1. При ранении стеклом необходимо удалить осколки из раны, смазать края раны раствором йода и перевязать бинтом.
2. При ожоге рук или лица реактив необходимо смыть большим количеством воды, затем обработать место ожога разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочами) или раствором соды (в случае ожога кислотой). После этого рану следует снова хорошо промыть водой.
3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожжённое место необходимо обработать раствором перманганата калия, смазать мазью от ожога или вазелином.
4. При химических ожогах глаз обильно промыть глаза водой, используя специальную ванночку, а затем обратиться к врачу.

### **Правила противопожарной безопасности**

1. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь песок, одеяло и т.п.
2. В случае воспламенения горючих веществ быстро погасите горелку, выключите электронагревательные приборы, отставьте сосуд с огнеопасным веществом и тушите пожар:
  - горящие жидкости прикройте одеялом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;
  - загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;
  - в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой.
3. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду (за исключением воспламенения щелочных металлов). До прихода пожарной команды воспользуйтесь углекислотным огнетушителем.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

**Измерения давления насыщенного пара статическим методом  
в интервале давлений 1·10<sup>3</sup> – 5·10<sup>5</sup> Па****Теоретическая часть****1. Гомогенные и гетерогенные системы. Фаза, число компонентов, число степеней свободы. Правило фаз Гиббса.**

Физико-химические системы могут быть гомогенными и гетерогенными. Система гомогенна, когда химические и термодинамические свойства различных частей системы одинаковы. Если свойства различных частей системы неодинаковы и между различающимися по свойствам частями системы существует поверхность раздела, система является гетерогенной. Гетерогенную систему можно рассматривать как совокупность двух или нескольких гомогенных систем.

Фаза – совокупность частей системы, обладающих одинаковыми химическими, и термодинамическими свойствами. Фаза или ее отдельные части, называемые телесными комплексами, отделены от других фаз видимой поверхностью раздела. Можно сказать, что фаза – это гомогенная часть гетерогенной системы. Так, в системе, состоящей из насыщенного, раствора соли, кристаллов соли на дне сосуда и пара над раствором присутствуют три фазы – жидкая, твердая и газообразная. Однако не следует смешивать понятия фазы и агрегатного состояния. В пределах одного агрегатного состояния (кроме газообразного) может быть несколько фаз. Например, система вода – масло является двухфазной жидкой системой: два слоя, между которыми имеется четко выраженная поверхность раздела, образует две фазы, находящиеся в одном агрегатном состоянии – жидком.

Химической составной частью системы называется вещество, которое входит в состав системы и может существовать вне системы. Например, в водном растворе азотнокислого бария содержатся такие виды частиц, как гидратированные ионы  $Ba^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$  и т.д. Однако химических составных частей в системе две (нитрат бария и вода), так как только эти вещества могут существовать вне указанной системы.

Числом компонентов называется число химических составных частей системы, концентрации которых можно изменять независимо друг от друга. Число компонентов в системе меньше химических составных частей системы на число уравнений связи между концентрациями химических составных частей. Если в системе нет химического взаимодействия, то число компонентов совпадает с числом химических составных частей.

Число степеней свободы – это число термодинамических параметров (температура, давление, концентрация веществ), определяющих состояние системы, которое можно произвольно изменять в определенных пределах, не изменяя числа и природы фаз в системе.

Между числом степеней свободы ( $r$ ), числом фаз ( $f$ ) и числом компонентов ( $k$ ) в равновесной системе существует связь, выражаемая правилом фаз Гиббса:

$$r = k - f + 2 \quad (1)$$

где цифра 2 учитывает температуру и давление как два общих для всей системы параметра.

Правило фаз Гиббса описывает условия термодинамического равновесия в гетерогенной системе. Из уравнения (1) следует, что увеличение числа равновесных фаз на единицу уменьшает число степеней свободы также на единицу. Число степеней свободы может принимать только положительные значения и ноль. Таким образом, максимальное число равновесных фаз определяется условием  $r = 0$ . Для однокомпонентной системы максимальное число фаз, которое может одновременно находиться в состоянии равновесия равно 3, для двухкомпонентной системы – 4 и т.д.

## 2. Диаграмма состояния воды

В соответствии с правилом фаз Гиббса система может быть однофазной, двухфазной, трехфазной и т.д., что определяется ее параметрами: давлением, температурой, концентрациями компонентов. Зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условия и ее состава удобно представлять графически в виде диаграмм. Такие диаграммы строятся на основании экспериментальных данных и широко используются как при проведении научных исследований, так и в практических целях.

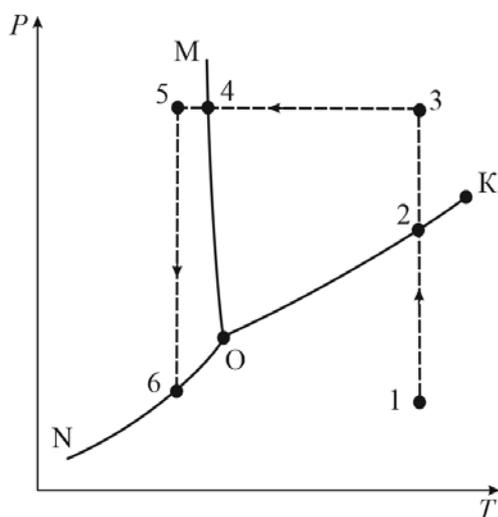


Рис. 1. Диаграмма состояния воды

Для однокомпонентных систем фазовые диаграммы строятся в координатах температура-давление ( $T$ - $P$ ), поскольку постоянный состав системы в этом случае не является параметром. Каждая точка на диаграмме, характеризующая состояние системы или отдельных ее фаз, называется фигуративной точкой.

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния воды и применение правила фаз Гиббса при анализе этой диаграммы.

На рис. 1 приведена

диаграмма состояния воды в области не очень высоких давлений без соблюдения масштаба. Все поле диаграммы разделено тремя линиями, пересекающимися в одной точке (точке  $O$ ), на три поля. Каждое отвечает одному из агрегатных состояний воды — жидкости, льду и пару.

Каждая точка на кривой  $OM$  отвечает однокомпонентной двухфазной системе, в которой находятся в равновесии лед и жидкая вода. Кривая  $ON$  отвечает равновесию между твердой и парообразной фазами, а кривая  $OK$  — равновесию между жидкостью и насыщенным паром. Точка  $K$ , которой заканчивается эта кривая, характеризует критическое состояние. Точка  $O$  относится к системе, в которой в равновесии находятся одновременно три фазы — лед, жидкая вода и пар. Такое равновесие осуществляется при строго фиксированных значениях давления и температуры.

Пусть наша система характеризуется фигуративной точкой 1, которая находится в поле пара. В системе находится одна фаза — насыщенный пар. Число степеней свободы, рассчитанное по правилу фаз Гиббса, равно 2. Это значит, что можно независимо изменять два параметра — давление и температуру в определенных пределах, а система будет оставаться однофазной; Начнем сжимать ненасыщенный пар при постоянной температуре. Фигуративная точка системы будет двигаться вертикально вверх. При определенном давлении пар станет насыщенным и появятся первые капли жидкой фазы. Это произойдет тогда, когда фигуративная точка системы попадет на линию  $OK$  (точка 2). Для точки 2 число степеней свободы равно единице, так как  $k = 1$ ,  $f = 2$ . Мы можем изменять произвольно только один параметр: либо давление, либо температуру, не изменяя числа природы фаз в системе. Второй параметр должен изменяться строго определенным образом с изменением первого для того, чтобы в системе сохранялось равновесие между водой и насыщенным паром, то есть, чтобы фигуративная точка системы находилась на линии  $OK$ .

Дальнейшее уменьшение объема системы при постоянной температуре приводит к тому, что количество жидкости в системе увеличивается, а количество пара убывает. При этом фигуративная точка системы не будет перемещаться по диаграмме и будет находиться в положении 2 до исчезновения последних порций пара. После исчезновения паровой фазы фигуративная точка системы начинает перемещаться в поле жидкости. В точке 3 число степеней свободы равно 2. Снова в определенных пределах можно изменять независимо друг от друга давление и температуру, а в системе будет оставаться одна фаза — жидкая вода.

Начнем понижать температуру системы, которой отвечает точка 3, при неизменном давлении. Фигуративная точка движется горизонтально и в системе присутствует только жидкая вода до тех пор, пока точка не попадет на кривую  $OM$  (точка 4). При этом в системе появится вторая

фаза — кристаллы льда. Число степеней свободы равно 1. Заданному значению давления отвечает только одно значение температуры, при котором в равновесии находится жидкость и кристаллы. Дальнейший отвод теплоты от системы приводит к уменьшению количества жидкости в системе и увеличению количества кристаллов. Фигуративная точка системы не перемещается и находится в положении 4. Когда исчезают последние капли жидкой фазы, вновь появляется дополнительная степень свободы и фигуративная точка системы перемещается в поле льда.

Если снижать давление при постоянной температуре, то фигуративная точка системы (точка 5) движется вертикально вниз и, когда она попадает на кривую равновесия лед-пар (точка 6), в системе появляется вторая фаза — насыщенный пар. Попытки снизить равновесное давление при постоянной температуре не приведут к уменьшению давления, пока в системе будут кристаллы льда. И только тогда, когда исчезают последние кристаллы льда, фигуративная точка системы при снижении давления перемещается вертикально вниз.

### 3. Уравнение Клайперона-Клаузиуса

Между температурой и давлением равновесной двухфазной однокомпонентной системы существует строгая функциональная связь (кривые ОК, ОМ, ОН на фазовой диаграмме, рис.1). Выведем уравнение этой зависимости применительно к равновесию жидкость-пар.

Пусть при температуре  $T$  и давлении  $P$  установилось равновесие между жидкостью и паром. При этом энергии Гиббса одного моля жидкости и пара одинаковы:

$$G_{\text{ж}} = G_{\text{п}} \quad (2)$$

Изменим температуру на  $dT$ . Для того, чтобы в системе сохранялось равновесие между жидкостью и паром, давление должно измениться на величину  $dP$ . Энергии Гиббса жидкости и пара изменятся и станут равными  $G_{\text{ж}} + dG_{\text{ж}}$  и  $G_{\text{п}} + dG_{\text{п}}$ . При новых значениях давления  $P + dP$  и температуры  $T + dT$  равновесие сохраняется, поэтому

$$G_{\text{ж}} + dG_{\text{ж}} = G_{\text{п}} + dG_{\text{п}} \quad (3)$$

или, принимая во внимание равенство (2)

$$dG_{\text{ж}} = dG_{\text{п}} \quad (4)$$

Для величин  $dG_{\text{ж}}$  и  $dG_{\text{п}}$  справедливы соотношения

$$dG_{\text{ж}} = V_{\text{ж}} dP - S_{\text{ж}} dT \quad (5)^1$$

$$dG_{\text{п}} = V_{\text{п}} dP - S_{\text{п}} dT \quad (6)$$

<sup>1</sup> При дифференцировании известных соотношений  $G = H - TS$  и  $H = U + PV$  получаем  $dG = dH - TdS - SdT$  (а) и  $dH = dU + PdV + VdP$  (б). Из подстановки (б) в (а) следует  $dG = dU + PdV - TdS - SdT$  (в). Из 1 начала термодинамики следует  $dQ = dU + PdV$ , а из 2 начала  $dQ = TdS$ . С учетом двух последних выражений (в) принимает вид  $dQ = VdP - SdT$ .

где  $V_{\text{ж}}$  и  $V_{\text{п}}$  — соответственно молярные объемы жидкости и пара;  
 $S_{\text{ж}}$  и  $S_{\text{п}}$  — соответственно молярные энтропии жидкости и пара.

На основании (5) и (6) равенство (4) можно переписать в виде

$$V_{\text{ж}} dP - S_{\text{ж}} dT = V_{\text{п}} dP - S_{\text{п}} dT \quad (7)$$

а далее, преобразуя (7), получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\text{п}} - S_{\text{ж}}}{V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}} \quad (8)$$

где  $(S_{\text{п}} - S_{\text{ж}})$  и  $(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})$  — соответственно изменения энтропии и объема одного моля вещества при переходе его из жидкости в пар при испарении.

Для равновесного процесса испарения, протекающего при постоянных  $T$  и  $P$ , справедливо соотношение

$$S_{\text{п}} - S_{\text{ж}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T} \quad (9)$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  — теплота испарения (изменение энтальпии при переходе одного моля жидкости в пар при данных  $P$  и  $T$ ).

При подстановке (9) в (8) получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})} \quad (10)$$

Это важное соотношение известно как уравнение Клайперона. Оно выражает в дифференциальной форме связь между температурой и давлением в двухфазной равновесной однокомпонентной системе применительно к равновесию жидкость-пар.

Клаузиус упростил уравнение (10), исходя из предположения, что молярным объемом жидкости  $V_{\text{ж}}$ , по сравнению с молярным объемом пара  $V_{\text{п}}$  можно пренебречь, т.е.

$$V_{\text{п}} - V_{\text{ж}} = V_{\text{п}} \quad (11)$$

поскольку  $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$ , и допуская, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа

$$V_{\text{п}} = \frac{RT}{P} \quad (12)$$

Преобразуя (10) с учетом (11) и (12), получаем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{TV_{\text{п}}}, \quad \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad (13)$$

Последнее выражение принято называть уравнением Клапейрона-Клаузиуса. Интегрирование уравнения (13) в пределах  $T_2, P_2, T_1, P_1$  дает:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (14)$$

При известном значении  $H_{\text{исп}}$  и давлении пара при постоянной температуре по уравнению (14) можно рассчитать давление пара при другой температуре. Кроме того; по уравнению (14) можно рассчитать

теплоту испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$ , исходя из давления пара при двух температурах. Однако, при расчетах теплот испарения по экспериментальным значениям давлений насыщенного пара при разных температурах, удобнее пользоваться уравнением, вытекающим из (10) при взятии неопределенного интеграла:

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad (15)$$

$$d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + A$$

где  $A$  — постоянная интегрирования.

Уравнение (15) представляет собой уравнение прямой линии если рассматривать  $\ln P$  как функцию  $\frac{1}{T}$ .

### Экспериментальная часть

Целью работы является экспериментальное определение давления насыщенного пара индивидуальной жидкости (н -бутана и др.) при различных температурах и на основании этих данных вычисление теплоты испарения.

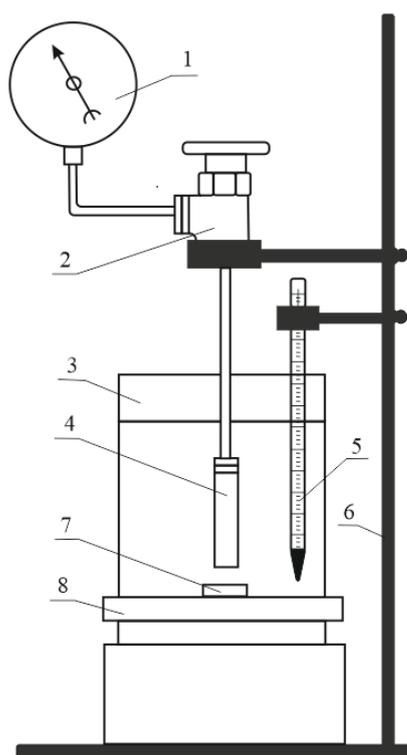


Рис. 2. Схема установки для измерения давления насыщенного пара

1. Установка для измерения давления насыщенного пара статическим методом.

Общая схема установки для измерения давления насыщенного пара жидкости представлена на рис. 2.

Ампула А, изготовленная из немагнитной нержавеющей стали, содержит жидкий н-бутан (или другую индивидуальную жидкость), над которой находится насыщенный пар. Ампула 4 соединена через вентиль 2 с образцовым манометром 1, который позволяет измерить давление в системе. Давление в ампуле 4 определяется только температурой термостата 3. Термостат 3 представляет собой стеклянный стакан, заполненный водой и установленный на магнитной

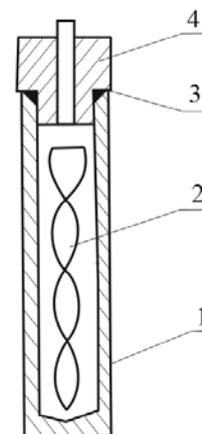


Рис.3 Ампула

мешалке 8. При включении магнитной мешалки вода в термостате перемешивается вращающимся стальным стержнем 7. Температура воды в термостате задается

прибавлением кусочков льда или подогревом печью магнитной мешалки, а измеряется нормальным термометром 5 с ценой деления 0,1 К. Установка в целом собрана на штативе 6.

Ампула (рис. 3) состоит из корпуса 1 и головки 4, которые соединяются с помощью резьбового соединения. Уплотнение между головкой и корпусом обеспечивает фторопластовая прокладка 3. Внутри ампулы находится тонкая никелевая полоска 2, свёрнутая по винтовой линии. При включении магнитной мешалки никелевая полоска начинает вращаться, интенсивно перемешивая жидкую и газовую фазу, что способствует быстрому установлению равновесия.

## 2. Порядок выполнения экспериментальной части работы

Эксперимент проводится следующим образом. Термостат наполняется на 3/4 своей емкости смесью мелкотолченого льда и воды в объемном соотношении 1:5. В него вкладывается стальной стержень для перемешивания, размещенный на магнитной мешалке. Ампула устанавливается вертикально в термостате таким образом, чтобы расстояние от дна термостата до дна ампулы не превышало 4-5 мм. При этом ампула вместе с головкой должна быть полностью погружена в смесь льда и воды. Закрепляют установку в штативе и опускают в термостат термометр. Термометр закрепляют в штативе так, чтобы его ртутный резервуар находился посередине высоты ампулы. Открывают вентиль и включают магнитную мешалку. В течении 5-7 минут идет выравнивание температуры и по истечении этого времени можно приступить к измерениям. Снимают показания манометра после того, как его показания перестанут изменяться с течением времени. При этом осторожно постукивают карандашом по стеклу манометра. Постукивание устраняет влияние трения в механизме манометра на его показания.

При температуре тающего льда необходимо выполнить 3-4 измерения, проверяя температуру по показаниям термометра. После плавления льда начинается подъем температуры. С интервалом 1,5-2°C при постоянно включенной мешалке записывают показания манометра и температуру. Последнее измерение делают при температуре близкой к комнатной.

По окончании эксперимента погружает нижнюю часть ампулы в жидкий азот и когда стрелка манометра дойдет до нуля, перекрывают вентиль.

Результаты опыта заносят в таблицу.

Таблица

№ опыта	Температура $t$ , °C	Температура $T$ , К	$\frac{1}{T}$	Давление $P$ , атм	Давление $P$ , Па	$\ln P$

### 3. Обработка экспериментальных данных и определение теплоты испарения

На основании полученных экспериментальных данных необходимо:

1. Построить графики зависимости давления насыщенного пара *n*-бутана от температуры в координатах  $P$ - $T$  и  $\ln P - \frac{1}{T}$ .
2. Графическим путем найти нормальную температуру кипения  $T_{\text{н.т.к.}}$  жидкости при атмосферном давлении.
3. Из графика зависимости  $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$  определить теплоту испарения (см. рис.1).
4. Определить по  $\Delta H_{\text{исп}}$  и  $T_{\text{н.т.к.}}$  изменение энтропии испарения одного моля жидкости (постоянную Трウトана).

#### Вопросы для самоконтроля

1. Напишите уравнение правила фаз Гиббса.
2. Напишите уравнение правила фаз в применимости к системам, у которых отсутствует газообразная фаза.
3. Сколько степеней свободы имеет система, состоящая из жидкого бензола и насыщенного пара над ним?
4. Можно ли изменить температуру жидкого бензола, находящегося в равновесии с кристаллами бензола и паром?
5. Как изменится число степеней свободы, если в гетерогенной системе дополнительно появится новая фаза?
6. Чему равно максимальное число равновесных фаз трехкомпонентной системы?
7. Чему равно максимальное число степеней свободы двухкомпонентной системы?
8. Можно ли задать произвольно температуру и давление однокомпонентной системы, состоящей из жидкой воды и насыщенного пара?
9. К каким системам, однокомпонентным или многокомпонентным, применимо уравнение Клайперона-Клаузиуса?
10. Сколько фаз в системе, которая описывается уравнением Клайперона-Клаузиуса?
11. Уравнение Клайперона-Клаузиуса применяется для расчета давления пара. О каком паре, насыщенном или ненасыщенном, идет речь?
12. Из каких равновесных фаз состоит система, состояние которой на диаграмме (см. рис. 1) определяется кривой испарения?
13. Из каких равновесных фаз состоят системы, состояния которых на диаграмме (см. рис. 1) задано кривой возгонки?
14. Каков вид уравнения (10) применительно к равновесию твердая фаза - насыщенный пар?
15. Записать уравнение (10) в применении к процессу плавления.

16. Мольный объем какой из равновесных фаз (жидкой или твердой) больше, если температура плавления кристаллов растет с увеличением давления?

17. Чему равно число степеней свободы системы, заданной на диаграмме состояния воды (см. рис. 1) тройной точкой?

18. Во сколько раз возрастет давление насыщенного пара, если температура жидкости, равная 300 К, повысится на 100 К?

Теплота испарения жидкости равна 23,1 кДж/моль.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

### Определение коэффициента распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

#### 1. Теоретическая часть

В равновесной трехкомпонентной системе, состоящей из двух жидких слоев и вещества, растворимого в обеих жидкостях, последнее распределяется между двумя слоями в определенном отношении.

Выясним характер функциональной зависимости между концентрациями третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях на конкретном примере системы, составленной из воды, четыреххлористого углерода и йода.

Вода и четыреххлористый углерод нерастворимы друг в друге и при смешивании образуют два слоя. Добавление четыреххлористого углерода к водному раствору йода приводит к появлению окраски раствора. Это обусловлено тем, что йод, растворимый в четыреххлористом углероде, частично переходит в него из водного слоя. С течением времени концентрация йода в водном слое уменьшается, а в слое четыреххлористого углерода увеличивается.

Процесс перехода йода из одного слоя в другой двусторонний: молекулы йода, находящиеся в слое четыреххлористого углерода, вследствие непрерывного хаотического движения, вновь переходят в водный слой. Число таких переходов в единицу времени тем больше, чем больше концентрация йода в растворе. Понятно, что с течением времени число молекул йода, переходящих в слой четыреххлористого углерода, уменьшается, а число молекул, совершающих обратный переход, увеличивается. В конце концов, наступает такой момент, когда число молекул йода, переходящих в единицу времени из водного слоя в слой четыреххлористого углерода, становится равным числу молекул йода, переходящих из слоя четыреххлористого углерода в водный слой. В системе устанавливается состояние равновесия.

После установления равновесия, при неизменных внешних условиях, концентрация йода в воде и четыреххлористом углероде строго определены и неизменны во времени.

Согласно правилу фаз, рассматриваемая система обладает двумя степенями свободы, поскольку она трехкомпонентная (вода, четыреххлористый углерод, йод) и трехфазная (водный раствор йода, раствор йода в четыреххлористом углероде и пар над ними).

Наличие двух степеней свободы указывает на то, что две из переменных состояния системы можно произвольно изменить, а число и характер фаз останутся при этом неизменными. Изменение двух переменных состояния вызовет лишь соответствующее изменение остальных параметров.

Состояние рассматриваемой системы определяется четырьмя переменными: температурой, давлением пара, концентрацией йода в воде и концентрацией йода в четыреххлористом углероде.

Если в качестве независимых переменных выбрать температуру ( $T$ ) и концентрацию йода в водном слое ( $C_{J(H_2O)}$ ), то концентрация йода в четыреххлористом углероде ( $C_{J(CCl_4)}$ ) будет определяться этими величинами:

$$C_{J(CCl_4)} = \varphi(T, C_{J(H_2O)})$$

При постоянной температуре концентрация йода в четыреххлористом углероде будет определяться только концентрацией йода в воде:

$$T = \text{const}; C_{J(CCl_4)} = \varphi(C_{J(H_2O)})$$

2. Для разбавленных растворов выяснить характер функциональной зависимости между концентрациями распределенного вещества несложно.

Для решения поставленной задачи сравним мольные изобарные потенциалы йода в воде ( $G_{J(H_2O)}$ ) и йода в четыреххлористом углероде ( $G_{J(CCl_4)}$ ). В условиях равновесия эти изобарные потенциалы должны быть равны. В противном случае возник бы самопроизвольный процесс перехода йода из состояния, характеризующегося большим изобарным потенциалом, к состоянию, характеризующемуся меньшим изобарным потенциалом, что несовместимо с равновесием, установившемся в системе. Таким образом,

$$G_{J(H_2O)} = G_{J(CCl_4)} \quad (1)$$

Для разбавленного раствора зависимость  $G$  от концентрации определяется соотношением

$$G = G^\circ + RT \ln C \quad (2)$$

где:  $G^\circ$  – изобарный потенциал растворенного вещества в состоянии, выбранном в качестве стандартного, при котором  $C = 1$ .

В зависимости от способа выражения концентрации стандартное состояние будет различным, будет различным и численное значение  $G^\circ$ . В рассматриваемом случае концентрацию удобно выражать в моль на литр, тогда  $G^\circ$  будет изобарным потенциалом йода в воде или четыреххлористом углероде при молярности йода, равной единице. При этом предполагается, что при стандартной концентрации выполняется уравнение (2), т.е. законы разбавленных растворов справедливы и при стандартной концентрации. Обычно это не так, и поэтому  $G^\circ$  приходится относить не к реальному, а к гипотетическому раствору, в котором при  $C = 1$  моль/л выполняются законы разбавленных растворов.

Применительно к раствору йода в воде и в четыреххлористом углероде соотношение (2) запишется следующим образом

$$G_{J(H_2O)} = G_{J(H_2O)}^\circ + RT \ln C_{J(H_2O)} \quad (3)$$

$$G_{J(CCl_4)} = G_{J(CCl_4)}^\circ + RT \ln C_{J(CCl_4)} \quad (4)$$

На основании (1) правые части этих соотношений равны, откуда следует, что

$$RT(\ln C_{J(CCl_4)} - \ln C_{J(H_2O)}) = G_{J(H_2O)}^\circ - G_{J(CCl_4)}^\circ$$

или

$$\ln \frac{C_{J(CCl_4)}}{C_{J(H_2O)}} = \frac{G_{J(H_2O)}^\circ - G_{J(CCl_4)}^\circ}{RT} \quad (5)$$

Соотношению (5) можно придать также следующий вид

$$\frac{C_{J(CCl_4)}}{C_{J(H_2O)}} = e^{\frac{G_{J(H_2O)}^\circ - G_{J(CCl_4)}^\circ}{RT}} \quad (6)$$

При постоянной температуре  $G_{J(H_2O)}^\circ$ ,  $G_{J(CCl_4)}^\circ$  и сама температура имеют определенные численные значения и, таким образом, все выражение, стоящее в правой части (6) является константой. Эта константа всюду дальше обозначена буквой  $K_\phi$ , и названа коэффициентом распределения.

Итак,

$$\frac{C_{J(CCl_4)}}{C_{J(H_2O)}} = K_\phi \quad (7)$$

Коэффициент распределения показывает, в каком соотношении распределяется растворенное вещество между двумя растворителями, находящимися в равновесии.

Числовое значение  $K_{\Phi}$  зависит от химической природы обоих растворителей и растворенного вещества, а также от температуры.

Из самого вывода следует, что пока выполняются законы разбавленных растворов,  $K_{\Phi}$  в уравнении (7) не зависит от концентрации.

3. В том случае, когда концентрации растворенного вещества таковы, что раствор нельзя считать разбавленным, вместо уравнения (2) следует использовать уравнение

$$G = G^{\circ} + RT \ln a \quad (8)$$

в котором концентрация заменена активностью, т.е. такой фиктивной концентрацией, которую должен был иметь раствор для того, чтобы уравнение (2) выполнялось при любых значениях концентраций. Применительно к рассматриваемой задаче, уравнение (8) можно представить в виде

$$G_{J(H_2O)} = G_{J(H_2O)}^{\circ} + RT \ln a_{J(H_2O)} \quad (9)$$

$$G_{J(CCl_4)} = G_{J(CCl_4)}^{\circ} + RT \ln a_{J(CCl_4)} \quad (10)$$

В (9) и (10)  $a_{J(H_2O)}$  и  $a_{J(CCl_4)}$  – активности йода соответственно в воде и четыреххлористом углероде. Они имеют размерность концентрации. Если активности выражать в моль растворенного вещества на 1 л раствора, то  $G_{J(H_2O)}^{\circ}$  и  $G_{J(CCl_4)}^{\circ}$  в уравнениях (9) и (10) совпадут с соответствующими величинами в уравнениях (3) и (4).

Повторяя рассуждения, проделанные выше для разбавленных растворов, можно получить связь между активностями йода в четыреххлористом углероде и воде

$$\frac{a_{J(CCl_4)}}{a_{J(H_2O)}} = K_{\Phi} \quad (11)$$

Очевидно уравнение (II) переходит в (7) в том случае, когда растворы разбавлены и активности можно заменить концентрациями. Таким образом, уравнение (7) является частным случаем уравнения (II). Несмотря на большую общность последнего уравнения, оно редко используется в практических расчетах из-за сложностей, связанных с определением активности растворенного вещества.

4. В том случае, когда растворенное вещество летуче, его давление пара описывается законом Генри, который может быть положен в основу вывода уравнения (7).

Согласно закону Генри, парциальное давление пара растворенного вещества над раствором пропорционально его концентрации в растворе.

Следовательно, для рассматриваемого случая можно написать:

$$P_{J(H_2O)} = K_{J(H_2O)} \cdot C_{J(H_2O)} \quad (12)$$

$$P_{J(\text{CCl}_4)} = K_{J(\text{CCl}_4)} \cdot C_{J(\text{CCl}_4)} \quad (13)$$

где:  $P_{J(\text{H}_2\text{O})}$  и  $P_{J(\text{CCl}_4)}$  – парциальные давления паров йода над растворами его в воде и четыреххлористом углероде соответственно;

$K_{J(\text{H}_2\text{O})}$  и  $K_{J(\text{CCl}_4)}$  – коэффициенты пропорциональности, зависящие от химической природы растворителей и растворенного вещества и от температуры.

После установления равновесия парциальные давления паров йода над водой и четыреххлористым углеродом должны быть одинаковы, т.е.

$$P_{J(\text{H}_2\text{O})} = P_{J(\text{CCl}_4)} \quad (14)$$

Действительно, при условии неравенства парциальных давлений, например: в случае, когда  $P_{J(\text{CCl}_4)} > P_{J(\text{H}_2\text{O})}$  пары йода будут переходить от мест с большим давлением к местам с меньшим давлением.

В результате парциальное давление паров йода над слоем четыреххлористого углерода уменьшится, молекулы йода из четыреххлористого углерода будут переходить в пар и концентрация их в жидкости уменьшится. Изменение же концентрации во времени увеличивается в отсутствие равновесия в системе.

Таким образом, необходимым условием равновесия является соблюдение равенства (14).

Принимая во внимание (12) и (13), из равенства (14) можно получить

$$K_{J(\text{H}_2\text{O})} \cdot C_{J(\text{H}_2\text{O})} = K_{J(\text{CCl}_4)} \cdot C_{J(\text{CCl}_4)}$$

откуда следует, что

$$\frac{K_{J(\text{H}_2\text{O})}}{K_{J(\text{CCl}_4)}} = \frac{C_{J(\text{CCl}_4)}}{C_{J(\text{H}_2\text{O})}},$$

т.е. при постоянной температуре отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях должно быть постоянным при различных его концентрациях. Это отношение, как указывалось выше, носит название коэффициента распределения и обозначается буквой  $K_{\text{ф}}$  (7).

5. Коэффициент распределения можно вычислить по формуле (7), определив концентрацию растворенного вещества в обоих слоях. Можно также вычислить  $K_{\text{ф}}$ , зная исходную и равновесную концентрацию третьего компонента в одном из слоев.

Найдем соотношение, связывающее коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом с исходной и равновесной концентрацией йода в водном слое.

Пусть для опыта взято  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  мл водного раствора йода, исходная концентрация которого  $C$  миллимоль в миллилитре. Следовательно, во

взятом объеме раствора содержится  $V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C$  миллимоль йода. После добавления четыреххлористого углерода часть йода перейдет из водного слоя в слой четыреххлористого углерода. Концентрация йода в водном слое уменьшится. Допустим, что по достижении равновесного состояния концентрация йода в водном слое станет равной  $C_{\text{J}(\text{H}_2\text{O})}$ . Теперь в водном слое будет содержаться  $V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{J}(\text{H}_2\text{O})}$  миллимоль йода и, следовательно, в четыреххлористый углерод перейдет  $(V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C) - (V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{J}(\text{H}_2\text{O})})$  миллимоль йода. Если объем прилитого  $\text{CCl}_4$  равен  $V_{\text{CCl}_4}$  мл., то концентрация йода в слое четыреххлористого углерода  $C_{\text{CCl}_4}$  выразится соотношением

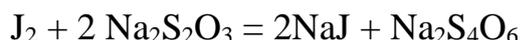
$$C_{\text{J}(\text{CCl}_4)} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}(C - C_{\text{J}(\text{H}_2\text{O})})}{V_{\text{CCl}_4}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{CCl}_4}}(C - C_{\text{J}(\text{H}_2\text{O})}) \quad (15)$$

Подставив (15) и (7), получим уравнение, пригодное для подсчета коэффициента распределения

$$K_{\phi} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}(C - C_{\text{J}(\text{H}_2\text{O})})}{V_{\text{CCl}_4} \cdot C_{\text{J}(\text{H}_2\text{O})}} \quad (16)$$

При использовании формулы (16) необходимо экспериментально определить начальную и равновесную концентрацию йода в водном слое. С этой целью можно использовать метод титрования.

Свободный йод определяют обычно титрованием его раствором тиосульфата натрия. Последний восстанавливает  $\text{J}_2$  до  $\text{J}^-$  согласно уравнению:



В качестве индикатора применяется раствор крахмала. Свободный йод вызывает в растворе крахмала синее окрашивание, тогда как в присутствии ионов йода раствор крахмала бесцветен. Это свойство крахмала используют для определения эквивалентной точки. Если к титруемому раствору йода прибавить немного раствора крахмала, жидкость окрасится в синий цвет. При титровании ее окраска исчезает тотчас же, как только весь йод восстановится в йодистый натрий согласно вышеприведенному уравнению. Пусть для титрования взято по  $V'$  мл исходного и равновесного водных растворов йода и титрование ведется раствором, концентрация которого равна  $C_n$  миллиграмм-эквивалентов на 1 мл; на титрование исходного раствора пошло  $V''$  мл. раствора тиосульфата натрия, на титрование равновесного –  $V'''$  мл.

Очевидно, что число миллиграмм-эквивалентов тиосульфата натрия, пошедшее на титрование, равно числу миллиграмм-эквивалентов йода в исследуемой пробе водного раствора йода, т.е.:

$$V'' \cdot C_{\text{н}} = V' \cdot C$$

$$V''' \cdot C_{\text{н}} = V' \cdot C_{\text{J(H}_2\text{O)}}$$

откуда следует, что концентрация исходного раствора йода в воде

$$C = \frac{V'' \cdot C_{\text{н}}}{V'} \quad (17)$$

а равновесная концентрация йода в воде

$$C_{\text{J(H}_2\text{O)}} = \frac{V''' \cdot C_{\text{н}}}{V'} \quad (18)$$

Последние уравнения и служат для расчета концентрации исследуемого раствора по результатам титрования.

Для определения коэффициента распределения нет надобности вычислять концентрации растворов. Действительно, подставив значения  $C$  и  $C_{\text{J(H}_2\text{O)}}$  из (17) и (18) в (16), после несложных преобразований получим:

$$K_{\phi} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}(V'' - V''')}{V_{\text{CCl}_4} \cdot V'''} \quad (19)$$

## II. Экспериментальная часть

Целью настоящей работы является проверка закона распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом. Для этого находят ряд числовых значений  $K_{\phi}$  при одной и той же температуре и различных равновесных концентрациях йода в воде и четыреххлористом углероде. Критерием справедливости закона распределения для данного конкретного случая будет служить постоянство коэффициента распределения (конечно, в пределах ошибок опыта).

Для того, чтобы в результате распределения создать различные равновесные концентрации йода в растворах, поступают следующим образом. В три склянки с притертыми пробками наливают по 50 мл водного раствора йода ( $V_{\text{H}_2\text{O}} = 50$  мл). Затем в первую склянку прибавляют 0,5 мл четыреххлористого углерода  $V_{\text{CCl}_4} = 0,5$  мл, во вторую – 1 мл ( $V_{\text{CCl}_4} = 1$  мл) и в третью 1,5 мл ( $V_{\text{CCl}_4} = 1,5$  мл). После этого содержимое склянок взбалтывают в течение часа. Встряхивание должно быть настолько интенсивным, чтобы четыреххлористый углерод разбивался на мелкие капельки. Благодаря этому поверхность соприкосновения воды и четыреххлористого углерода возрастает и переход молекул йода из одного растворителя в другой ускоряется, а вместе с тем ускоряется и достижение равновесного состояния.

По прошествии часа взбалтывание прекращают и оставляют склянки стоять в течение часа, чтобы их содержимое вполне отстоялось.

За это время анализируют исходный раствор йода в воде. С этой целью в колбочку для титрования наливают 20 мл. исходного раствора и прибавляют 1 мл раствора крахмала. Бюретку заполняют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия и титруют пробу до исчезновения

окраски. Сделав отсчет по бюретке, записывают число мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование. Затем опыт повторяют второй раз. Если результаты двух измерений расходятся не более чем на 0,1 мл, анализ исходного раствора можно считать законченным. При больших расхождениях результатов параллельных определений опыт следует повторить еще раз.

После отстаивания содержимого склянок, в которых производилось распределение йода, определяют равновесные концентрации йода в водных слоях. Из каждой склянки пипеткой осторожно отбирают две пробы по 20 мл водного раствора йода и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала.

Определив объем 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование 20 мл водного раствора йода после распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом, по формуле (19) вычисляют коэффициент распределения.

Результаты измерений и расчета записывают в таблицу.

Таблица

Определение коэффициента распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой. Температура опыта, °С

№ измерения	Объем $\text{H}_2\text{O}$ , мл	Объем $\text{CCl}_4$ , мл	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование 20 мл водного раствора йода, мл		Коэффициент распределения, $K_{\text{Ф}}$
			до распределения $V''$ , мл	после распределения $V'''$ , мл	

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

#### Определении взаимной растворимости в системе «фенол – вода»

Цель работы: экспериментальным путем построить диаграмму ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей системы «фенол – вода».

#### Теоретические основы работы

Системы «жидкость – жидкость» можно разделить на три группы:

- 1) системы с полной взаимной растворимостью компонентов (этиловый спирт – вода, этиловый спирт – диэтиловый эфир, соляная кислота – вода, серная кислота – вода);
- 2) жидкости, нерастворимые друг в друге (вода – бензол, вода – ртуть, спирт – галлий);

3) системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов (вода – анилин, вода – фенол, метиловый спирт – н-гексан).

В случае ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей А и В зависимость растворимости от температуры может быть графически представлена кривыми, подобными изображенным на рис. 1.

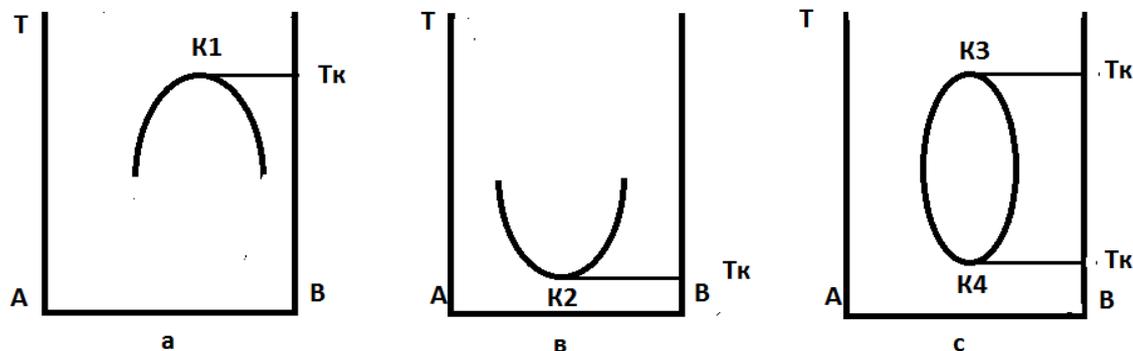


Рис. 1. Виды диаграмм ограниченной взаимной растворимости двух жидких веществ.

На оси абсцисс этих графиков откладывается процентная концентрация компонента В, а на оси ординат – температура.

Кривые типа «а» дают жидкости, взаимная растворимость которых увеличивается с ростом температуры, в связи с чем появляется верхняя критическая температура растворения (ордината точки К1).

Кривые типа «b» имеют место в тех случаях, когда взаимная растворимость жидкостей увеличивается при понижении температуры и становится неограниченной ниже некоторой температуры, называемой нижней критической температурой растворения (ордината точки К2). К типу «с» относятся немногочисленные двойные системы, обладающие как верхней (К3), так и нижней критической температурой растворения (К4). В этом случае взаимная растворимость жидкостей сначала уменьшается с ростом температуры, затем увеличивается. В частности, такой системой является изученная на кафедре общей, физической и органической химии система диэтиленгликоль – хлорбензол. Каждая точка, лежащая на кривой (кривая расслоения), показывает состав насыщенного раствора при соответствующей температуре.

Так, точка 1 (рис.2) показывает, что при температуре  $T_1$  насыщенный раствор фенола в воде содержит  $X_1$  % фенола и  $(100 - X_1)$  % воды. если при постоянной температуре увеличить концентрацию фенола в системе, например, до  $X_3$ %, то произойдет расслоение смеси на две равновесные фазы: насыщенный раствор фенола в воде (в дальнейшем будем называть это раствор водной фазой), содержащий  $X_1$ % фенола – точка 1, и насыщенный раствор воды в феноле (фенольная фаза), содержащий  $X_2$ % фенола – точка 2.

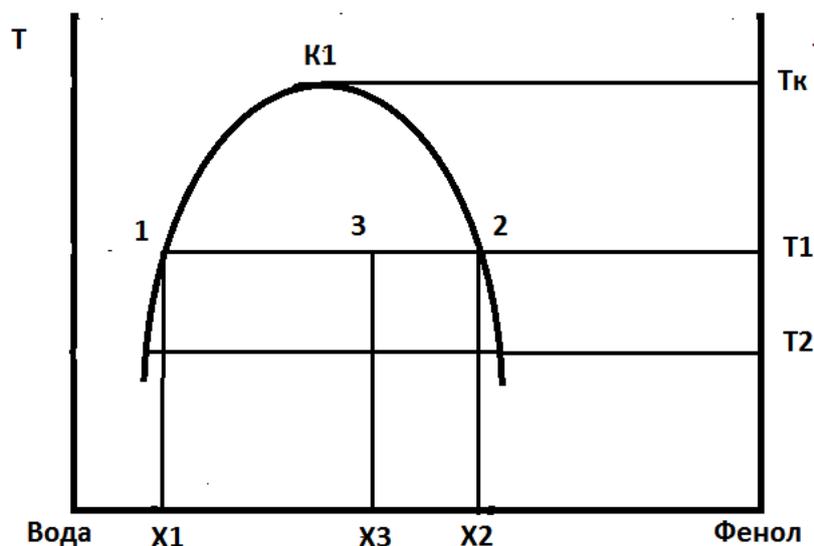


Рис. 2. Диаграмма ограниченной взаимной растворимости в системе фенол - вода

Если продолжать вводить в смесь фенол при постоянной температуре, то, как видно из диаграммы, составы равновесных фаз меняться не будут: в равновесии по-прежнему будут находиться водная фаза, содержащая  $X1\%$  фенола, и фенольная фаза, содержащая  $X2\%$  фенола.

Это следует также и из правила фаз Гиббса, которое при постоянстве давления (у нас  $P = \text{const}$ ) имеет следующий вид:

$$C = K + 1 - \Phi$$

где  $C$  – число степеней свободы,  $K$  – число компонентов,  $\Phi$  – число фаз.

В рассматриваемом случае  $K=2$  (вода и фенол) и  $\Phi=2$  (водная и фенольная фазы).

Следовательно,  $C = 2 - 1 - 2 = 1$ .

Это означает, что состав равновесных фаз является функцией температуры и, если температуру поддерживать постоянной, то и состав должен оставаться неизменным. При температуре  $T1$  в равновесии могут находиться лишь насыщенные растворы, которым на диаграмме отвечают точка 1 (насыщенный раствор фенола в воде – водная фаза) и точка 2 (насыщенный раствор воды в феноле – фенольная фаза).

Относительные количества указанных растворов при прибавлении к смеси фенола должны изменяться в соответствии с правилом рычага:

$$p1 / p2 = L2-3 / L1-3,$$

где  $p1$  и  $p2$  – соответственно, числа молей водной (точка 1) и фенольной (точка 2) фаз,  $L2-3$  – длина отрезка, ограниченного точками 2 и 3, численно равная  $X2 - X3$ ;  $L1-3$  – длина отрезка, ограниченного точками 1 и 3, численно равная  $X3 - X1$ .

Применив правило рычага к рассматриваемой системе, можно показать, что по мере прибавления к смеси фенола количество

насыщенного раствора фенола в воде (водная фаза) уменьшается, тогда как количество насыщенного раствора воды в феноле (фенольная фаза) увеличивается. Очевидно, что это происходит благодаря переходу воды и фенола в определенном соотношении из водной фазы в фенольную.

Если увеличить содержание фенола в смеси до  $X_2\%$ , то водная фаза исчезнет и система превратится в насыщенный раствор воды в феноле (точка 2).

При дальнейшем введении в смесь фенола (увеличении процента растворителя) раствор становится ненасыщенным.

Если нагревать систему, фигуративная точка которой лежит в гетерогенной области (область расслоения), например, смесь состава  $X_1$  при температуре  $T_2$ , – то с повышением температуры составы находящихся в равновесии растворов будут непрерывно изменяться, что видно из диаграммы (рис.2), а также следует из правила фаз.

При этом водная фаза будет обогащаться фенолом, а фенольная – водой. Вместе с тем будут изменяться и относительные количества фаз: количество фенольной фазы будет уменьшаться, а количество водной возрастать. Следовательно, в процессе нагревания из фенольной фазы в водную будут переходить фенол и вода в таких соотношениях, что соответствующие растворы будут оставаться насыщенными при любой температуре. При достижении температуры  $T_1$  фенольная фаза исчезает и система превращается в однофазную – насыщенный раствор фенола в воде исходного состава  $X_1$ .

Начиная с этого момента система становится бивариантной ( $K = 2$ ,  $\Phi = 1$ , следовательно,  $C = 2$ ), поэтому с ростом температуры состав уже перестает быть функцией температуры – разумеется, только в интервале концентраций, лежащих вне области расслоения. При нагревании выше температуры  $T_K$  (критическая температура растворения) смеси любого состава будут гомогенными.

### **Экспериментальная часть**

Целью работы является построение диаграммы взаимной растворимости в системе «фенол – вода» и определение критической температуры растворения.

В запаянных стеклянных ампулах приготовлена серия смесей фенола с водой различных концентраций, величины которых указаны. При комнатной температуре смеси гетерогенны и состоят из двух насыщенных растворов – раствора воды в феноле (нижний слой) и раствора фенола в воде (верхний слой). При взбалтывании содержимое ампул становится мутным вследствие образования эмульсии.

При нагревании до температуры гомогенизации система превращается в однофазную и раствор в ампуле становится прозрачным. Если ампулу после этого охладить, то при достижении температуры гетерогенизации вновь появляется вторая фаза и содержимое ампулы

мутнеет. Эксперимент сводится к определению для каждой смеси температуры гомогенизации путем медленного нагревания и температуры гетерогенизации путем последующего охлаждения.

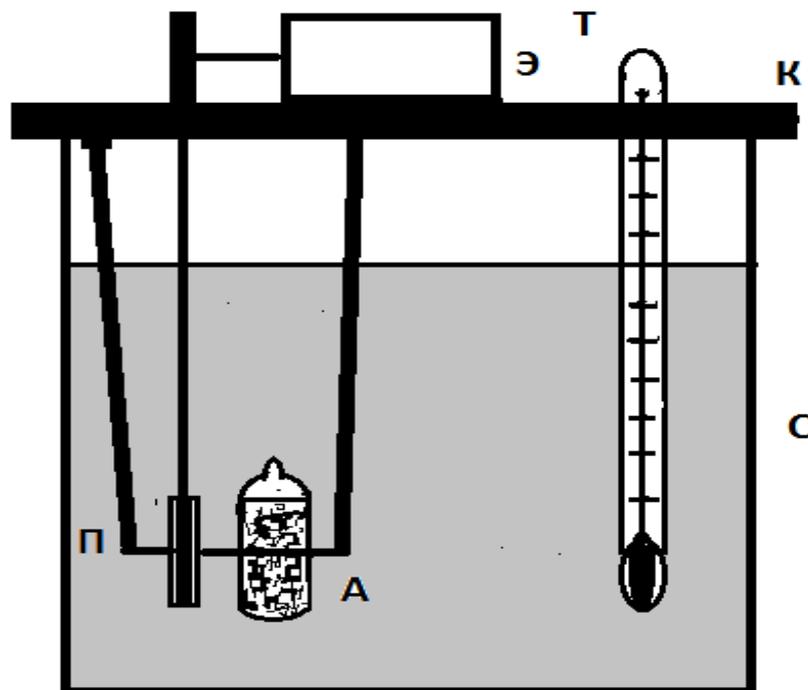


Рис. 3. Схема прибора для изучения взаимной растворимости жидкостей.

Опыт проводится в приборе, представляющем собой водяную баню в виде стеклянного стакана С, закрытого эбонитовой крышкой К с отверстием для термометра Т (рис. 3). На крышке укреплен электродвигатель с редуктором, приводящий во вращательное движение планку П, к которой с помощью резинового полукольца прикрепляется очередная ампула А со смесью. Благодаря вращению ампулы перемешивается как ее содержимое, так и находящаяся в стакане вода.

Поместив в стакан с водой ампулу с минимальным содержанием фенола, ставят стакан на электрическую плитку, включают последнюю и одновременно электродвигатель и, нагревая смесь, отмечают температуру, при которой содержимое становится прозрачным (температуру гомогенизации). Затем, не выключая электродвигатель, снимают стакан с электроплитки и устанавливают температуру помутнения смеси (температуру гетерогенизации).

Поскольку температура воды в стакане при нагревании будет несколько выше, а при охлаждении несколько ниже, чем температура внутри ампулы, то, естественно, температура, которую покажет термометр в момент гомогенизации смеси, будет выше той, которую покажет термометр в момент гетерогенизации системы. расхождение между указанными температурами не должно превышать  $1^{\circ}\text{C}$ , в противном случае опыт следует повторить.

Записав обе температуры, вынимают ампулу и повторяют описанную операцию со следующей, не меняя воду в стакане до тех пор, пока не доходят до смеси, содержащей более 40% фенола.

Для исследования последующих смесей из стакана выливают горячую воду, заполняют его холодной водопроводной воды и определяют температуру гомогенизации и гетерогенизации смесей в порядке возрастания в них процентного содержания воды.

Результаты опытов записывают в таблицу 1.

Таблица 1

№ ампулы	% фенола в смеси	Температура, °С		Среднее значение температуры, °С
		гомогенизации	гетерогенизации	
1	2	3	4	5
1				
2				

По данным 2 и 5 столбцов таблицы строят кривую взаимной растворимости системы «фенол – вода», нанося на ось абсцисс состав смеси (процентное содержание фенола), а на ось ординат – среднее значение температуры.

По графику определяют критическую температуру растворения.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

### Измерение электропроводности и определение степени и константы диссоциации слабых электролитов

#### Теоретическая часть

#### 1. Растворы электролитов

Прохождение электрического тока через раствор электролита обусловлено движением ионов. Если раствор электролита поместить в электрическое поле, то ионы, сохраняя свое хаотическое движение, начнут перемещаться по направлению силовых линий поля: катионы – к отрицательному полюсу (катоде), анионы – к положительному полюсу (аноду).

Электролитами являются только те вещества, которые в растворе образуют ионы.

Электролиты можно разделить на два больших класса: сильные электролиты, которые в растворе представлены только ионами

растворенного вещества, и слабые, в растворах которых, наряду с ионами, содержатся также и молекулы растворенного вещества.

К сильным электролитам относятся сильные кислоты, гидроокиси щелочных металлов и большая часть солей.

К слабым электролитам принадлежат карболовые кислоты, фенолы, амины, слабые неорганические кислоты и основания, а также некоторые соли (хлорная ртуть, цианистая ртуть и др.).

## 2. Слабые электролиты. Закон разведения

Ионы в растворах слабых электролитов образуются в результате частичной диссоциации молекул растворенного вещества. При этом в растворе устанавливается равновесие между ионами и молекулами.

Мерой диссоциации слабых электролитов служит степень диссоциации – отношение числа молей молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молей молекул, введенных в раствор при его приготовлении.

Пусть:

$\alpha$  – степень диссоциации;

$n$  – число молей электролита, взятых для приготовления раствора;

$n_p$  – число молей, распавшихся на ионы.

Тогда, согласно определению:

$$\alpha = \frac{n_p}{n} \quad (1)$$

Величина степени диссоциации зависит от концентрации раствора.

Для выяснения характера этой зависимости воспользуемся уравнением константы равновесия, которое для случая бинарного электролита, диссоциирующего по схеме:



имеет следующий вид

$$K_c = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}} \quad (2)$$

где  $K_c$  – константа диссоциации, зависящая только от температуры и природы растворенного вещества;

$C_{A^+}$ ,  $C_{B^-}$  – равновесные концентрации катионов и анионов, соответственно;

$C_{AB}$  – равновесная концентрация недиссоциированных молекул.

Выразим равновесные концентрации через степень диссоциации.

Пусть для приготовления одного литра раствора взято  $C$  г-моль вещества. Очевидно, молярная концентрация частиц, распавшихся на ионы, равна  $C\alpha$ , а молярная концентрация недиссоциированных молекул составит  $C - C\alpha$ .

Следовательно:

$$C_{A^+} = C_{B^-} = C_{\alpha}$$

$$C_{AB} = C - C_{\alpha} = C(1 - \alpha)$$

Подставляя эти величины в (2), получим:

$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad (3)$$

где  $V = \frac{1}{C}$  – разбавление (объем в литрах), содержащее 1 г-моль растворенного вещества.

По уравнению (3) можно проследить характер зависимости степени диссоциации электролита от разбавления раствора. Эта зависимость показана на рис. 1. В концентрированных растворах  $\alpha \ll 1$  и величиной  $\alpha$  в знаменателе (3) можно пренебречь по сравнению с единицей. Тогда  $\alpha = \sqrt{K_c V}$ . Отсюда видно, что вначале, пока концентрация растворов достаточно велика,  $\alpha$  возрастает пропорционально квадратному корню из разбавления. Постепенно темп роста  $\alpha$  замедляется. В очень разбавленных растворах степень диссоциации с увеличением  $V$  асимптотически приближается к предельному значению  $\alpha = 1$ , что соответствует полной диссоциации электролита.

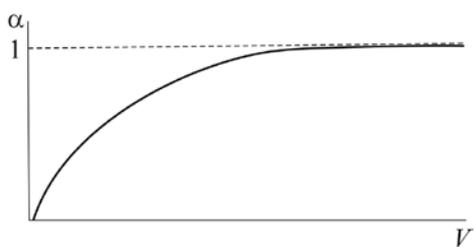


Рис.1

### 3. Сильные электролиты. Активность

Сильные электролиты в водных растворах находятся практически полностью в виде ионов.

Поскольку число ионов в единице объема в растворах сильных электролитов значительно больше, чем в растворах слабых электролитов этой же концентрации, при описании свойств этих растворов нельзя пренебрегать силами электростатического взаимодействия между ионами.

В результате действия сил электростатического притяжения и отталкивания каждый ион стремится окружить себя так называемой ионной оболочкой, в которой преобладают частицы с противоположным знаком заряда. При этом каждый из ионов, составляющих ионную оболочку, очевидно, сам в свою очередь является центром ионной оболочки, окружающей его. В результате проявляется тенденция к более или менее закономерному размещению ионов по всему объему раствора. Указанную закономерность в размещении ионов в той или иной степени нарушает хаотическое движение частиц.

Взаимное притяжение ионов усиливается с повышением концентрации раствора вследствие уменьшения среднего расстояния между ионами. Это приводит к такому же изменению свойств раствора,

которое наблюдалось бы при частичном соединении ионов в молекулы, т.е. при уменьшении степени диссоциации.

#### 4. Удельная электропроводность

Способность вещества проводить электрический ток можно характеризовать либо сопротивлением этого вещества, либо электропроводностью.

Если проводник длиной  $l$  см с поперечным сечением  $S$  см<sup>2</sup> обладает общим сопротивлением  $R$ , то удельное сопротивление  $\rho$  определяется следующим соотношением:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (5)$$

В электрохимии удельная электропроводность  $\kappa$  определяется как величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

или:

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = W \frac{l}{S} \quad (6)$$

где  $W = \frac{1}{R}$  – общая электропроводность раствора.

Если  $l = 1$  см, а  $S = 1$  см<sup>2</sup>, то  $\kappa = W$ .

Следовательно, удельной электропроводностью называется электропроводность 1 см<sup>3</sup> раствора, расположенного между электродами площадью 1 см<sup>2</sup>, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга.

#### 5. Эквивалентная электропроводность

Представим себе, что электропроводность определяют в высоком призматическом сосуде с квадратным основанием площадью 1 см<sup>2</sup>. Одна пара противоположных вертикальных стенок сделана из платины и служит электродами, другая – из стекла. Если в этот сосуд налито такое количество раствора, в котором содержится 1 грамм-эквивалент растворенного вещества, то измеренная электропроводность является эквивалентной электропроводностью.

Таким образом, эквивалентной электропроводностью называется электропроводность такого объема раствора, который содержит 1 г-экв растворенного вещества при условии, что раствор заключен между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см.

Объем раствора, в котором содержится один г-экв вещества, равен  $V = \frac{1}{c_N}$  литров, или  $1000V$  см<sup>3</sup>. Поскольку каждый кубический сантиметр раствора имеет электропроводность, равную удельной, то, очевидно:

$$\lambda = \alpha \cdot 1000V = \frac{\alpha \cdot 1000}{C_N} \quad (7)$$

где  $\lambda$  – эквивалентная электропроводность;

$V$  – объем, содержащий 1 г-экв растворенного вещества, л.

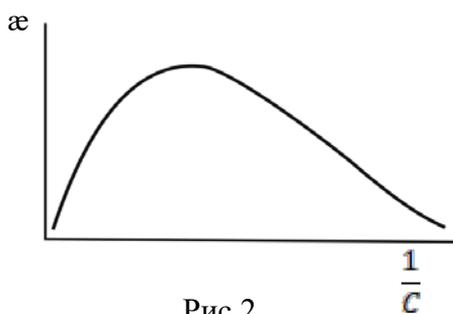
## 6. Зависимость удельной электропроводности от разведения

### а) Слабые электролиты

Поскольку силы электростатического взаимодействия между ионами в растворах слабых электролитов малы, что связано с большими расстояниями между частицами, величина удельной электропроводности этих растворов прямо пропорциональна количеству ионов, содержащихся в 1 см<sup>3</sup> раствора.

Число катионов и анионов в единице объема раствора прямо пропорционально произведению  $C \cdot \alpha$  (раздел 2).

При разбавлении раствора электролита степень диссоциации  $\alpha$  возрастает (рис. 1), а концентрация  $C$  уменьшается. В зависимости от того, какая из этих величин,  $\alpha$  или  $C$ , изменяется больше при разбавлении раствора, произведение  $C \cdot \alpha$  будет либо увеличиваться, либо уменьшаться. Соответственно будет изменяться и удельная электропроводность раствора (рис. 2).



Вначале в концентрированных растворах с разбавлением  $\alpha$  растет очень быстро и пока  $\alpha$  растет быстрее, чем уменьшается концентрация, произведение  $C \cdot \alpha$  возрастает, при этом удельная электропроводность раствора увеличивается.

Однако по мере разбавления раствора темп роста  $\alpha$  постепенно замедляется и произведение  $C \cdot \alpha$  начинает уменьшаться. Удельная электропроводность раствора падает.

Таким образом, по мере разбавления раствора удельная электропроводность растворов слабых электролитов сначала возрастает, достигает максимума, затем уменьшается. При бесконечном разведении  $\alpha \rightarrow 1$ , электропроводность раствора асимптотически приближается к удельной электропроводности чистого растворителя.

### б) Сильные электролиты

В концентрированных растворах сильных электролитов большую роль играют силы электростатического взаимодействия между ионами.

Действие этих сил проявляется в так называемых релаксационном и электрофоретическом эффектах, которые вызывают уменьшение скорости движения ионов.

Рассмотрим влияние релаксации на скорость иона.

Каждый ион (раздел 3) в растворе окружен ионами противоположного знака – ионной оболочкой. При перемещении под действием внешнего электрического поля ион частично выходит из этого окружения, которое вновь воссоздается в новом положении иона. Ионная оболочка воссоздается не мгновенно, скорость ее восстановления, время релаксации, составляет  $\sim 10^{-7} - 10^{-10}$  с. Следовательно, при движении иона позади него в каждый данный момент времени концентрации ионов противоположного заряда несколько выше, чем спереди. Такая асимметрия ионной оболочки приводит к торможению движения иона. Это торможение называется эффектом релаксации или эффектом асимметрии.

Электрофоретический или катафоретический эффект заключается в том, что под действием электрического поля ионы, составляющие ионную оболочку, сами перемещаются в противоположную сторону, что создает дополнительное торможение движению рассматриваемого иона.

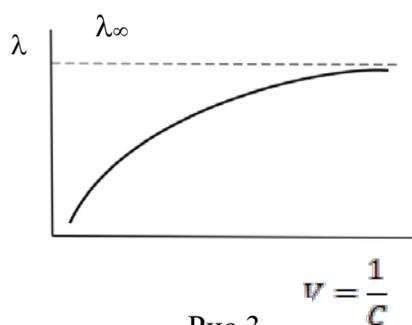
По мере разбавления раствора сильного электролита релаксационный и электрофоретический эффекты уменьшаются, т.к. из-за увеличивающегося расстояния между ионами силы электростатического взаимодействия уменьшаются, скорость ионов благодаря этому возрастает, стремясь к предельному значению в бесконечно разбавленных растворах. В процессе разбавления, с одной стороны, уменьшается количество ионов в  $1 \text{ см}^3$  раствора, а с другой стороны, возрастает скорость движения ионов.

Очевидно, удельная электропроводность раствора будет возрастать, пока темп роста скорости движения ионов будет превышать темп уменьшения концентрации, а затем начнет уменьшаться, поскольку темп увеличения скорости движения ионов все время замедляется. При бесконечном разведении кривая асимптотически приближается к удельной электропроводности чистого растворителя.

Таким образом, график зависимости удельной электропроводности растворов сильных электролитов от разведения имеет примерно такой же вид, как и в случае растворов слабых электролитов.

## 7. Зависимость эквивалентной электропроводности от разведения

### а) Слабые электролиты



При разведении раствора слабого электролита степень диссоциации возрастает (рис.1), что ведет к увеличению количества ионов во всем объеме раствора. А так как для определения эквивалентной электропроводности используется весь объем раствора, содержащий 1 г-экв вещества, электропроводность будет увеличиваться. Очевидно, предельного

значения эквивалентная электропроводность слабого электролита достигнет, когда  $\alpha$  станет равной единице при бесконечном разведении (рис.3).

Для слабого электролита различие в эквивалентной электропроводности при разных разведениях зависит практически только от числа ионов, образующихся при соответствующей концентрации, т.е. от степени диссоциации электролита.

$$\text{Поэтому:} \quad \lambda = K \cdot \alpha \quad (8)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности.

При  $\alpha = 1$   $\lambda = \lambda_{\infty}$  и, следовательно,  $\lambda_{\infty} = K \cdot 1$ . Подставляя  $K = \lambda_{\infty}$  в (8), получаем:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha$$

$$\text{Откуда} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (9)$$

Таким образом, определив эквивалентную электропроводность слабого электролита при данной концентрации, можно, используя соотношение (9), вычислить степень диссоциации электролита при этой концентрации.

### **б) Сильные электролиты**

При разведении сильных электролитов количество ионов во всем растворе не меняется. Однако при этом изменяется скорость движения ионов в электрическом поле за счет уменьшения электрофоретического и релаксационного эффектов (раздел 6б), что приводит к увеличению эквивалентной электропроводности (рис. 3). Предельной величины электропроводность достигнет при бесконечном разведении, когда скорости движения ионов достигнут своего максимального значения.

## **8. Закон Кольрауша**

Электропроводность и сильных, и слабых электролитов при бесконечном разведении обладает свойством аддитивности, так как она складывается из электропроводности  $\lambda_+$ , обусловленной движением катионов, и электропроводности  $\lambda_-$ , обусловленной движением анионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_- \quad (10)$$

Величины  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  называют подвижностями ионов. Соотношение (10) называется законом Кольрауша. Он формулируется следующим образом: эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разведении равна сумме ионных электропроводностей (подвижностей) ионов.

Подвижности ионов зависят от температуры и от вида растворителя. Значения подвижностей ионов приводятся в справочниках.

## 9. Влияние температуры на электропроводность

Повышение температуры на один градус увеличивает  $\kappa$  примерно на 2-2,5% вследствие уменьшения гидратации ионов и понижения вязкости раствора.

Зависимость подвижностей ионов от температуры выражают следующими соотношениями:

$$\lambda_+ = \lambda_{+(25)}[1 + \beta(t - 25)]$$

$$\lambda_- = \lambda_{-(25)}[1 + \beta(t - 25)]$$

где  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  – подвижности ионов при температуре  $t^\circ\text{C}$ ;

$\lambda_{+(25)}$  и  $\lambda_{-(25)}$  – подвижности ионов при температуре  $25^\circ\text{C}$ ;

$\beta$  – температурный коэффициент электропроводности.

## II. Экспериментальная часть

Целью работы является определение зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации разбавленных растворов уксусной кислоты и вычисление степени и константы диссоциации.

### 1. Принцип метода

Уксусная кислота диссоциирует по уравнению:



Константа диссоциации согласно (3):

$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Степень диссоциации по уравнению (9):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

Эквивалентная электропроводность по (7):

$$\lambda_e = \frac{\kappa \cdot 1000}{C_N}$$

а  $\kappa$  согласно (6):

$$\kappa = W \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \frac{l}{S}$$

Отношение  $\frac{l}{S}$ , где  $S$  – площадь электродов,  $l$  – расстояние между ними, для каждого прибора является величиной постоянной и называется константой сосуда:

$$K = \frac{l}{S} \tag{11}$$

тогда

$$\kappa = \frac{K}{R}$$

где  $R$  – сопротивление раствора, определяемое экспериментально.

## 2. Измерение сопротивления раствора

Для измерения сопротивления применяется электрическая схема,

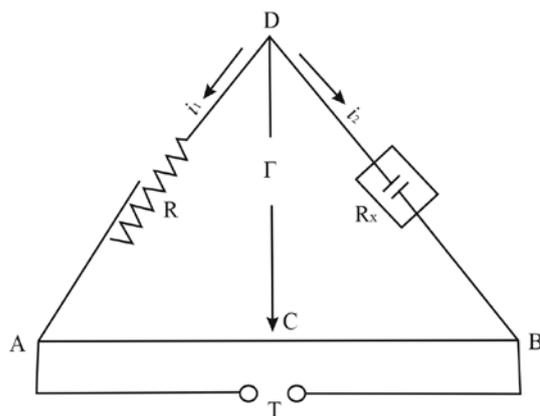


Рис.4

носящая название мостика Уитстона-Кольрауша, представленная на рис. 4.

Ток от источника  $\Gamma$ , генератора переменного тока звуковой частоты, в точке  $D$  разветвляется и идет частично по пути  $ДАС$ , частично по пути  $ДВС$ . Поскольку точки  $D$  и  $C$  у этих ветвей являются общими, то падение напряжения на участке  $ДАС$  должно быть равно падению напряжения на участке  $ДВС$ . Двигая скользящий контакт  $C$  вдоль

реохорда  $AB$ , можно найти на реохорде такое положение контакта, при котором потенциалы точек  $A$  и  $B$  станут одинаковыми. Тогда в ветви  $АТВ$  тока не будет и в телефоне  $T$  не будет звука. Если потенциалы в точках  $A$  и  $B$  равны, то, очевидно, падение напряжения на участках  $ДА$  и  $ДО$  должно быть одинаковым, т.к. точка  $D$  у них общая. Одинаковым также должно быть падение напряжения на участках  $АС$  и  $СВ$ , т.к. точка  $C$  у них общая. Одинаковым также должно быть падение напряжения на участках  $АС$  и  $СВ$ , т.к. точка  $C$  у них общая. То есть:

$$V_{AB} = V_{BD} \text{ и } V_{AC} = V_{CB} \quad (12)$$

Обозначим силу тока, проходящего по пути  $ДАС$ , через  $i_1$ ; силу тока, проходящего по пути  $ДВС$  –  $i_2$ ; сопротивление магазина  $R$  и сопротивление раствора  $R_x$ . Если проволока  $AB$  однородна и сопротивление единицы ее длины равно  $r$ , то сопротивление участка  $АС$  будет равно  $r\overline{AC}$ , где  $\overline{AC}$  – длина отрезка  $АС$ ), сопротивление  $СВ$  –  $r\overline{CB}$ , где  $\overline{CB}$  – длина отрезка  $СВ$ .

Применив закон Ома к равенствам (12), получим:

$$i_1 \cdot R = i_2 \cdot R_x \quad (13)$$

$$i_1 r \overline{AC} = i_2 r \overline{CB} \quad (14)$$

Разделим (13) на (14):

$$\frac{R}{r \overline{AC}} = \frac{R_x}{r \overline{CB}}$$

отсюда

$$R_x \approx R \frac{\overline{CB}}{\overline{AB}} \quad (15)$$

Использование переменного тока при измерении сопротивления обусловлено тем, что явления электролиза, неизбежные при питании схемы постоянным током, изменяют сопротивление системы.

## 2. Определение константы сосуда, применяемого для измерения удельной электропроводности

Если расстояние между электродами в сосуде для измерения электропроводности равно 1 см, а площадь поверхности каждого электрода 1 см<sup>2</sup>, и в проведении тока участвует только объем раствора, заключенный между электродами, измеренная в таких условиях электропроводность представляет собой удельную электропроводность раствора. На практике приходится пользоваться приборами с произвольными размерами электродов и расстоянием между ними. Электропроводность, измеренная в таком сосуде, будет пропорциональна удельной электропроводности:

$$\alpha = KW = K \frac{1}{R_x} \quad (16)$$

где  $\alpha$  – удельная электропроводность раствора;

$W$  – общая электропроводность, измеренная в данном сосуде;

$K$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой прибора.

Сравнение равенств (6) и (16) показывает, что  $K = \frac{l}{s}$ , т.е. константа сосуда равна отношению расстояния между электродами к площади электродов.

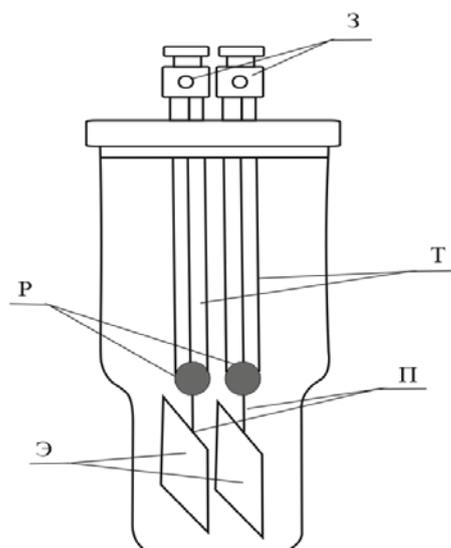


Рис.5

Сосуд, применяемый в лаборатории для измерения электропроводности, представлен на рис. 5. Электроды состоят из двух пластинок (Э) платинированной платины, расположенных на некотором расстоянии одна от другой.

Константу сосуда определяют путем измерения сопротивления какого-либо раствора, удельная электропроводность которого точно известна. В лаборатории для этой цели используется 0,02 н. раствор КСl. Сосуд для измерения электропроводности ополаскивают раствором КСl, после чего в него наливают 10 мл указанного раствора и помещают в термостат, где выдерживают в течение 10-15 минут.

Во время проведения измерений сосуд из термостата не вынимают.

Собрав схему, как указано на рис. 4, подбирают сопротивление  $R$  магазина сопротивлений таким образом, чтобы положение контакта  $C$  при отсутствии звука в телефоне находилось примерно на середине шкалы реохорда  $AB$ . Это необходимо для того, чтобы ошибка в определении отношения отрезков  $AC$  и  $CB$  была наименьшей.

Лучше всего сопротивление  $R$  магазина сопротивлений выбирать таким, чтобы положение контакта  $C$  при отсутствии звука в наушнике находилось в интервале 45-55 см.

Найденное значение  $R$  и соответствующие ему длины отрезков  $AC$  и  $BC$  записывают в табл. 1. Нужно следить за тем, чтобы не перепутать отрезки  $AC$  и  $BC$ : конец  $A$  реохорда соединен с магазином сопротивлений, а конец  $B$  – с исследуемым раствором.

Таблица 1

Определение константы сосуда для измерения  
электропроводности

Температура опыта \_\_\_\_°C

Удельная электропроводность 0,02 н. раствора  $KCl$  \_\_\_\_\_

Сопротивление магазина	АС, см	СВ, см	Общее сопротивление электролита $R_x$ , Ом	Значение константы сосуда $K$
$R_1 =$				$K_1 =$
$R_2 = R_1 + 0,1 R_1$				$K_2 =$
$R_3 = R_1 - 0,1 R_1$				$K_3 =$

$$K_{\text{ср}} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3}$$

После этого изменяют сопротивление  $R$  сначала на 10% в большую, затем на 10% в меньшую сторону и снова определяют длины отрезков  $AC$  и  $BC$ . Полученные результаты записывают в таблицу 1.

Для всех трех случаев по формуле (15) вычисляют сопротивление раствора  $R_x$  и среднее арифметическое трех полученных величин.

Найдя в справочнике удельную электропроводность 0,02 н. раствора  $KCl$  при температуре опыта на основании формулы (16) вычисляют константу сосуда:

$$K = \frac{\kappa_{KCl}}{w_x} = \kappa_{KCl} R_x \quad (17)$$

### 3. Определение электропроводности растворов уксусной кислоты, степени и константы диссоциации

Вылив из сосуда раствор хлористого калия, ополаскивают его сначала дистиллированной водой, затем 1 н. раствором уксусной кислоты и доливают 10 см<sup>3</sup> этого раствора.

Подобрав сопротивление  $R$  магазина таким образом, чтобы положение контакта  $C$  при отсутствии звука в наушнике находилось примерно на середине реохорда, определяют длины отрезков  $AC$  и  $CB$ .

Изменяют сопротивление на 10% в большую и меньшую сторону и снова определяют положение подвижного контакта  $C$ . Результаты записывают в таблицу 2. Выливают из сосуда 1 н. раствор уксусной кислоты, ополаскивают его 0,5 н. раствором кислоты и наливают 10 см<sup>3</sup> этого раствора. Нужно следить, чтобы электроды не сдвинулись относительно друг друга, иначе изменится константа сосуда.

При трех различных сопротивлениях магазина определяют общее сопротивление 0,5 н. раствора уксусной кислоты.

Опыт повторяют еще два раза, определяя сопротивления 0,25 н. и 0,125 н. растворов исследуемого электролита. Каждый раствор перед измерением выдерживают 10-15 минут в термостате.

Закончив измерения, по формуле (16) вычисляют удельную электропроводность всех четырех растворов, а по формуле (7) вычисляют их эквивалентную электропроводность.

На основании полученных результатов строят кривые зависимости удельной и эквивалентной электропроводности от разбавления, откладывая разбавление по оси абсцисс, а соответствующие значения электропроводности – по оси ординат.

Из справочника берут значения подвижностей ионов  $H^+$  и  $CH_3COO^-$  при температуре опыта и по формуле (10) определяют предельную электропроводность. Затем по формуле (9) рассчитывают степень диссоциации электролита для каждой из исследованных концентраций.

Константу диссоциации вычисляют по формуле (3).

Результаты расчетов записывают в таблицу 2.

Таблица 2

Определение электропроводности растворов  $CH_3COOH$ ,  
вычисление степени диссоциации и константы диссоциации

Концентрация раствора, г-экв/л	Разбавление раствора, л/г-экв	Сопротивление магазина $R$ , Ом	Отсчет по линейке при отсутствии звука		$R_x$ , Ом	$\kappa$ Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\lambda$ Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>	$\alpha$	$K_c$
			AC, см	CB, см					
$C_1 = 1$	$\frac{1}{C_1}$	$R_1 =$							
$C_2 = 0,5$	$\frac{1}{C_2}$	$R_2 =$							
$C_3 = 0,25$	$\frac{1}{C_3}$	$R_3 =$							
$C_4 = 0,125$	$\frac{1}{C_4}$	$R_4 =$							

## ЛАБОРАТОРАЯ РАБОТА №5

**Кондуктометрическое титрование****I. Теоретическая часть**

При кондуктометрическом титровании эквивалентную точку определяют по изменению электропроводности в процессе титрования. Этот метод может применяться в тех случаях, когда между анализируемым и титрующим растворами протекают обменные ионные или окислительно-восстановительные реакции, в результате которых изменяется проводящая способность раствора.

Благодаря окислительно-восстановительным реакциям менее подвижные ионы могут образовываться взамен более подвижных или наоборот, что заметно сказывается на электропроводности раствора. Электропроводность раствора может также изменяться вследствие образования малодиссоциированных соединений (реакция нейтрализации) или выпадения в осадок труднорастворимых соединений.

Рассмотрим этот метод на примере титрования различных кислот сильным основанием.

**1. Титрование сильной кислоты сильным основанием**

Метод кондуктометрического титрования особенно удобен при объемном анализе в тех случаях, когда сильно окрашенные растворы не допускают применения цветных индикаторов.

Рассмотрим случай титрования соляной кислоты едким натром.

При титровании в титруемый раствор поступают ионы  $\text{OH}^-$  и ионы  $\text{Na}^+$ . Ионы  $\text{OH}^-$  прибавляемой щелочи связывают ионы водорода, подвижность которых при  $25^\circ\text{C}$  равна  $349,8 \text{ Ом}^{-1}\text{г-экв}^{-1}\text{см}^2$ , в недиссоциированные молекулы воды. Количество ионов  $\text{Na}^+$ , добавленных в раствор, должно быть равно количеству ионов водорода, связанных в молекулы воды. Таким образом, поскольку вместо каждого убывающего иона  $\text{H}^+$  в раствор вводится ион  $\text{Na}^+$ , общее количество ионов в растворе до наступления эквивалентной точки остается неизменным. Однако ионы натрия обладают значительно меньшей подвижностью, чем ион водорода. При  $25^\circ\text{C}$  подвижность ионов  $\text{Na}^+$  составляет  $50,1 \text{ Ом}^{-1}\text{г-экв}^{-1}\text{см}^2$ . Вследствие этого по мере прибавления щелочи электропроводность раствора, содержащего кислоту, будет постоянно убывать, пока все ионы  $\text{H}^+$  не заменятся ионами  $\text{Na}^+$ , т.е. пока не будет достигнута полная нейтрализация. При дальнейшем добавлении щелочи в растворе будет возрастать общее количество ионов, в том числе количество ионов  $\text{OH}^-$ , обладающих большой подвижностью, составляющей  $197,6 \text{ Ом}^{-1}\text{г-экв}^{-1}\text{см}^2$  при  $25^\circ\text{C}$ , что ведет к увеличению электропроводности.

Рассмотрим график зависимости электропроводности раствора от объема прибавляемой щелочи (рис.1). Линия АВ показывает изменение электропроводности раствора до точки эквивалентности, когда

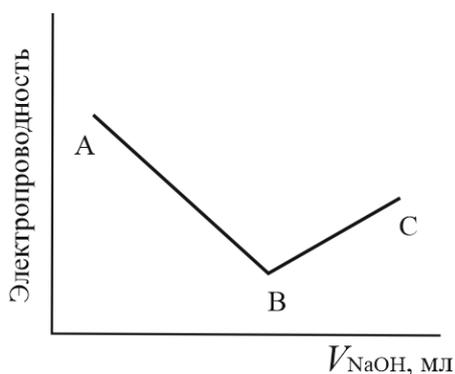


Рис.1

количество ионов в растворе остается постоянным и электропроводность уменьшается за счет замены ионов водорода менее подвижными ионами натрия. Изменение наклона ВО после точки эквивалентности указывает на возрастание электропроводности раствора за счет увеличения общего количества ионов в растворе. Очевидно, точка В, точка пересечения этих линий, является

точкой нейтрализации.

При титровании объем раствора увеличивается, что приводит к уменьшению концентрации ионов. Количество ионов, содержащихся в объеме раствора, заключенном между электродами, при этом должно уменьшаться, а следовательно, должна уменьшаться и электропроводность.

Для того, чтобы изменение концентрации раствора не очень сказывалось на величине электропроводности, необходимо, чтобы изменения объема во время титрования были незначительными. Этого можно достичь, если титруемый раствор будет раз в 10-20 более разбавлен, чем титрующий.

## 2. Титрование слабой кислоты сильным основанием

Уксусная кислота диссоциирует слабо и количество ионов в растворе очень мало. При добавлении щелочи происходит диссоциация кислоты, образующиеся при этом ионы водорода связываются ионами  $\text{OH}^-$  в недиссоциирующие молекулы воды и в растворе появляются ацетат-ионы:

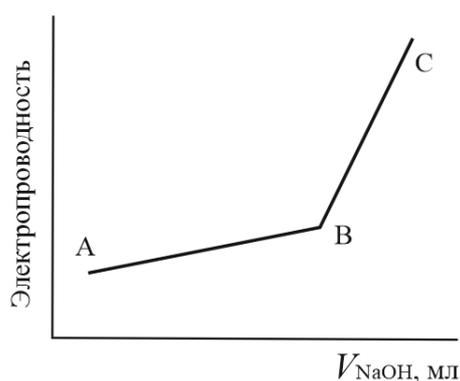


Рис.2

Таким образом, при титровании уксусной кислоты едким натром в растворе увеличивается концентрация ацетат-ионов и, кроме того, вместе с

добавляемой щелочью в раствор вводятся ионы  $\text{Na}^+$ , что должно вести к увеличению электропроводности. Однако, поскольку ионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{Na}^+$  обладают малой подвижностью, электропроводность растет медленно.

После точки эквивалентности в растворе появятся весьма подвижные гидроксильные ионы  $\text{OH}^-$ . Электропроводность начнет расти

значительно быстрее. В момент нейтрализации на кривой зависимости электропроводности титруемого раствора от объема добавленной щелочи (рис.2) будет излом. Точка В излома кривой является точкой эквивалентности.

## II. Экспериментальная часть

Методом кондуктометрического титрования определяется либо объем раствора кислоты известной концентрации, либо концентрация раствора. В последнем случае количество титруемой кислоты должно быть известно.

В обоих случаях опыт проводят следующим образом.

В чистый стакан помещают раствор кислоты, доводят его объем до 50-100 см<sup>3</sup>, путем разбавления дистиллированной водой, после чего в раствор погружают платиновые платинированные электроды.

Собрав схему, как указано на рис. 4, подбирают сопротивление магазина так, чтобы длина отрезка реохорда AC между подвижным контактом и концом реохорда, соединенным с магазином сопротивлений, при отсутствии звука в телефоне равнялась 60-70 см при титровании сильной кислоты и 30-40 см при титровании слабой кислоты.

Таблица

Кондуктометрическое титрование кислоты 0,1 н. раствором щелочи

Объем NaOH, введенный в раствор кислоты, мл	Длины плеч реохорда при отсутствии звука в телефоне		Отношение $\frac{BC}{AC}$
	AB, см	BC, см	

Точно определив и записав положение подвижного контакта при отсутствии звука в телефоне, начинают прибавлять к раствору кислоты по 0,5 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора щелочи. Хорошо перемешав раствор стеклянной палочкой, каждый раз определяют положение подвижного контакта при минимуме звука. Сопротивление магазина при всех измерениях оставляют постоянным. Последнее дает возможность при построении кривой титрования наносить на ось ординат вместо электропроводности раствора отношение плеч реохорда. Результаты измерений записывают в таблицу.

По данным первого и последнего столбцов таблицы чертят кривую титрования, откладывая по оси ординат отношение длин плеч реохорда

$\frac{BC}{AC}$ , а по оси абсцисс – объем добавленной щелочи, мл. Абсцисса точки перелома кривой дает объем щелочи, необходимой для нейтрализации кислоты. Если на титрование  $a$  см<sup>3</sup> раствора кислоты, нормальность которого  $N$  пошло  $b$  см<sup>3</sup> децинормального раствора щелочи, то очевидно, что число грамм-эквивалентов кислоты, содержащееся в  $a$  см<sup>3</sup> раствора, равно числу грамм-эквивалентов щелочи, содержащемуся в  $b$  см<sup>3</sup> раствора NaOH, т.е.

$$\frac{0,1b}{1000} = \frac{N \cdot a}{1000}$$

или

$$0,1 b = N \cdot a$$

На последнего соотношения, зная нормальность кислоты  $N$ , можно определить объем исследуемого раствора.

$$a = \frac{0,1b}{N},$$

а зная объем кислоты, взятой для титрования, легко рассчитать нормальность раствора:

$$N = \frac{0,1b}{a}.$$

### Контрольные вопросы

1. Измерение какого параметра лежит в основе кондуктометрического анализа? В каких единицах и с помощью каких устройств измеряется этот параметр?

2. Какие параметры в кондуктометрии принято обозначать символами  $\kappa$  и  $\lambda$ ? Что такое  $\lambda_{\infty}$  ( $\lambda_0$ ), от чего зависит значение этой величины?

3. Как практически определяют концентрацию методом прямой кондуктометрии? Почему чаще всего используют графический метод решения? Какой вид имеет градуировочный график?

4. Какие определения невозможно выполнить методом прямой кондуктометрии: а) определение качества дистиллированной воды; б) содержание натрия и калия в морской воде; в) общее содержание примесей в технической серной кислоте; г) общее содержание солей в минеральных водах? Ответ поясните.

5. Назовите основные узлы приборы для кондуктометрического титрования. Почему электроды в ячейке должны быть жестко закреплены?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

### Определение теплоты химической реакции

**Необходимые приборы и реактивы:** лабораторная калориметрическая установка (рис.2), мерный цилиндр на 100 мл, лупа, навески солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (5,0 г),  $\text{CuSO}_4$  (3,2 г),  $\text{KNO}_3$  (5,0 г), 0,5М раствор  $\text{HCl}$ , 2М раствор  $\text{NaOH}$ , дистиллированная вода.

Лабораторная установка (рис. 1) является упрощённым калориметром, который состоит из двух стаканов: внешнего 1 ёмкостью 350–500 мл и внутреннего 2 – собственно калориметра ёмкостью 100–200 мл. Внутренний стакан 2 находится на подставке 3 и закрывается крышкой 4 с тремя отверстиями: для термометра 5 с делениями до десятых долей градуса, воронки 6 с широким тубусом и вертикальной мешалки 7. Термометр закрепляется специальным держателем 8.

#### Порядок выполнения работы

В соответствии с термодинамическим правилом знаков, тепловой эффект считается положительным, если теплота поглощается реакционной системой (эндотермическая реакция), и отрицательным, если она выделяется (экзотермическая реакция). В изобарных условиях тепловой эффект  $Q_p$  равен изменению энтальпии системы и может быть рассчитан по формулам:

$$Q_p = \Delta H = -n \cdot C_p \cdot \Delta t \quad \text{или} \quad Q_p = -m \cdot c_p \cdot \Delta t, \quad (1)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии процесса, Дж,

$C_p$  – молярная теплоёмкость, Дж/(моль·К),

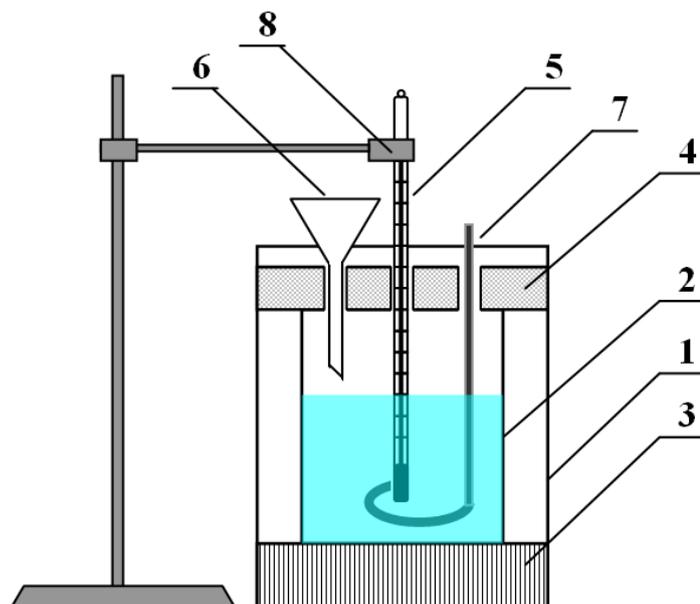
$n$  – количество вещества, моль,

$m$  – масса раствора, г,

$c_p$  – удельная теплоёмкость раствора, Дж/(г·К).

$\Delta t = (t_2 - t_1)$ , К – расчетное изменение температуры в калориметрическом опыте.

При проведении опыта теплота процесса расходуется на нагревание продуктов реакции и обмен с окружающей средой. Калориметрический опыт состоит из трех периодов: начального, основного и заключительного. На начальном и заключительном периоде температура изменяется за счет теплообмена с окружающей средой. Для учета последнего важно установить температурный ход калориметра в этих периодах. При установившемся теплообмене наблюдается равномерное (линейное) изменение температуры со временем.



1 – внешний стакан; 2 – внутренний стакан; 3 – теплоизолирующая подставка; 4 – крышка; 5 – термометр; 6 – воронка; 7 – вертикальная мешалка; 8 – держатель для термометра.

Рис. 1. Калориметрическая установка.

### Опыт 1. Определение теплоты растворения нитрата калия в воде

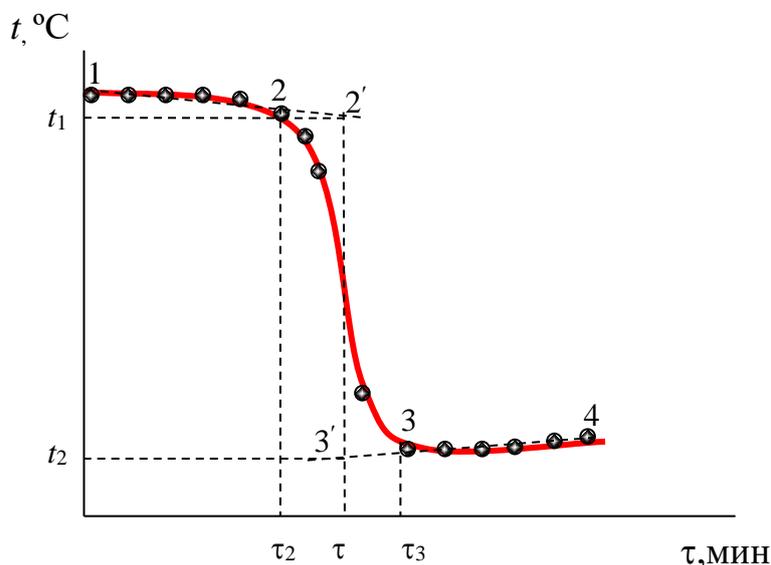
Под **теплотой растворения** следует понимать изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в данном количестве растворителя.

При растворении соли в воде происходят два основных процесса: первый – эндотермический, связанный с разрушением кристаллической решетки соли, второй – экзотермический, обусловленный взаимодействием частиц растворяющегося вещества с молекулами растворителя и образованием гидратированных ионов. В зависимости от того, какой из этих двух процессов преобладает, тепловой эффект растворения может быть как положительной, так и отрицательной величиной.

Во внутренний стакан 2 калориметра (рис.2) с помощью мерного цилиндра налейте 100 мл дистиллированной воды комнатной температуры. Соберите установку, как показано на рисунке. Термометр перед опытом опустите в калориметр последним и закрепите держателем 8, после опыта – извлеките из прибора в первую очередь. Перемешивайте жидкость вручную, равномерно поднимая и опуская мешалку 7.

Начинайте измерять температуру воды (*начальный период* опыта). Показания термометра фиксируйте через каждую минуту до сотых долей градуса, отмеряемых на глаз с помощью лупы. **Пропуск отсчёта не допускается.** Если в течение не менее 5 минут температура изменяется линейно, переходите к *основному периоду*.

Быстро высыпьте через воронку 6 в стакан 2 навеску нитрата калия массой 5,00 г. Не прекращайте перемешивания для ускорения процесса растворения соли. За счёт теплоты процесса растворения в основном периоде происходит резкое изменение температуры, поэтому фиксируйте показания термометра чаще. По окончании растворения



соли в калориметре

[1-2] – начальный период опыта; [2-3] – основной период опыта; [3-4] – заключительный период опыта; [2'-3'] – соответствует  $\Delta t$ .

соли изменение температуры снова замедляется, что является началом *заключительного периода*. В этом периоде температурный отсчёт проводите каждую минуту. Опыт прекращается по достижении линейного хода температуры на протяжении не менее 5 минут.

Результаты эксперимента изобразите в графическом виде на миллиметровой бумаге. По оси абсцисс нанесите время в минутах (1 см отвечает 1 минуте), по оси ординат – температуру.

На рис.2 приведен пример такой зависимости для эндотермического процесса растворения соли.

Линия 1-2 графика отображает температурный ход в начальном периоде опыта, 2-3 – в основном и 3-4 – в заключительном. Наличие температурного хода – изменений температуры на начальном и заключительном этапах свидетельствует о теплообмене калориметра с окружающей средой. Для учета поправок на теплообмен температурные хода экстраполируют к моменту времени  $\tau$  в середине основного периода. Для этого через середину (точка  $\tau$ ) основного периода  $\tau_2 - \tau_3$  проводится вертикальная линия – перпендикуляр к оси абсцисс. Прямая 1-2 продолжается вправо (2-2'), а прямая 3-4 – влево (3-3') до пересечения с этой линией. Величина отрезка [2'-3'] между точками пересечения соответствует изменению температуры калориметра  $\Delta t$  с поправкой на теплообмен.

Теплота процесса расходуется на нагревание растворителя и соли в соответствии с (1). Рассчитайте энтальпию растворения 1 моль  $\text{KNO}_3$  в воде (кДж/моль) :

$$\Delta H_{\text{эксп}}^{\circ} = -\frac{(m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}) \cdot \Delta t \cdot M}{1000 \cdot m_2} \quad (2)$$

где  $m_1 = 100$  г – масса растворителя;

$m_2$  – масса соли, г;

$c_{p1} = 4,18$  Дж/(г·К) – удельная теплоёмкость растворителя (воды);

$c_{p2} = 0,953$  Дж/(г·К) – удельная теплоёмкость нитрата калия;

$\Delta t = (t_2 - t_1)$ , К – интервал изменения температуры, определённый графически;

$M$  – молярная масса нитрата калия, г/моль.

Эндо- или экзотермическим является процесс растворения нитрата калия? Объясните вывод с точки зрения двух основных конкурирующих тепловых процессов, сопровождающих растворение соли. Сравните полученный результат со справочным значением стандартной энтальпии растворения  $\text{KNO}_3$  ( $\Delta H_{298}^{\circ} \text{спр} = +35,4$  кДж/моль). Определите погрешность эксперимента:

$$\delta = \frac{|\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta H|}{\Delta H_{298}^{\circ}} \cdot 100\%$$

## Опыт 2. Определение энтальпии гидратации соли

Определение энтальпии растворения безводной и гидратированной соли дает возможность рассчитать по закону Гесса **тепловой эффект гидратации соли** – изменение энтальпии при образовании 1 моль твёрдого кристаллогидрата из 1 моль безводного вещества и соответствующего количества воды.

### Порядок выполнения работы

#### 1. Определение энтальпии растворения медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде

В стакан 2 лабораторного калориметра (рис.2) налейте 100 мл дистиллированной воды. Внимательно следите за температурой жидкости, придерживаясь инструкций к предыдущему опыту. После установления линейного хода температуры высыпьте через воронку 6 навеску  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  массой 5,0 г. Перемешивания не прекращайте. Одновременно проводите измерения температуры каждые 15–20 секунд с точностью до десятых долей градуса. По окончании процесса

растворения (*основной период*) убедитесь, что температурные изменения снова уменьшились и стали линейными (*заключительный период*). Проведите графическое определение изменения температуры калориметра с поправкой на теплообмен (рис.3).

Энтальпию  $\Delta H_I^\circ$  растворения кристаллогидрата в воде определите по уравнению (2). К какому типу процессов с термодинамической точки зрения принадлежит растворение медного купороса в воде? Запишите термодинамическое уравнение с указанием теплового эффекта, используя молекулярное уравнение процесса:



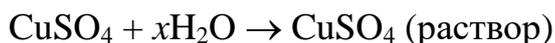
где  $x$  – общее число моль молекул воды, связанных с гидратами в растворе.

## 2. Определение энтальпии растворения безводного сульфата меди $\text{CuSO}_4$ в воде

Безводный сульфат меди является веществом белого цвета. При растворении в воде раствор приобретает голубую окраску за счёт образования на первом этапе кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

В условиях предыдущего опыта к 100 мл дистиллированной воды в стакан 2 (рис.2) добавьте навеску  $\text{CuSO}_4$  массой 3,2 г. Фиксируйте изменения температуры каждые 15–20 секунд с точностью до десятых долей градуса. **Пропуски измерений недопустимы.** Определите  $\Delta t$  по графику (рис. 3).

Энтальпию  $\Delta H_{II}^\circ$  растворения безводного сульфата меди в воде вычислите по уравнению (2), учитывая, что для сульфата меди  $c_{P2} = 0,618 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ . В соответствии с молекулярным уравнением:



запишите термодинамическое уравнение с использованием теплового эффекта. Поглощается или выделяется при этом теплота?

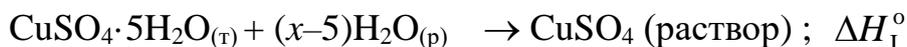
## 3. Определение энтальпии гидратации сульфата меди

Растворение безводного сульфата меди можно представить в виде двух последовательно протекающих процессов:

- гидратация безводной соли



- растворение кристаллогидрата в воде



или в виде одного суммарного процесса растворения безводной соли



Согласно закону Гесса и следствий из него:

$$\Delta H_{\text{III}}^{\circ} + \Delta H_{\text{I}}^{\circ} = \Delta H_{\text{II}}^{\circ}$$

откуда энтальпия гидратации  $\Delta H_{\text{III}}^{\circ}$  сульфата меди равна:

$$\Delta H_{\text{III}}^{\circ} = \Delta H_{\text{II}}^{\circ} - \Delta H_{\text{I}}^{\circ} \quad (3)$$

Рассчитайте  $\Delta H_{\text{III}}^{\circ}$  по уравнению (3). Эндо- или экзотермическим является процесс гидратации  $\text{CuSO}_4$ ?

Сравните результат со справочным значением стандартной энтальпии гидратации сульфата меди ( $\Delta H_{298}^{\circ} = -77,7$  кДж/моль). Определите погрешность эксперимента.

### Опыт 3. Определение энтальпии реакции нейтрализации

Согласно теории электролитической диссоциации, реакции между разбавленными растворами сильной кислоты и сильного основания сводятся к одному и тому же ионно-молекулярному процессу – образованию молекул воды из гидроген-ионов  $\text{H}^+$  и ионов гидроксида  $\text{OH}^-$ :



Экспериментально это подтверждается одинаковым тепловым эффектом таких реакций, что и будет проверено в данном опыте.

Исследования проводятся в калориметрической установке, описанной выше (рис.2). В стакан 2 налейте с помощью мерного цилиндра 80 мл 0,5М раствора соляной кислоты комнатной температуры. Убедитесь, что температура раствора не менее 5 минут изменяется не резко и с линейным ходом (*начальный период*).

После окончания *начального периода* через воронку 6 добавьте к раствору кислоты 20 мл 2М раствора гидроксида натрия. Жидкость в калориметре непрерывно перемешивайте. Через каждые 15–20 секунд с точностью до десятых долей градуса фиксируйте значения температуры. Завершение реакции на *заключительном этапе* подтверждается более медленным и линейным ходом.

Рассчитайте энтальпию  $\Delta H_{\text{эксп}}^{\circ}$  реакции нейтрализации относительно 1 моля любого из исходных веществ в кДж/моль согласно (4)

$$\Delta H_{\text{эксп}}^{\circ} = -\frac{mc_p \Delta t}{1000 \cdot VC_M} \quad (4)$$

где  $c_p = 4,18$  Дж/(г·К) – удельная теплоёмкость раствора;

$V$  – объём раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ , л;

$C_M$  – молярная концентрация раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ , моль/л;

$m$  – масса раствора, г,

$\Delta t$  – изменение температуры калориметра с поправкой на теплообмен.

Масса раствора HCl или NaOH вычисляется по известному объёму  $V$  раствора реагентов и его плотности  $\rho$ :

$$m = V_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} \cdot \rho_{\text{NaOH}}$$

Считая зависимость плотности растворов от их концентрации линейной, определите  $\rho_{\text{HCl}}$  и  $\rho_{\text{NaOH}}$  по таблице.

Таблица

Плотность растворов соляной кислоты и гидроксида натрия в зависимости от молярной концентрации раствора при  $t = 20^\circ\text{C}$

$C_M$ (HCl), моль/л	$\rho_{\text{HCl}}$ , г/мл	$C_M$ (NaOH), моль/л	$\rho_{\text{NaOH}}$ , г/мл
0,2751	1,0032	1,883	1,0758
0,5529	1,0082	2,174	1,0869
0,8338	1,0132	2,470	1,0979
1,117	1,0181	2,773	1,1089

Запишите термохимическое уравнение реакции нейтрализации с использованием теплового эффекта. Сравните результат с теоретическим значением энтальпии процесса ( $\Delta H_{298}^0 = -55,8 \text{ кДж/моль}$ ). Рассчитайте погрешность эксперимента.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

### Термический анализ

В настоящей работе изложены основные положения фазовых равновесий в конденсированных двухкомпонентных системах и приведена методика снятия кривых охлаждения как одного из методов термического анализа.

#### Гетерогенные равновесия. Правило фаз Гиббса

Физико-химические системы делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные (однородные) системы – это системы, которые в любой точке обладают одинаковыми термодинамическими свойствами. Гетерогенные (неоднородные) системы в разных точках имеют различные термодинамические свойства. Такие системы состоят из нескольких однородных частей, отделенных друг от друга физическими поверхностями раздела. Часть системы, отделенная от других ее частей границей раздела, называется телесным комплексом. Совокупность телесных комплексов, имеющих одинаковый состав и одинаковые термодинамические свойства, называется фазой системы.

По числу различают однофазные, двухфазные, трехфазные и т.д. системы. Жидкие и твердые фазы называются конденсированными.

Каждая из фаз гетерогенной системы может состоять из ряда веществ. Вещество, составляющее данную систему и способное самостоятельно существовать вне ее, называется химической составной частью системы. Каждая химическая составная часть характеризуется концентрацией, которую можно изменять, но произвольно изменять концентрации всех составных частей не всегда возможно. Иными словами, концентрации химических составных частей системы не всегда независимы. Когда в системе устанавливается химическое равновесие, то концентрации составных частей становятся зависимыми от концентраций других, причем каждое новое равновесие приводит к возникновению новой зависимости концентраций. Химическая составная часть системы, концентрация которой может быть задана изменена по нашему произволу, называется компонентом системы. Если в системе нет химического равновесия, то число химических частей и число компонентов совпадают (одинаковы). Число компонентов в системе равно числу химических составных частей минус число уравнений связи между их концентрациями (минус число равновесий). По числу компонентов различают системы одно-, двух-, трех- и многокомпонентные.

Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным, или фазовым. Рассмотрим условия равновесия гетерогенной системы. Состояние системы определяется набором параметров: температуры  $T$ , давления  $P$  и концентрации находящихся в ней компонентов  $C : C_1, C_2 \dots C_N$ . Число параметров, которые можно изменять в определенных пределах независимо друг от друга, не вызывая при этом фазовых превращений (исчезновение или возникновение фаз), называется числом степеней свободы. Число степеней свободы равновесной системы равно числу компонентов плюс 2 и минус число фаз:

$$C = K + 2 - \Phi \quad (1),$$

где  $C$  – число степеней свободы;

$K$  – число компонентов;

$\Phi$  – число фаз;

2 – число параметров, общих для всех фаз: давление и температура.

Уравнение 1 называется правилом фаз Гиббса. Правило фаз Гиббса дает основное условие термодинамического равновесия в гетерогенных системах.

Если число степеней свободы равно 0 ( $C = 0$ ), то это означает, что гетерогенная система может существовать при строго определенных условиях и изменение хотя бы одного параметра вызовет изменение числа фаз системы. Такие системы называются инвариантными. Если

число степеней свободы равно единице ( $C = 1$ ), то это означает, что можно изменять произвольно только один параметр, не вызывая в системе изменения числа фаз, величины же других параметров будут изменяться в зависимости от изменения первого параметра. Такие системы называются моновариантными. Если число степеней свободы равно двум ( $C = 2$ ), то два параметра могут изменяться произвольно без изменения числа фаз в системе. В этом случае системы называются дивариантными. Системы могут быть тривариантными и т.д.

Если какой-либо параметр, характеризующий систему, принимается постоянным, то число переменных становится на единицу меньшим, правило фаз в этом случае записывается в следующем виде:

$$C = K + 1 - \Phi \quad (2).$$

Правило фаз применимо только к системам, находящимся в состоянии равновесия.

### **Различные типы двухкомпонентных конденсированных систем**

Взаимная растворимость компонентов может изменяться в зависимости от концентрации и температуры. Если компоненты жидкие и могут полностью смешиваться друг с другом, то система состоит из одной жидкой фазы, а если они не смешиваются друг с другом, то жидких фаз будет две. Если же жидкие компоненты частично растворимы друг в друге, то в зависимости от температуры и состава могут быть одна или две жидкие фазы. В зависимости от взаимной растворимости компонентов различают следующие основные типы двухкомпонентных систем.

1. Системы, в которых компоненты и в жидком, и в твердом состоянии не растворимы друг в друге.
2. Системы, в которых компоненты полностью растворимы друг в друге в жидком состоянии, совершенно не растворимы – в твердом.
3. Системы, компоненты которых ограниченно растворимы друг в друге в жидкой фазе и полностью не растворимы в твердой.
4. Системы, компоненты которых полностью растворимы друг в друге в жидкой фазе и ограниченно растворимы в твердой фазе.
5. Системы с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии.

Компоненты системы могут химически взаимодействовать друг с другом. Образующееся химическое соединение может быть устойчивым как в жидком, так и в твердом состоянии. В связи с этим различают еще два типа систем:

1. Системы, в которых компоненты и образующиеся химические соединения неограниченно смешиваются в жидкой фазе и совершенно не смешиваются в твердой.

2. Системы, в которых образующееся химическое соединение выше определенной температуры распадается на составляющие его компоненты.

### **Диаграмма состояния и способ выражения состава двухкомпонентной системы**

Равновесие в гетерогенных системах и фазовые превращения, происходящее в системе в зависимости от изменения параметров, удобно описывать в графической форме в виде диаграммы. Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних параметров или от ее состава, называется диаграммой состояния (или фазовой диаграммой).

Согласно правилу фаз, для двухкомпонентной системы число степеней свободы  $C = 4 - \Phi$ . Это значит, что в двухкомпонентной системе одновременно может существовать не более четырех фаз, и такая система инвариантна ( $C = 0$ ). Максимальное число степеней свободы в двухкомпонентной системе равно трем ( $C = 3$ ). В этом случае система однофазна ( $\Phi = 1$ ). Значит, каждая фаза двухкомпонентной системы характеризуется тремя переменными: температурой, давлением и составом. Поэтому для составления диаграмм состояния двухкомпонентных систем необходимо использовать пространственную систему координат. Если рассматривать равновесие только в конденсированных фазах, то построение фазовой диаграммы упрощается. Газообразной фазы в системе не будет, и тогда давление – один из параметров – практически не оказывает влияния на состояние системы, т.е. давление можно считать постоянным ( $P = \text{const}$ ). Согласно правилу фаз, для двухкомпонентной системы с конденсированными фазами при постоянном давлении число степеней свободы, в соответствии с уравнением 2, равно 3 минус  $\Phi$ . Если системе инвариантна ( $C = 0$ ), то число равновесных фаз является максимальным и равно трем ( $\Phi = 3$ ). Число степеней свободы наибольшее и равно двум ( $C = 2$ ), когда в системе имеется одна фаза. Переменными являются температура и состав системы. В соответствии с числом переменных, равным двум, строится плоская фазовая диаграмма в координатах **температура – состав**.

Состав двухкомпонентной системы можно выразить в мольных или массовых долях, а также в мольных или массовых процентах. На диаграмме состояния состав двухкомпонентной системы изображают в виде отрезка прямой, длина которого принимается за единицу, если состав выражен в мольных или массовых долях. Длину отрезка можно принять за 100, если состав выражен в мольных или массовых процентах.

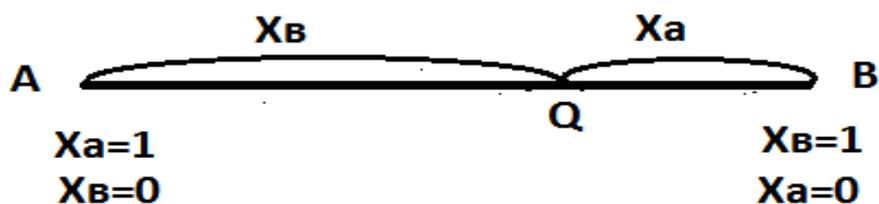


Рис. 1. Графическое изображение состава двухкомпонентной системы

Крайние точки этого отрезка прямой соответствуют чистым компонентам, а составы смесей изображаются точками на отрезке. Например, на отрезке АВ точке А соответствует чистый компонент А (мольная доля А равна 1,  $X_A=1$ , или 100% компонента А), а точке В соответствует чистый компонент В (мольная доля В равна 1,  $X_B=1$ , или 100% В). По мере удаления из точки А вправо в смеси уменьшается содержание компонента А и увеличивается содержание компонента В. Состав смеси, отвечающий точке Q, соответствует содержанию QB мольных долей (%) компонента А и AQ мольных долей (%) компонента В.

**Диаграмма состояния системы, компоненты которой полностью растворимы друг в друге в жидком состоянии и совершенно не растворимы в твердом**

Рассмотрим двухкомпонентную конденсированную систему, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии совершенно не растворимы в твердом. Приложение правила фаз в виде уравнения  $C = 3 - \Phi$  показывает, что наибольшее число фаз в системе равно трем ( $\Phi = 3$ ): жидкая фаза и две твердые. такая трехфазная система невариантна (число степеней свободы равно нулю). Наименьшее число фаз в рассматриваемой системе равно единице ( $\Phi = 1$ ) – это жидкая фаза, в которой оба компонента полностью растворимы. Однофазная жидкая система имеет наибольшее число степеней свободы – два ( $C = 2$ ).

Диаграмма состояния рассматриваемой системы изображена на рис. 1. На оси абсцисс отложен состав в массовых процентах, на оси ординат температура. Вторым параметром – давлением – принимается постоянным ( $P=\text{const}$ ), поскольку система конденсирована. Крайние точки на оси составов соответствуют 100% -ному содержанию компонента А или в в системе. Все точки на осях ординат отвечают чистым компонентам при разных температурах. Температуры кристаллизации чистых компонентов обозначены точками  $T_A$  и  $T_B$ .

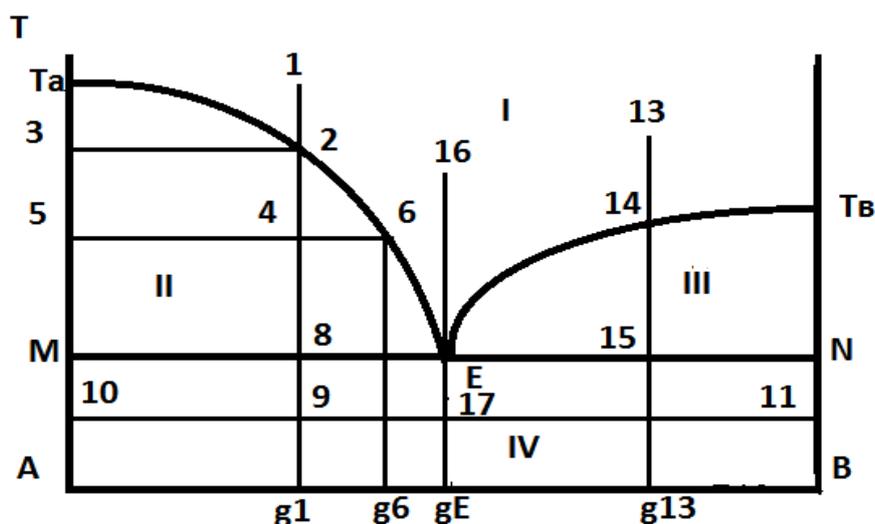


Рис. 2. Диаграмма состояния системы, компоненты которой полностью растворимы друг в друге в жидком состоянии и совершенно не растворимы в твердом

Кривые  $TaE$  и  $TвE$  называются ветвями линии ликвидус. Каждая точка на кривой ликвидус  $TaETв$  характеризует жидкую фазу, находящуюся в равновесии с кристаллами компонента А (левая кривая) или компонента В (правая кривая), и указывает состав жидкой фазы при соответствующей температуре. Точка  $E$  пересечения ветвей линии ликвидус называется эвтектической точкой, она характеризует жидкую фазу, находящуюся одновременно в равновесии как с кристаллами А, так и с кристаллами В.

Линия  $MN$  называется линией солидус. Каждая точка на линии солидус соответствует системе, состоящей из жидкой фазы, находящейся в равновесии с двумя твердыми фазами – кристаллами А и В. Жидкая фаза характеризуется точкой  $E$ , а твердые фазы – точками  $M$  и  $N$  соответственно. Линиями ликвидус и солидус диаграмма разделена на четыре поля. Поле I выше линии ликвидуса отвечает жидким системам. Поля II и III – двухфазным системам, состоящим из жидкой фазы и кристаллов компонента А или В. Поле IV соответствует системам, состоящим из кристаллов А и В.

Любое состояние системы при определенных температуре и составе может быть задано на диаграмме точкой, называемой фигуративной. Таким образом, фигуративной точкой называется любая точка на диаграмме, характеризующая состояние системы или фазы системы, их температуру и состав. Например, фигуративная точка 1 характеризует систему, содержащую  $g1$  % компонента В и  $(100 - g1)$  % А. Система 1 – гомогенная, состоит из одной жидкой фазы ( $\Phi=1$ ). Число степеней свободы равно двум, т.е. система дивариантна. Это означает, что можно менять и состав, и температуру системы (в известных пределах), не вызывая в ней изменений числа фаз.

Проследим за охлаждением жидкой системы, отвечающей фигуративной точке 1. От системы будем равномерно отводить теплоту, что приведет к понижению температуры и перемещению фигуративной точки системы вниз по вертикали. Состав системы остается неизменным и определяется точкой  $g_1$  на оси состава.

При определенной температуре фигуративная точка системы попадает на линию ликвидус (точка 2), а это означает, что жидкая фаза становится равновесной с кристаллами А. Другими словами, начинается кристаллизация, и из жидкой фазы выделяются первые кристаллы А. Жидкая фаза характеризуется фигуративной точкой 2 на линии ликвидус, а кристаллы А – точкой 3 на оси ординат. Состав этих фаз можно определить на оси состава, опустив перпендикуляры из точек 2 и 3. Твердая (кристаллическая) фаза состоит из чистого компонента А, жидкая фаза содержит  $g_1\%$  компонента В. Линия 3 - 2 – это **коннода**. Так называется отрезок прямой, соединяющий фигуративные точки равновесных фаз. В момент появления первых кристаллов А система становится двухфазной и моновариантной, число степеней свободы равно единице. Это означает, что и температура, и состав взаимосвязаны. Для сохранения в равновесии двух фаз допустимо изменять произвольно лишь только температуру либо только состав жидкой фазы. Если произвольно изменять температуру, то при каждой новой температуре состав жидкой фазы, равновесной с кристаллами, будет иным.

При дальнейшем равномерном отводе теплоты от системы и продолжающемся понижении температуры фигуративные точки системы и точки равновесных фаз перемещаются определенным образом, и можно говорить о траекториях перемещения фигуративных точек системы и фаз. Фигуративная точка всей системы перемещается вниз по вертикали, т.к. состав системы не изменяется, а температура падает. Фигуративная точка жидкой фазы перемещается по линии ликвидус, т.к. жидкая фаза все время находится в равновесии с кристаллами А и является насыщенной. Траектория перемещения фигуративной точки твердой фазы совпадает с осью ординат.

Рассмотрим систему при температуре, отвечающей фигуративной точке системы 4. Система продолжает оставаться двухфазной (жидкость и кристаллы А) и моновариантной (число степеней свободы 1). Линия 5 – 6 – коннода, а точки 5 и 6 – фигуративные точки твердой и жидкой фаз соответственно. Точки 5 и 6 позволяют определить состав твердой фазы: 100% компонента А и состав жидкой фазы:  $g_6\%$  компонента В и  $(100 - g_6)\%$  компонента А).

Помимо состава равновесных фаз, можно найти отношение их количеств. Для этого используется правило отрезков, или правило рычага. Фигуративная точка системы (точка 4) делит конноду на два отрезка 5 – 4 и 4 – 6. Длины этих отрезков пропорциональны количествам жидкой ( $n_6$ ) и твердой ( $n_5$ ) фаз. Длина отрезка 4 - 6 конноды

5 - 6, который опирается на фигуративную точку жидкой фазы ( $L_{4-6}$ ), пропорциональна количеству твердой фазы, а длина отрезка 5 - 4 ( $L_{5-4}$ ) – количеству жидкой фазы. Тогда правило отрезков запишется в виде уравнения:

$$n_5 / n_6 = L_{4-6} / L_{5-4}$$

При дальнейшем охлаждении системы отношения количества фаз изменяются в соответствии с этим правилом. Когда температура системы достигает эвтектического значения, то система характеризуется фигуративной точкой 8 и кристаллы А – точкой М. Фигуративная точка жидкой фазы попадает в точку Е, которая принадлежит обеим ветвям линии ликвидус. Точка Е на диаграмме называется эвтектической точкой. Это означает, что жидкая фаза при эвтектической температуре находится в равновесии не только с кристаллами А, но и с кристаллами В. Другими словами, наряду с кристаллизацией компонента А начинается кристаллизация компонента В. Система становится трехфазной (жидкость, кристаллы А и кристаллы В).

Изменяется число степеней свободы – оно равно нулю, т.е. система становится невариантной. Это означает, что три данные фазы могут находиться в равновесии, только когда температура и состав жидкой фазы имеют определенное единственное значение. Ни температуру, ни состав жидкой фаз нельзя изменять произвольно, не изменяя числа фаз. В течение всего процесса совместной кристаллизации компонентов А и В состав жидкой фазы определяется фигуративной точкой Е, составы твердых фаз – точками М и N, а температура системы остается постоянной. Происходит так называемая эвтектическая кристаллизация. Эвтектическая кристаллизация происходит всегда из жидкости одного и того же состава и при одной и той же температуре, независимо от исходного состава системы. Фигуративные точки всех систем различного состава, отвечающие эвтектической кристаллизации, находятся на линии MN, которая называется линией солидус.

После исчезновения жидкой фазы в системе остаются две твердые фазы (кристаллы А и В), число фаз равно двум, число степеней свободы равно единице. Последнее означает, что температуру системы можно изменять, не вызывая фазовых превращений. При дальнейшем охлаждении системы фигуративная точка ее перемещается до точки 9, которой отвечает двухфазная (кристаллы чистых вещества А и В) моновариантная двухкомпонентная система. Твердые фазы ее характеризуются точками М и N соответственно.

Аналогичный анализ диаграммы можно провести, рассматривая охлаждение смеси состава g13, взятой справа от эвтектической точки (исходная фигуративная точка системы 13), с той лишь разницей, что при охлаждении системы вначале будут выпадать кристаллы компонента В, а не компонента А.

Если же исходная жидкая система имеет эвтектический состав (фигуративная точка 14), то при достижении эвтектической температуры фигуративная точка системы попадает в эвтектическую точку E, которая принадлежит обеим ветвям линии ликвидуса. Это означает, что при эвтектической температуре жидкая фаза находится в равновесии как с кристаллами A, так и с кристаллами B. Другими словами, при эвтектической температуре из жидкой фазы начинают одновременно выпадать кристаллы A и кристаллы B. Трехфазная система E неинвариантна.

Следовательно, эвтектическая кристаллизация происходит при постоянном составе равновесных фаз и постоянной температуре. Состав жидкой фазы определяется фигуративной точкой E, составы твердых фаз – точками M и N. По окончании эвтектической кристаллизации в системе остаются две твердые фазы (кристаллы A и B) и система становится многовариантной.

При дальнейшем отводе теплоты от системы и понижении температуры система характеризуется фигуративной точкой 17. Состояние системы в точке 17 аналогично состоянию системы в точке 9, рассмотренному выше.

### **Термический анализ. Кривые охлаждения**

Диаграмма состояния системы строится по опытным данным. Опытные данные получают в результате проведения физико-химического анализа, который состоит в изучении зависимости между каким-либо свойством системы и ее составом. Одним из разделов физико-химического анализа является термический анализ. Термический анализ представляет совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе происходят фазовые превращения. В некоторых случаях (для прозрачных растворов) можно вести визуальное наблюдение за температурой появления и исчезновения новой фазы. Более общим методом является построение кривых охлаждения. Так называются кривые зависимости температуры системы от времени при постоянной (монотонно падающей) скорости отвода теплоты от системы. Изменение температуры в процессе равновесного охлаждения системы регистрируют через равные промежутки времени.

Характер кривых охлаждения для системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидкой фазе и совершенно нерастворимы друг в друге в твердой фазе, показан на рис. 3. Левая крайняя кривая на рисунке соответствует охлаждению чистого компонента A. Температура чистого жидкого вещества A уменьшается со временем монотонно, вплоть до температуры кристаллизации компонента A –  $T_A$ . При этой температуре число фаз однокомпонентной системы меняется, система становится двухфазной (жидкость и кристаллы A) и неинвариантной.

Последнее означает, что температура в течение всего процесса кристаллизации компонента А должна оставаться постоянной. Поэтому на кривой охлаждения появляется остановка температуры (горизонтальный участок  $T_a - T_{a1}$ ). После завершения кристаллизации температура образовавшейся твердой фазы опять начинает монотонно уменьшаться со временем.

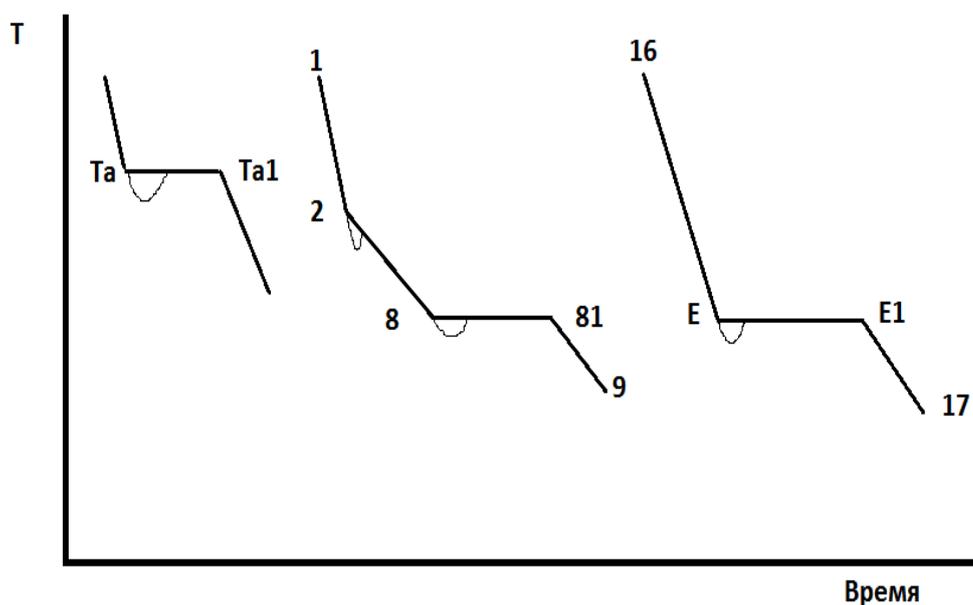


Рис. 3. Кривые охлаждения

Средняя кривая охлаждения соответствует охлаждению жидкой системы состава  $g_b$ , заданной на рис. 2 фигуративной точкой б. В этом случае до начала кристаллизации компонента А температура также падает со временем монотонно (участок 1 – 2). При температуре начала кристаллизации компонента А из раствора система становится двухфазной и моновариантной. Последнее означает, что, в отличие от кристаллизации чистого компонента А, кристаллизация из раствора происходит не при постоянной температуре – температура продолжает уменьшаться со временем. Вследствие выделения теплоты кристаллизации скорость падения температуры уменьшается и кривая охлаждения смеси начиная от температуры начала кристаллизации компонента А (участок 2 – 8) опускается более полого, чем на участке 1 – 2, и на кривой появляется излом (точка 2).

Температура падает до тех пор, пока не начинается одновременная кристаллизация компонентов А и В (точка 8). С этого момента двухкомпонентная система становится трехфазной и невариантной ( $C = 0$ ). Это означает, что температура системы должна оставаться постоянной.

Постоянство температуры в процессе кристаллизации приводит к появлению горизонтального участка на кривой (участок 8 – 81). После полной кристаллизации компонентов А и В система становится

моновариантной, и происходит охлаждение смеси кристаллов А и В (участок 81 – 9).

Кривая охлаждения системы эвтектического состава 16, заданной на рис. 2 фигуративной точкой 16, имеет начальный наклонный участок 16 – Е охлаждения жидкой системы и горизонтальный участок Е – Е1 кристаллизации эвтектики. Появление горизонтального участка в этом случае связано с нонвариантностью трехфазной системы. Температура остается постоянной в течение всего времени кристаллизации эвтектики. Вслед за концом кристаллизации системы (точка Е1) начинается охлаждение образовавшихся кристаллов А и В (участок кривой Е1 – 17).

Следует иметь в виду, что при проведении опытов может наблюдаться явление переохлаждения. Оно заключается в том, что при достижении равновесной температуры кристаллизации (точка  $T_a$  на кривой 1, рис. 2) кристаллы не выпадают, а температура жидкой фазы продолжает понижаться. В зависимости от условий кристаллизации переохлаждение может быть различной величины, т.к. в разных опытах степень переохлаждения различна. При появлении кристаллов в переохлажденной жидкости ее температура резко возрастает и достигает равновесной. Переохлаждение может наблюдаться и при кристаллизации смеси. В этом случае в точке 2 (средняя кривая на рис. 2) жидкость переохлаждается. Если в ней появляются кристаллы, то температура возрастает таким образом, что система снова становится равновесной. Переохлаждение может наблюдаться и при достижении эвтектической температуры.

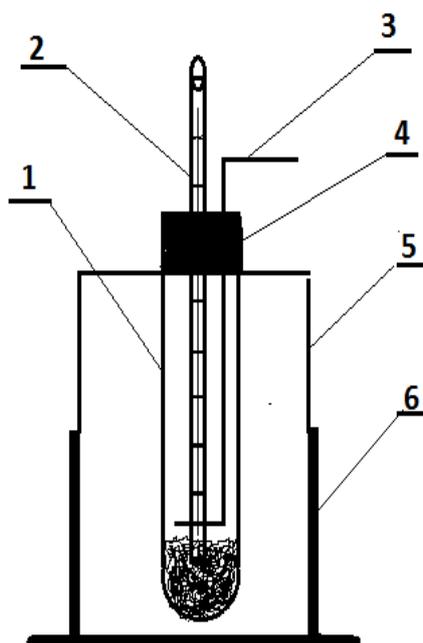
Характерные участки кривых охлаждения (изломы и горизонтальные участки) соответствуют появлению или исчезновению какой-либо фазы в системе. Температуры изломов и остановок, снятые с кривых охлаждения, являются температурами фазовых превращений в исследуемой системе.

Температура, при которой на кривой охлаждения чистого компонента имеется горизонтальный участок, – это температура его кристаллизации. Температура, при которой наблюдается излом на кривой охлаждения смеси, – это температура начала кристаллизации этой смеси. Температуру конца кристаллизации смеси можно определить по температуре горизонтального участка эвтектической кристаллизации. Таким образом, анализ кривых охлаждения сводится к определению температур изломов и остановок на этих кривых. Определяемые на основании анализа кривых охлаждения температуры кристаллизации чистых компонентов и смесей определенного состава используются для построения диаграмм состояния.

### **Экспериментальная часть**

Целью работы является построение диаграммы состояния системы по кривым охлаждения, которые опытным путем снимают для ряда смесей определенного состава, а также для чистых компонентов.

Определенное количество веществ взвешивают на технических весах, смесь тщательно перемешивают и помещают в стеклянные пронумерованные пробирки. Пробирки закрывают пробками, в отверстия которых вставляется термометр и мешалка (рис. 4).



1 – пробирка; 2 – термометр; 3 – мешалка; 4 – пробка; 5 – муфта;  
6 – подставка

Рис. 4. Прибор для проведения термического анализа

Если приготовленная смесь достаточно легкоплавка, то ее можно расплавить, не вызывая значительного перегрева, на водяной бане. Для этого пробирку с приготовленной смесью помещают в стакан с водой и нагревают несколько выше температуры плавления. В целях более равномерного отвода теплоты от исследуемой системы, т.е. создания условий, приближенных к равновесным, охлаждение расплавов проводят, помещая пробирки в специальную муфту (толстостенная пробирка на подставке) и непрерывно помешивая содержимое пробирки с помощью мешалки. Когда же расплав настолько затвердеет, что перемещение мешалки становится затруднительным, для дальнейшего перемешивания следует слегка постукивать муфтой вместе с пробиркой о стол.

Наблюдение за изменениями температуры ведут по термометру и записывают показания термометра через равные промежутки времени (через каждые 30 секунд). Опыт продолжают до тех пор, пока температура системы не станет постоянной. Отсчет постоянной температуры производят еще 5-6 раз. Опыт целесообразно вести одновременно двоим: один при помощи лупы следит за показаниями термометра, а другой по секундомеру или часам производит отсчеты времени и записывает результаты в таблицу (см. табл.1).

Таблица 1

Время, мин	Температура, °С							
	Номер смеси	1	2	3	4	5	6	7
0,0								
0,5								
1,0								
1,5								

Одновременно с занесением данных в таблицу 1 на миллиметровой бумаге обязательно строят кривые охлаждения. Рекомендуемая цена деления: по оси ординат 1 см – это 5<sup>0</sup>С, по оси абсцисс 1 мм отвечает времени 30 сек. Для построения каждой последующей кривой следует выбирать новое начало координат, чтобы кривые не пересекались.

По построенным кривым охлаждения определяют температуры кристаллизации чистых веществ, а также температуры начала и конца кристаллизации смеси, и заносят их в табл. 2. На основании данных табл. 2 строят диаграмму плавкости. Для этого на оси абсцисс откладывают состав в массовых процентах, а на оси ординат – температуру кристаллизации изученных смесей. Через точки диаграммы, соответствующие температурам начала кристаллизации смесей, а также чистых веществ, проводят линию ликвидуса, а через точки, отвечающие температурам конца кристаллизации, – линию солидуса.

Таблица 2

№ смеси	Состав смеси		Температура, °С	
	% масс. компонента А	% масс. компонента В	начало кристаллизации	конец кристаллизации
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

### Методы получения коллоидных систем

**Необходимые приборы и реактивы:** бюретки с воронками, лабораторная ступка с пестиком, штатив с пробирками, секундомер, фильтровальная бумага, крахмал, растворы йода,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ПАВ.

#### Порядок выполнения работы

##### Опыт 1. Дисперсионный метод получения золей

1. В пробирку внесите небольшое количество крахмала (2 микрошпателя), долейте на 1/3 дистиллированной воды, встряхните и отфильтруйте в чистую пробирку. Фильтрат сохраните.

2. Такое же количество крахмала насыпьте в ступку, смочите небольшим количеством воды, достаточным для образования густой кашицы, и в течение 1-2 минут растирайте пестиком.

3. Растёртую смесь разбавьте дистиллированной водой и отфильтруйте в чистую пробирку. Второй фильтрат сохраните.

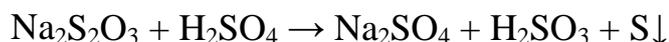
4. В первый и второй фильтраты добавьте по 1-2 капли раствора йода. Что происходит? Объясните наблюдаемое явление. В какой пробирке находится золь? Каким способом он получен?

##### Опыт 2. Конденсационный метод получения золей.

###### Устойчивость коллоидных систем

1. В одну пробирку налейте из бюретки 1 мл раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , в другую – 1 мл серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Быстро слейте оба раствора, осторожно встряхните и одновременно начните отсчёт времени по секундомеру до первых признаков образования осадка мелкодисперсной серы:



3. Определите время  $\Delta t_1$  протекания реакции.

4. Повторите опыт, предварительно добавив в пробирку с тиосульфатом 5 капель раствора поверхностно-активного вещества (ПАВ). Слейте оба раствора, определите время  $\Delta t_2$  от момента смешения до появления первых признаков образования серы.

Почему видимые признаки протекания химической реакции при использовании ПАВ наблюдаются значительно позднее? Запишите структуру мицеллы золя серы, считая, что серная кислота взята в избытке. Определите знак заряда коллоидной частицы (гранулы). Какова роль ПАВ в сохранении устойчивости золя серы?

### Контрольные вопросы

1. Напишите возможные формулы мицелл золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образующегося при гидролизе соли  $\text{FeCl}_3$ , если в растворе присутствуют ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ .

2. При длительном стоянии сероводородной воды в результате окисления  $\text{H}_2\text{S}$  кислородом воздуха образуется сера в коллоидном состоянии. Напишите формулу мицеллы золя серы и определите знак заряда ее частиц. Каким методом получен золь?

3. Золь диоксида олова  $\text{SnO}_2$  образовался в результате действия небольшого количества соляной кислоты  $\text{HCl}$  на станнат калия  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ . Напишите формулу мицеллы золя.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

#### Определение поверхностного натяжения и адсорбции пав на границе раздела раствор-воздух

##### Адсорбция бутилового спирта поверхностью раздела раствор-воздух

**Цель работы:** построение изотермы поверхностного натяжения водных растворов бутилового спирта; изотермы адсорбции; проверка применимости уравнения Ленгмюра.

Всякая поверхность раздела гетерогенной системы имеет другие физико-химические свойства по сравнению с внутренними частями обеих граничных фаз. Это обусловлено тем, что молекулы в поверхностном слое по своим энергетическим состоянием отличаются от аналогичных молекул, содержащихся в объеме. Итак, разница заключается в том, что молекулы, расположенные в объеме каждой гомогенной фазы со всех сторон окружены такими же молекулами и поэтому испытывают одинаковое притяжение со стороны всех окружающих молекул. Равнодействующая межмолекулярных сил в этом случае близка к нулю. Состояние молекул поверхностного слоя другой. В гетерогенной системе фазы отличаются или природой, или агрегатному состоянию, поэтому молекулы поверхностного слоя, по-разному взаимодействуют с молекулами каждой фазы, следовательно, равнодействующая межмолекулярных сил не равна нулю и направлена перпендикулярно границе раздела в сторону той фазы, с которой поверхностные молекулы взаимодействуют сильнее.

То есть, поверхностный слой имеет определенный избыток энергии, обусловленный когезийным взаимодействием, которое получило название поверхностная энергия.

Так, например, на поверхности раздела жидкость-воздух молекулы жидкости, расположенные в поверхностном слое,

испытывают большее притяжение со стороны соседних молекул жидкой фазы, чем со стороны молекул воздуха. Поэтому равнодействующая межмолекулярных сил, которая действует на поверхностные молекулы жидкости, направлена внутрь жидкой фазы, таким образом, поверхностный слой сжимает жидкую фазу.

Так, поверхностный слой конденсированного тела на границе с воздухом давит на объемную фазу для того, чтобы увеличить или уменьшить площадь поверхности раздела фаз, надо чтобы молекулы переместились или из глубины фазы в поверхностный слой – в первом случае, или в противоположном направлении – при сокращении поверхности. В любом случае, необходимо осуществить работу, направленную на разрыв межмолекулярных связей. Действительно, работа образования новой поверхности  $W$  происходит против межмолекулярных сил и поэтому представляет собой немеханическую работу. Согласно законам термодинамики, немеханическая работа обратимого изотермического процесса равна изменению энергии Гиббса системы, взятой с обратным знаком. Работа изотермического обратимого образования единицы площади поверхности называется поверхностным натяжением  $\sigma$ . Поверхностное натяжение является термодинамической характеристикой поверхности раздела фаз.

Для однородной поверхности поверхностное натяжение имеет следующее физическое содержание: это изменение удельной энергии Гиббса поверхности в процессе обратимого изотермического образования единицы площади новой поверхности

$$\sigma = \Delta G_s \quad (1)$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение;  $\Delta G_s$  – изменение энергии Гиббса системы в процессе образования единицы площади новой поверхности.

Стоит обратить внимание еще на одно физическое содержание поверхностного натяжения. Если одна из взаимодействующих фаз является жидкой, поверхностное натяжение можно выразить как силу, направленную тангенциально к поверхности и длине периметра, приходящаяся на единицу контура поверхности.

Таким образом, поверхностное натяжение может быть выражено либо в единицах силы на единицу длины, или величиной энергии, приходящейся на единицу площади поверхности (Н/м или Дж/м<sup>2</sup>).

Величина поверхностного натяжения конденсированной фазы на границе раздела зависит от химического состава фазы и ее температуры. С повышением температуры индивидуальных веществ поверхностное натяжение уменьшается и становится равным нулю при критических температурах. Уменьшение поверхностного натяжения на границе раздела фаз происходит также при добавлении некоторых веществ в жидких фазах. Вещества, способные снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз, при повышении их концентрации в системе называются поверхностно-активными (ПАВ), и наоборот, вещества,

повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными. Тенденция изменения зависит от характера взаимодействия в системе, следовательно, от природы веществ.

Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз под действием ПАВ происходит за счет способности таких веществ накапливаться в поверхностном слое. Накопление растворенного или газообразного вещества на поверхности раздела фаз называется адсорбцией. Рассмотрим термодинамические условия адсорбции.

Пусть в жидкости растворенное вещество, для которого энергия Гиббса молекул, находящихся в объеме фазы -  $G_1$ , отличается от энергии Гиббса молекул того же вещества, расположенных на поверхности фазы  $G_2$ . Если соотношение между энергиями Гиббса молекул такое, что  $G_2 > G_1$ , то согласно II началу термодинамики молекулы из объема фазы самопроизвольно переходят на поверхность раздела фаз и накапливаются на этой поверхности. При адсорбции концентрация молекул на поверхности возрастает, а это приводит к увеличению  $G_2$ . Если вещество из объема фазы переходит на поверхность, концентрация молекул вещества в объеме фазы (или давления, если фаза газообразная) уменьшается, и это приводит к уменьшению  $G_1$ . Если  $G_2$  становится равным  $G_1$ , устанавливается равновесие между молекулами на поверхности раздела и молекулами того же вещества в объеме фазы – адсорбционное равновесие. Из сказанного следует, что адсорбция является самопроизвольным процессом. При изменении концентрации (давления) адсорбирующегося вещества или температуры меняются также  $G_1$  и  $G_2$ . Если же  $G_2$  оказывается больше  $G_1$ , молекулы из адсорбционного слоя переходят в объем фазы. Этот процесс называется десорбцией.

Величину адсорбции обычно выражают двумя способами. Согласно одному способу, ее определяют как абсолютное количество вещества в поверхностном слое  $A$ , приходящаяся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента – это абсолютная величина адсорбции:

$$A = \frac{C_0 \cdot V}{S} \quad (2)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация компонента в объеме фазы  $V$ ,  $S$  – площадь поверхности. По другому способу величина адсорбции  $\Gamma$  определяется как избыток компонента в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с его количеством в равном объеме объемной фазы – это избыточная, или гиббсовская, адсорбция:

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C_v)}{S} \quad (3)$$

где  $C_v$  – равновесная концентрация компонента в объеме фазы  $V$ ;  $C_0$  – исходная концентрация компонента в объеме.

Сравнивая (2) и (3), получим связь между величинами адсорбции  $A$  и  $\Gamma$ :

$$\Gamma = A - \frac{C_v V}{S} \quad (4)$$

Необходимо отметить, что, когда адсорбированный компонент хорошо адсорбируется и равновесной концентрацией его в объеме фазы можно пренебречь, величины  $A$  и  $\Gamma$  примерно равны.

Поверхностное натяжение жидкостей в значительной степени изменяется в присутствии растворенных поверхностно-активных веществ. Если молекулы растворенного вещества адсорбируются на поверхности раздела фаз, то они взаимодействуют с молекулами воды, расположенными в поверхностном слое, и уменьшают равнодействующую молекулярных сил жидкости. Уменьшение равнодействующей вызывает соответственно уменьшение поверхностного натяжения жидкости.

К числу таких веществ относятся вещества, молекулы которых содержат полярную группу ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SCN}$  и др.) и неполярный радикал. Такие молекулы проявляют химическое сродство одновременно к обоим предельным фазам (например, к воде и воздуху), вследствие чего их называют дифильными. Изобразим графически дифильную молекулу символом  $O$ , в котором кружочком обозначим полярную часть молекулы, а прямой линией - неполярную часть.

Понятно, что увеличение концентрации ПАВ в растворе сопровождается снижением поверхностного натяжения. Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ при постоянной температуре называется изотермой поверхностного натяжения.

Изотерма поверхностного натяжения приведена на рисунке 1.

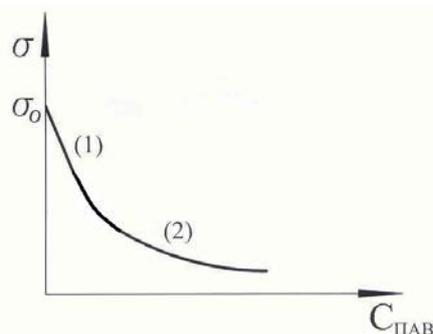


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения

Линейный участок (1) изотермы  $\sigma = f(C)$ , на котором поверхностное натяжение линейно уменьшается с увеличением концентрации ПАВ, описывается уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 - K_G \cdot R \cdot T \cdot C, \quad (5)$$

где  $K_G$  — константа Генри.

Изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией растворенного ПАВ в объеме, выражаемой участком (2) изотермы поверхностного натяжения, описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - A_\infty RT \cdot \ln(1 + KC) , \quad (6)$$

где  $A_\infty$  - граничная адсорбция, или емкость монослоя;  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение чистого растворителя.

Связь между величиной адсорбции, поверхностным натяжением и концентрацией ПАВ выражается фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса, которое для случаев, когда адсорбируется один компонент из раствора, имеет вид:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} , \quad (7)$$

где  $\Gamma$  – гиббсовская адсорбция;  $C$  – концентрация ПАВ;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Величина, численно равная производной  $\frac{d\sigma}{dC}$ , взятой с противоположным знаком, при стремлении концентрации ПАВ к нулю, называется **поверхностной активностью q**:

$$q = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} . \quad (8)$$

Поверхностная активность является мерой способности вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Поверхностная активность характеризует адсорбционную способность молекул ПАВ.

Поверхностная активность графически определяется как тангенс угла наклона  $\alpha$  касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения в точке ее пересечения с осью ординат, взятой со знаком минус.

Поверхностно-активные вещества отличаются высокой адсорбционной способностью, и для них  $A \cong \Gamma$ . Это обстоятельство позволяет относительно ПАВ совместно решить уравнение Гиббса (7) и уравнение Шишковского (6) и получить адсорбционное уравнение Ленгмюра, которое связывает количество адсорбированного вещества с концентрацией адсорбата в объеме через константу адсорбционного равновесия:

$$A = A_\infty \frac{KC}{1 + KC} , \quad (9)$$

где  $A_\infty$  - граничная адсорбция, или емкость монослоя;  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $C$  – равновесная объемная концентрация адсорбата.

Постоянные уравнения  $A_\infty$  и  $K$  находят по экспериментальным данным.

Графическая зависимость величины адсорбции от концентрации вещества при постоянной температуре называется изотермой адсорбции. Изотерма адсорбции Ленгмюра имеет вид, приведенный на рисунке 2.

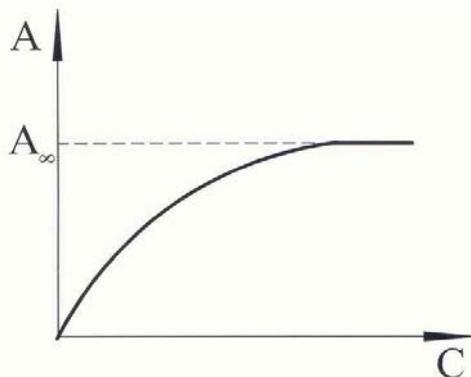


Рис. 2. Изотерма адсорбции Ленгмюра

### Определение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом

Для определения поверхностного натяжения на границе раствор-воздух используют сталагмометрический метод, который заключается в экспериментальном определении количества капель, на которые разбивается некоторый объем жидкости при истечении из капилляра. Действительно, если жидкость медленно вытекает из круглого отверстия, отрыв капли осуществляется тогда, когда сила тяжести капли  $P$  уравнивается силами поверхностного натяжения  $F$ . Силы поверхностного натяжения действуют вдоль круга шейки капли по периметру смачивания и препятствуют ее отрыву. В момент отрыва можно считать, что

$$P = F = 2\pi r\sigma,$$

где  $r$  - радиус отрыва;  $\sigma$  - поверхностное натяжение.

Однако, экспериментальным путем удобно измерять не вес отдельных капель, а подсчитывать количество капель, которые образуются при истечении некоторого объема жидкости через узкий капилляр. Если объем  $V$  жидкости при истечении разбивается на  $n$  капель, вес отдельной капли равен

$$D = \frac{V\rho g}{n};$$

где  $\rho$  – плотность жидкости.

Совместным решением (10) и (11) получим

$$2\pi r\sigma = \frac{V\rho g}{n};$$

откуда 
$$\sigma = \frac{V\rho g}{2\pi n};$$

Если в одном и том же приборе исследовать две различные жидкости, то объемы этих жидкостей, разбивающихся на капли, будут равными. Для поверхностного натяжения каждой из жидкостей можно записать уравнение (14)

$$\sigma_0 = \frac{V\rho_0 g}{2\pi n_0}; \quad (14)$$

$$\sigma_{\div} = \frac{V\rho_{\div}g}{2\pi n_{\div}} ; \quad (15)$$

Если разделить (15) на (14) получим

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_0} = \frac{\rho_x n_0}{\rho_0 n_x}. \quad (16)$$

Откуда

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{\rho_x n_0}{\rho_0 n_x}. \quad (17)$$

Полученное соотношение (17) позволяет рассчитывать поверхностное натяжение исследуемого вещества  $\sigma_x$ , если известна величина поверхностного натяжения  $\sigma_0$  и плотность  $\rho_0$  другой, так называемой стандартной жидкости, и плотность  $\rho_x$  исследуемой жидкости. Количество капель, на которые разбивается объем стандартной жидкости  $n_0$  и исследуемой  $n_x$  определяется экспериментально.

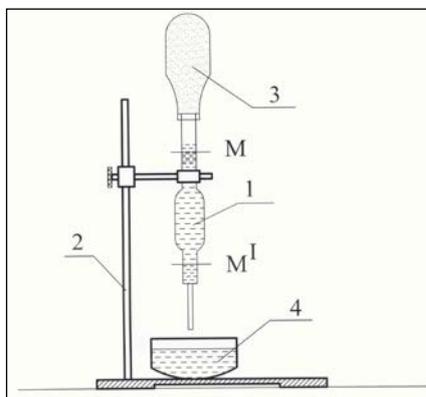


Рис. 3. Сталагмометр

Прибор для измерения числа капель в определенном объеме жидкости (сталагмометра) представляет собой стеклянную трубку с расширением в средней части, которое сверху ограничено меткой М, где заканчивается расширение капилляра (рис. 3).

Сталагмометр закрепляют в штативе так, чтобы прибор находился в вертикальной плоскости. Сталагмометр заполняют исследуемой жидкостью с помощью груши, которая прикрепляется к его верхнего концу. Жидкость, вытекающую через капилляр, собирают в стаканчик.

### Порядок выполнения работы.

Для работы используют готовые растворы бутилового спирта следующих концентраций: 0,0125 М; 0,025 М; 0,05 М; 0,1 М и дистиллированную воду как стандартную жидкость.

Ход работы состоит в последовательном выполнении ряда операций:

1. наливают в стаканчик дистиллированную воду;
2. погружают в стаканчик с водой конец сталагмометра;

3. заполняют сталагмометр водой выше метки М, для чего удаляют воздух из прибора с помощью груши,
4. дают воде свободно вытекать в виде отдельных капель;
5. начинают счет падающих капель, когда уровень жидкости достигнет верхней метки М сталагмометра;
6. прекращают счет падающих капель, когда исследуемая жидкость полностью вытечет из капилляра;
7. повторяют отсчет три раза и берут среднее число капель;
8. описанные операции затем проводят с четырьмя растворами бутилового спирта, начиная с наиболее разбавленного раствора, и постепенно переходят к растворам с большими концентрациями. Перед работой с каждым новым раствором сталагмометр промывают этим раствором два раза;
9. выливают использованные растворы в стакан «для слива»;
10. заносят результаты измерений в таблицу 1.

Таблица 1.

Экспериментальные данные по определению поверхностного натяжения бутилового спирта. Температура опыта \_\_\_\_\_ t°С.

Концентрация раствора, М	Измерения и количество капель	Поверхностное натяжение, Дж/м <sup>2</sup>
Вода	Первое = Второе = Третье =	
0,0125		
0,025		
0,05		
0,1		

### Обработка результатов

#### 1. Построение изотермы поверхностного натяжения

Поскольку исследуемые растворы бутилового спирта сильно разведены, то без большой погрешности плотность растворов можно считать равной плотности воды. Тогда формула для определения поверхностного натяжения имеет вид

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0}{n_x} \quad (10)$$

вычисляем по уравнению (10) значения поверхностного натяжения растворов бутилового спирта различной концентрации и заносим вычисленные значения в таблицу 1. Значение  $\sigma_0$  для воды берем из справочника.

По данным таблицы 1 строим изотерму поверхностного натяжения как  $\sigma = f(C)$ . Для этого откладываем концентрации растворов по оси абсцисс, а соответствующие им значения поверхностного натяжения - по оси ординат. На ось ординат наносим также значение поверхностного

натяжения воды  $\sigma_0$  (см. Рис. 5). Для лучшего построения графика рекомендуется масштаб выбрать таким образом, чтобы по возможности растянуть кривую по оси ординат и сузить по оси абсцисс.

### 1. Построение изотермы адсорбции.

Величину гиббсовской адсорбции  $\Gamma$  бутилового спирта на поверхности раствора рассчитываем по уравнению Гиббса (7). При этом значение производной определяем графическим или аналитическим методом. Выбор метода определяется формой полученной изотермы поверхностного натяжения. Графический метод рекомендуется, когда форма зависимости близка к правильному (см. Рис. 4).

#### Графический метод

К кривой в 5-7 точках (не обязательно экспериментальных) строим касательные и продолжаем их до пересечения с осью ординат, как это показано на рисунке 4.

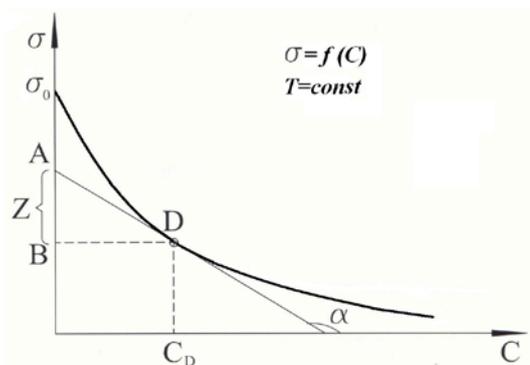


Рис. 4. К методике определения адсорбции бутилового спирта графическим способом.

Через точки, к которым проведены касательные, наносим прямые, параллельные оси абсцисс, и продолжаем их до пересечения с осью ординат. Получаем таким в способом отрезок  $Z$ , который отсекает на оси ординат горизонтальная прямая, проведенная через заданную точку  $D$ , и касательная к кривой в этой точке. Из рис. 4 видно, что

$$Z = C_0 \operatorname{tg}(180 - \alpha) = -C_0 \operatorname{tg} \alpha, \quad (11)$$

где  $C_0$  – концентрация ПАВ, которая соответствует точке  $D$ .

Как известно, тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс равен первой производной в этой точке, то есть

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\sigma}{dC}. \quad (12)$$

После подстановки (11) в (12) имеем:

$$Z = -C_D \frac{d\sigma}{dC} \quad (13)$$

Величину отрезка  $Z$  выражаем в единицах поверхностного натяжения. Подставляя полученные значения  $Z$  в (7), получим:

$$\Gamma = \frac{Z}{RT} \quad (14)$$

Данные заносим в таблицу 2.

Таблица 2

Обчислення адсорбції бутилового спирту графічним способом.

Номера точек	Концентрация бутилового спирта, моль/м <sup>3</sup>	Величина $Z$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\Gamma = \frac{Z}{RT}$ , моль/м <sup>2</sup>

### Аналитический метод

Для случая разбавленных растворов заменяем производную  $\frac{d\sigma}{dC}$  отношением конечных увеличений  $\sigma$  и  $C$  и записываем:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{\sigma_n - \sigma_{n-1}}{C_n - C_{n-1}} \quad (15)$$

Величину концентрации  $C$ , которая входит в уравнение Гиббса (7), записываем как среднее арифметическое концентраций  $C_n$  и  $C_{(n-1)}$ :

$$C_{cp} = \frac{C_n + C_{n-1}}{2} \quad (16)$$

Подставим (15) в (7), получим:

$$\Gamma = -\frac{C_{cp}}{RT} \cdot \frac{\sigma_n - \sigma_{n-1}}{C_n - C_{n-1}} \quad (17)$$

Данные расчета гиббсовской адсорбции по (17) заносим в таблицу 3.

Таблица 3.

Вычисление адсорбции бутилового спирта аналитическим способом.

$C$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$C_{cp}$ , моль/м <sup>3</sup>	$\sigma_n - \sigma_{n-1}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$C_n - C_{n-1}$ , моль/м <sup>3</sup>	$\frac{\sigma_n - \sigma_{n-1}}{C_n - C_{n-1}}$ , Дж·м/моль	$\Gamma$ , моль/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	5	7

Определив одним из вышеприведенных способов величину гиббсовской адсорбции, строим изотерму адсорбции, как  $\Gamma = f(C)$ . Для этого откладываем на оси ординат значение  $\Gamma$  и на оси абсцисс значения соответствующих концентраций (рис. 5). Если значения  $\Gamma$  вычислены первым способом, для построения изотермы адсорбции используются

данные граф 2 и 4 таблицы 2 и, соответственно, используются данные граф 1 и 7 таблицы 3, если значение  $\Gamma$  вычислены способом 2.

### Проверка применимости уравнения Ленгмюра и определение его постоянных $A_\infty$ и $K$ .

Уравнение Ленгмюра (7) путем превращений приведем к виду:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K C} \quad (18)$$

В такой форме уравнение Ленгмюра является уравнением прямой линии, если функцией считать  $\frac{1}{A}$ , а аргументом -  $\frac{1}{C}$ ; угловой коэффициент этой прямой равен  $\frac{1}{A_\infty K}$ .

Проверка применимости уравнения Ленгмюра состоит в том, что по экспериментальным данным рассчитывают величины  $\frac{1}{A}$  и  $\frac{1}{C}$  и строят график  $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ , откладывая по оси ординат значения  $\frac{1}{A}$  и по оси абсцисс значения  $\frac{1}{C}$ . Критерием применимости уравнения Ленгмюра есть линейный характер этой зависимости. Для выполнения расчетов  $\frac{1}{A}$  необходимо името в виду, что в данной работе используют разбавленные растворы бутилового спирта, и, кроме того, бутиловый спирт хорошо адсорбируется, поэтому в (4) его равновесной концентрацией в объеме можно пренебречь. Тогда принимая  $\Gamma \cong A$  и используя вычисленные ранее величины гиббсовской адсорбции  $\Gamma$ , данные для построения линейной изотермы адсорбции Ленгмюра оформляют в таблицу 4.

Таблица 4.

Данные для построения линейной изотермы адсорбции Ленгмюра

Концентрация бутилового спирта $C$ , моль/м <sup>3</sup>	$\frac{1}{C}$ , м <sup>3</sup> /моль	Величина адсорбции $A$ , моль/м <sup>2</sup>	$\frac{1}{A}$ , м <sup>2</sup> /моль

Рисунок 5 иллюстрирует применимость уравнения Ленгмюра, потому что все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую линию.

Постоянные  $A_\infty$  и  $K$  определяем графическим способом. Этот способ заключается в том, что необходимо продолжить полученную прямую до пересечения с осью ординат, как это показано на рис. 5.

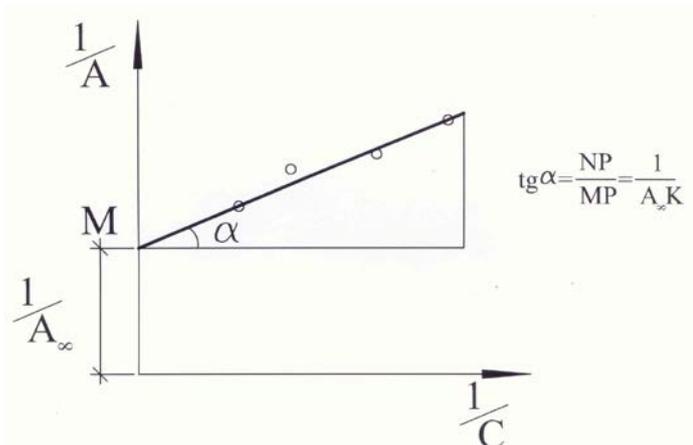


Рис. 5. К методике определения постоянных уравнения Ленгмюра по линейной форме изотермы

Прямая пересекает ординату в точке  $M$ . Отрезок  $OM$ , отсекаемый от оси ординат, определяет величину  $\frac{1}{A_\infty}$ . Отсюда находим  $A_\infty$ . Тангенс угла наклона  $\alpha$  прямой к оси абсцисс равен  $\frac{1}{A_\infty K}$ . Находим  $\operatorname{tg} \alpha$  как отношение катетов треугольника  $MNP$ :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{NP}{MP} = \frac{1}{A_\infty K}. \quad (19)$$

Используя рассчитанную выше величину  $A_\infty$ , вычисляем константу адсорбционного равновесия  $K$ . Величины отрезков  $OM$ ,  $NP$  и  $MP$  выражаем в единицах масштаба координат.

### Задания для самостоятельной работы

Для всестороннего изучения явления адсорбции на границе раствор-воздух студенты выполняют следующие задания:

1. Определите поверхностную активность бутилового спирта  $\sigma$ .
2. Рассчитайте площадь  $S_0$ , приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, по уравнению:

$$S_0 = \frac{1}{A_\infty N_A} \quad (20)$$

Рассчитайте толщину адсорбционных слоев  $\delta$  по формуле:

$$\delta = \frac{A_\infty \cdot M}{\rho} \quad (21)$$

где  $M$  – молекулярная масса и  $\rho$  – плотность бутилового спирта.

3. Осуществите путем преобразований переход от уравнения Гиббса к уравнению Ленгмюра, используя при этом уравнение Шишковского.

### Контрольные вопросы

1. Что такое поверхностное натяжение и в каких единицах оно измеряется?
2. Как зависит поверхностное натяжение от природы вещества, образующего поверхность (межмолекулярного взаимодействия)?
3. Как надо понимать выражение «гиббсовская адсорбция»  $\Gamma$  и абсолютная адсорбция  $A$ ? В каких случаях можно принять  $A-\Gamma$ ?
4. Что такое поверхностная активность? Какие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ)?
5. Какие вещества относятся к ПАВ?
6. В чем состоит дифильность молекулы ПАВ?
7. Всегда ли поверхностное натяжение раствора меньше, чем чистого растворителя?
8. Что меньше: поверхностное натяжение мыльного раствора или солянокислого?
9. Как изменится поверхностное натяжение мыльного раствора при увеличении концентрации в нем мыла?
10. Как будет вытекать вода из капиллярной трубки, если к воде добавить довольно много бутилового спирта?
11. Будет ли изменяться поверхностное натяжение воды, если на ее поверхности будет происходить адсорбция молекул уксусной кислоты?
12. Запишите адсорбционное уравнение Гиббса для случая разбавленного раствора одного компонента.
13. Для определения поверхностного натяжения анилина взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра, и измеряют диаметр шейки капли в момент ее отрыва. Оказалось, что масса 50 капель анилина равна 5,8 г, а диаметр шейки капли 8 мм. Температура опыта 293К. Рассчитайте поверхностное натяжение анилина. Результат сравните с табличными данными.
14. Вычислите по уравнению Ленгмюра величину адсорбции изоамилового спирта в концентрации  $C=0,1$  кмоль/м<sup>3</sup> на поверхности раздела водный раствор–воздух при температуре 298 К по данным константам:  $A_{\infty}=8,7 \cdot 10^{-9}$  кмоль/м<sup>3</sup>,  $K=42$ .

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

#### Определение порога коагуляции золя электролитами

##### **Понятие устойчивости коллоидных систем.**

Устойчивость коллоидных систем характеризуется неизменностью во времени их основных параметров: дисперсности и распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде.

В коллоидных растворах определяют три вида неустойчивости: термодинамическую, агрегативную и кинетическую. По

термодинамической неустойчивости выделяют лиофильные (термодинамически устойчивые) и лиофобные (термодинамически неустойчивые) системы. Для термодинамически неустойчивых систем энергия Гиббса суммарной поверхности раздела коллоидных частиц и дисперсионной среды  $G_2$  всегда больше чем  $G_1$  – энергии Гиббса вещества дисперсной фазы на границе с дисперсионной средой, когда дисперсная фаза находится в компактном состоянии, из-за различия величин поверхности. То есть, изменение энергии Гиббса в процессе образования для таких систем  $\Delta G > 0$ . Для термодинамически устойчивых систем изменение энергии Гиббса в процессе образования  $\Delta G < 0$ .

В термодинамически неустойчивой коллоидной системе дисперсность частиц не может оставаться неизменной, потому что в ней вследствие влечения к уменьшению поверхностной энергии протекает самопроизвольный процесс слипания частиц дисперсной фазы и образованию более крупных агрегатов. Действительно, укрупнение частиц приводит к уменьшению поверхности раздела фаз, а следовательно, и к уменьшению энергии Гиббса  $G_2$ . Таким образом, термодинамическая неустойчивость коллоидной системы приводит к ее агрегативной неустойчивости. Агрегативная неустойчивость – это такое состояние системы, когда происходит слипание частиц и дисперсность системы не остается постоянной. И, наоборот, агрегативная устойчивость системы – это способность системы к сохранению дисперсности частиц дисперсной фазы по времени.

Появление крупных частиц в системе нарушает равновесное распределение дисперсной фазы в среде. Силы диффузии уже не в состоянии преодолеть действие силы тяжести, поэтому частицы приобретают направленное перемещение и начинают оседать (седиментировать). При этом коллоидная система обнаруживает кинетическую или седиментационную неустойчивость. Наоборот, кинетической устойчивостью системы называется способность дисперсной фазы противостоять действию силы тяжести.

Таким образом, коллоидная система в результате агрегативной и вызванной ею кинетической неустойчивости приходит в состояние, соответствующему разделению системы на две отдельные фазы с минимальной межфазной поверхностью. При этом коллоидная система перестает существовать. Создавая специальные условия для существования коллоидной системы, можно добиться того, что система окажется агрегативно устойчивой. Одним из факторов, обеспечивающих агрегативную устойчивость, является двойной электрический слой на границе частица-среда.

### **Роль двойного электрического слоя в сохранении агрегативной устойчивости частиц. Изменение энергии взаимодействия между частицами при их приближении.**

Устойчивость коллоидной системы принято рассматривать с точки зрения соотношения сил, действующих между отдельными частицами. К таким силам относятся силы притяжения, стремящиеся сблизить

частицы и образовать из них более крупные агрегаты, и электрические силы отталкивания, препятствующие слипанию. В зависимости от расстояния между частицами могут преобладать те или иные силы. Рассмотрим, каким образом будет меняться характер сил, действующих между двумя отдельными мицеллами при их сближении.

Мицелла в целом вместе со своим двойным электрическим слоем электронейтральна. На рисунке 1 приведены две такие однопольные мицеллы А и В.

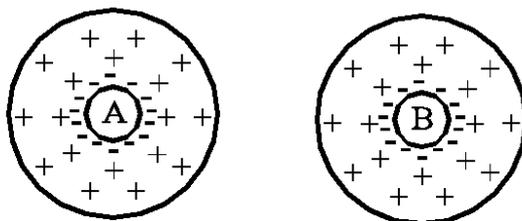


Рис. 1. Однопольные мицеллы

Если мицеллы, участвующие в броуновском движении, сближаются, то при достаточном приближении определяющую роль играют силы межмолекулярного притяжения, которые стремятся объединить две частицы в одну. Чем сильнее сближаются мицеллы, тем выше силы межмолекулярного притяжения. Но если две мицеллы сближаются настолько, что их диффузные слои перекрываются (рис 2а), то происходит изъятие части диффузно расположенных противионов в зоне контакта и тогда взаимодействие двух одноименных силовых полей вызывает отталкивание частиц (рисунок 2б). Таким образом, при деформации диффузного слоя мицеллы возникают электрические силы отталкивания, которые мешают дальнейшему сближению частиц.

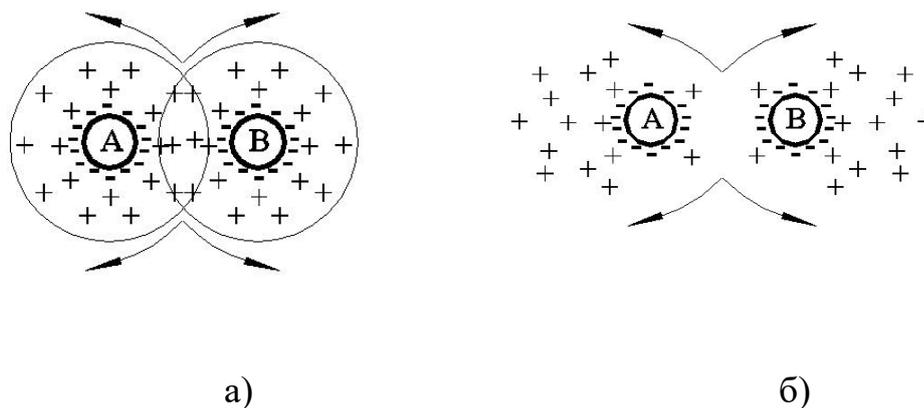


Рис. 2

Изменение энергии взаимодействия двух мицелл при их сближении можно отобразить графически с помощью кривой. На рисунке 3 приведена кривая энергии взаимодействия двух мицелл в зависимости от расстояния между ними  $r$  (энергия отталкивания отложена вверх от нуля, а энергия притяжения - вниз от нуля).

На расстоянии больше  $r_1$ , энергия взаимодействия  $U = 0$ , то есть взаимодействие между мицеллами практически отсутствует. Когда в результате броуновского движения мицеллы сближаются на расстояние, меньше, чем  $r_1$ , начинается межмолекулярное взаимодействие, которое стремится объединить частицы, и кривая изменения энергии проходит ниже оси абсцисс.

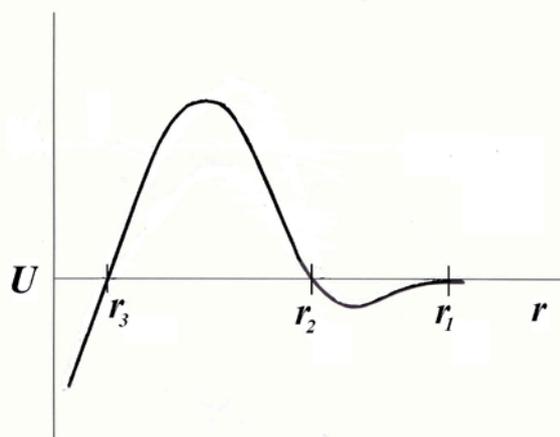


Рис. 3. Кривая зависимости энергии взаимодействия двух мицелл от расстояния

Дальнейшее сближение мицелл приводит к «выдавливанию» диффузных противионов расположенных между частицами, что вызывает увеличение энергии отталкивания. На расстоянии  $r_2$  энергия притяжения становится равной энергии отталкивания, а при сближении мицелл на расстояние, меньше  $r_2$ , энергия отталкивания превышает энергию притяжения, кривая проходит над осью абсцисс и образует **энергетический барьер**.

При расстояниях, меньших  $r_3$  снова начинает преобладать межмолекулярное притяжение, и эта часть кривой снова проходит ниже оси абсцисс.

Энергетический барьер (максимум на кривой) является причиной того, что не все частицы слипаются друг с другом в своем приближении. Если энергия, которая соответствует высоте энергетического барьера, меньше или одного порядка с кинетической энергией сближающихся мицелл, мицеллы могут преодолеть силы отталкивания, сблизиться на такое расстояние, где преобладают молекулярные силы притяжения, и слипнуться. Если же энергетический барьер высок, частицы не смогут его преодолеть и, следовательно, не будут слипаться. Это обстоятельство будет способствовать раздельному существованию коллоидных частиц, то есть будет фактором, обуславливающим агрегативную устойчивость системы. Вышесказанное иллюстрирует рисунок 4, на котором изображены две кривые изменения энергии, отличающихся высотой энергетического барьера и соответствуют различным состояниям коллоидного раствора. Средняя кинетическая энергия двух сближающихся мицелл обозначена через  $U_k$ . В первом случае (кривая 1) кинетическая энергия частиц больше энергетического

барьера и система будет агрегативно неустойчивой, а во втором случае (кривая 2) сохраняется агрегативная устойчивость системы.

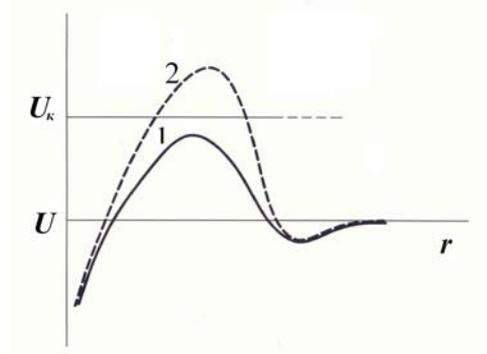


Рис. 4

### Нарушение агрегативной устойчивости частиц Механизм коагуляции электролитами

Как было сказано выше, агрегативная неустойчивость приводит к слипанию частиц. Слипание частиц и образование более крупных агрегатов называется коагуляцией.

Рассмотрим, каким образом может быть нарушена агрегативная устойчивость частицы, то есть, вызвана коагуляция. Сближение частиц на малые расстояния, при которых преобладают силы притяжения и может произойти слипание, вероятно в том случае, как это было показано выше, если частицы смогут преодолеть энергетический барьер (рис. 4, кривая 1). При прочих равных условиях энергетический барьер тем выше, чем больше противоионов двойного слоя находится в диффузном слое. Если каким-либо образом вызвать переход ионов из диффузного слоя в неподвижный, то уменьшатся силы отталкивания и снизится величина энергетического барьера. Следовательно, коагуляцию можно вызвать за счет уменьшения толщины диффузионного слоя, что в свою очередь, может быть вызвано, как известно, добавлением индифферентного электролита. При этом важно, чтобы концентрация такого электролита в системе была достаточно велика для того, чтобы произошло сжатие двойного электрического слоя и снижение энергетического барьера. Минимальная концентрация электролита, которая необходима для того, чтобы вызвать процесс коагуляции, носит название порога коагуляции  $\gamma$ .

### Основные закономерности коагуляции зольей под действием электролитов

Величина порога коагуляции определяется природой коллоидного раствора и электролита.

Способность коагулировать золь имеет тот ион электролита, для которого знак заряда одинаков со знаком заряда противоионов мицеллы. Действительно, только эти ионы электролита снижают толщину

диффузной части двойного слоя, и, следовательно, от них зависит снижение энергетического барьера и начало коагуляции. Таким образом, для коллоидных растворов с отрицательно заряженными частицами ионами, вызывающими коагуляцию, являются катионы, а с положительными частицами – анионы.

Чем больше величина заряда иона, который вызывает коагуляцию, тем больше его коагулирующей способности, а порог коагуляции соответственно меньше. Однако, эта закономерность не предусматривает прямой пропорциональной зависимости между зарядом иона и его коагулирующей способностью, которая растет гораздо быстрее, чем величина заряда. Вышеупомянутый факт согласуется с правилом Б. В. Дерягина, в соответствии с которым порог коагуляции обратно пропорционален величине заряда иона, вызывающего коагуляцию, взятой в шестой степени.

Способность ионов вызывать коагуляцию, если они имеют одинаковую величину заряда, увеличивается при увеличении радиуса иона, а порог коагуляции, соответственно, уменьшается.

### Экспериментальная часть

Целью работы является определение порога коагуляции коллоидного раствора гидроксида железа электролитами: KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] и определение соотношения полученных порогов коагуляции в зависимости от величины заряда коагулирующего иона.

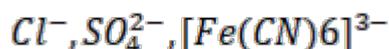
Исследуемый золь гидрата окиси железа получают конденсационным методом в результате гидролиза хлорного железа по реакции:



Для смещения равновесия вправо реакцию проводят при повышенной температуре. В результате гидролиза образуются твердые частицы Fe(OH)<sub>3</sub>, стабилизатором коллоидных частиц служит хлорное железо, взятое в избытке. Формула мицеллы полученного золя имеет вид:



Так как частицы золя гидроксида железа заряжены положительно, ионами, вызывающими его коагуляцию, являются анионы электролитов, которые отличаются друг от друга величиной заряда, а именно:



Порог коагуляции рассчитывается по формуле:

$$\gamma = \frac{C \cdot V}{\omega} 1000, \text{ [ммоль/л]} \quad (1)$$

где C – молярная концентрация электролита;

$V$  – объем раствора электролита, мл, при добавлении которого протекает заметная коагуляция;

$\omega$  - объем раствора, мл, в котором наблюдается коагуляция.

Объем  $\omega$  складывается из объемов взятого коллоидного раствора, раствора электролита и воды.

Лабораторная работа заключается в последовательном выполнении операций, изложенных ниже.

В коническую колбу наливают 250 мл дистиллированной воды и нагревают содержимое колбы до кипения. Когда вода в колбе закипит, вливают в колбу небольшими порциями при постоянном перемешивании отмеренный с помощью цилиндра объем в 50 мл 2%-го раствора хлорного железа, объем которого определяется с помощью мерного цилиндра. При этом в колбе станет образовываться коричнево-красный золь гидрата окиси железа. После добавления всего объема раствора хлорного железа, кипятят содержимое колбы еще 2-3 минуты. Снимают колбу с печи и остужают полученный раствор золя до комнатной температуры.

Заполняют три бюретки растворами электролитов, которыми будут коагулировать золь. Потом в пять пронумерованных пробирок последовательно в соответствии с таблицей 1 вносят растворы золя, выбранного электролита и воды. Аликвоты растворов электролитов отбирают с помощью бюреток, воды – с помощью мерной пипетки на 5 мл, золь с помощью пипетки Мора на 10 мл. Перемешивают содержимое пробирок, слегка встряхивая их до равномерного распределения смеси, и наблюдают состояние золя во всех пяти пробирках. Замечают две соседние пробирки, в одной из которых наблюдается явное помутнение, а в другой помутнение отсутствует. Заносят результат наблюдения в таблицу 2, отмечая наличие коагуляции знаком «+», а отсутствие коагуляции – знаком «-». По результатам таблицы 2 определяют два соседних объема электролита, при которых коагуляция еще не происходит и уже заметна, и подсчитывают точный объем электролита  $V$ , как средний объем между двумя его объемами, при которых коагуляция еще не заметна и уже состоялась.

По формуле (1) подсчитывают порог коагуляции для исследованного электролита.

Аналогичным образом определяют пороги коагуляции для трех электролитов.

Рассчитывают, как соотносятся между собой пороги коагуляции в зависимости от заряда иона, вызывающего коагуляцию. Для составления этого отношения наименьший порог коагуляции условно принимается за единицу. Результаты записывают в виде ряда:

$$\gamma_{KCl} : \gamma_{K_2SO_4} : \gamma_{K_3Fe(CN)_6} = \dots : \dots : 1$$

Таблица 1

Объемы, мл	Номера пробирок				
	1	2	3	4	5
<b>Вода</b>	4,5	4	3,5	3	2,5
Колоидный раствор	10	10	10	10	10
Электролит	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Общий объем	15	15	15	15	15

Таблица 2

Электролиты	Номера пробирок				
	1	2	3	4	5
KCl					
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]					

### Контрольные вопросы

1. Какие виды устойчивости существуют в дисперсных гетерогенных системах и каким образом они связаны?

2. Какими факторами обусловлена агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно протекают в астабилизированных лиофобных коллоидных системах?

3. Каким образом влияет добавление электролита на агрегативную устойчивость коллоидных систем в зависимости от изменения его концентрации?

4. Какой из ионов электролита способен коагулировать золь? Ответ дать с учетом соотношения между величинами зарядов коагулирующих ионов. Как влияет величина заряда коагулирующего иона электролита на порог коагуляции?

5. Приведите формулу мицеллы золя сульфида меди, в котором частица имеет отрицательный заряд.

6. Объясните механизм коагуляции золя под действием электролитов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11

### Определение электрокинетического потенциала золя гидроксида железа методом электрофореза

#### 1. Теоретическая часть

##### 1.1. Двойной электрический слой

Межмолекулярные силы, которые действуют на границе раздела двух фаз, отличаются от сил, которые действуют внутри каждой фазы. Итак, на межфазной границе и в объеме фаз концентрации каких-либо подвижных частей должны быть разными, а дипольные молекулы должны ориентироваться в межфазной границе из-за наличия поверхностной энергии. В результате на границе раздела двух фаз возникает тонкий поверхностный слой, который состоит из разделенных электрических зарядов противоположного знака – двойной электрический слой (ДЭС).

Разграничение зарядов может происходить различными путями. Рассмотрим явление, которое происходит при погружении твердого тела в раствор, содержащий электролит, ионы которого родственны твердой поверхности. В этом случае ионы, которые по своим свойствам близки к ионам, формирующим твердую поверхность, способны самопроизвольно переходить из жидкой фазы на твердую поверхность и заряжать ее. Ионы, которые придают поверхности определенный заряд, называются потенциалопределяющими (ПО). Если в растворе присутствует стехиометрическая смесь катионов и анионов, то после адсорбции на твердой поверхности потенциалопределяющих ионов в жидкой фазе остается избыток ионов противоположного знака. Ионы знака заряда, противоположного знаку заряда потенциалопределяющих ионов, под действием электростатических сил притяжения и отталкивания будут подходить к твердой поверхности и компенсировать ее заряд. Ионы, которые компенсируют заряд поверхности называются противоионами (ПИ). Концентрация последних на границе раздела фаз вблизи межфазной поверхности больше их концентрации в объемной фазе. Таким образом, при определенных условиях на поверхности твердого тела, погруженного в раствор, образуется слой потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов (рис.1). Оба слоя ионов – потенциалопределяющих и противоионов – вместе образуют на границе твердое тело – раствор ионный двойной электрический слой. В целом, при адсорбции твердая поверхность приобретает заряд одного знака, а жидкая фаза – противоположного.

В соответствии с современной точкой зрения на строение ДЭС, потенциалопределяющие ионы принадлежат твердой поверхности, строение же противоионного слоя ДЭС имеет более сложную структуру. Следовательно, часть заряда со стороны раствора связана с поверхностными силами, а остальной заряд распределен в жидкой фазе.

Часть противоионов, расположенных в непосредственной близости от заряженной поверхности, находится под действием не только электрического поля потенциалопределяющих ионов, но и под влиянием специфических адсорбционных (молекулярных) сил со стороны поверхности, в результате чего они удерживаются поверхностью на очень близком расстоянии (порядка 1-2 молекул) и плотно примыкают к поверхности твердого тела. Этот слой противоионов, привлекаемого к поверхности под действием адсорбционных и электрических сил и принадлежащий твердой поверхности, называется **адсорбционным противоионным слоем**.

Другие противоионы содержатся в жидкой фазе и находятся под преобладающим влиянием сил диффузии, а также сил взаимного отталкивания. Действие этих сил приводит к рассеиванию противоионов и их концентрация постепенно уменьшается от максимального значения у поверхности твердого тела до некоторой величины, равной концентрации ионов в глубине раствора. Слой противоионов, которые слабо удерживаются поверхностью и расположены рассеянно, называется **диффузным слоем**. Между противоионами диффузного слоя и свободными ионами того же знака, которые находятся в жидкости, существует динамическое равновесие. Строение двойного электрического слоя иллюстрирует рисунок 1. На этом рисунке заштрихованная часть отражает твердую фазу, а не заштрихованная – раствор; положительные и отрицательные ионы, которые образуют двойной электрический слой, и свободные ионы раствора, то есть ионы, не входящих в двойной электрический слой, обозначены соответственно как «+» и «-».

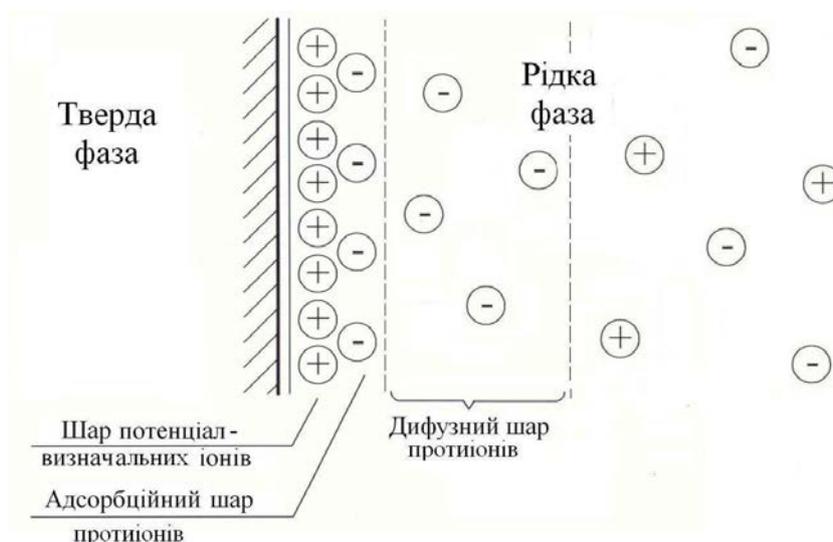


Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя

Двойной электрический слой ионов возникает также при погружении в жидкость твердого тела, поверхностные молекулы которого способны диссоциировать. При этом ионы одного знака заряда остаются на поверхности твердого тела, и обуславливают его заряд –

потенциалопределяющие ионы, а ионы другого знака заряда – противоионы – выходят в жидкую фазу и образуют соответственно адсорбционный и диффузный слои. Такой эффект возникает всегда, когда заряженные частицы могут переходить через границу раздела между двумя фазами, как, например при ионизации поверхностных групп коллоидных частиц, либо на границе раздела кристаллик соли – раствор, или на металлическом электроде.

На основании теории двойного электрического слоя рассмотрим строение коллоидных мицелл.

## 1.2. Строение коллоидной мицеллы

Во всяком коллоидном растворе различают дисперсионную среду и дисперсную фазу. Дисперсная фаза состоит из ультрамикрочастиц раздробленного вещества, размер которых лежит в интервале от  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м. Эти кристаллики имеют поверхность раздела с окружающей жидкостью – дисперсионной средой. На границе раздела кристаллик–жидкость образуется двойной электрический слой ионов, как рассматривалось нами выше, либо за счет избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды, либо за счет ионизации поверхностных молекул вещества, которая образует дисперсную фазу. Совокупность ультрамикрочастиц и ионов двойного электрического слоя, который возникает на границе кристаллика и раствора, называется **коллоидной мицеллой**. Ультрамикрочастица коллоидных размеров – это внутренняя часть мицеллы, состоящая из агрегата атомов, молекул или ионов, которые образуют дисперсную фазу, и поэтому называется агрегатом. Агрегат мицеллы вместе со слоем потенциалопределяющих ионов составляют ядро. Ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем противоионов называется собственно **коллоидной частицей (или гранулой)**.

1 - агрегат; 2 - слой потенциалопределяющих ионов; 3 - адсорбционный слой противоионов; 4 - диффузный слой противоионов; 1,2 - ядро; 1,2,3 – гранула или частица коллоидной мицеллы; 1,2,3,4- коллоидная мицелла

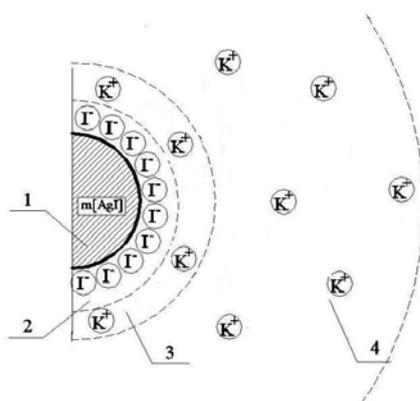
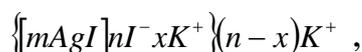


Рис. 2. Схема строения мицеллы золя йодида серебра

В состав гранулы входят не все противоионы, а только некоторая их часть, которая прочно связана с поверхностью агрегата, следовательно, заряд потенциалопределяющих ионов компенсируется только частично, и поэтому гранула всегда заряжена. Гранула вместе с диффузным слоем составляют мицеллу. Мицелла, в отличие от гранулы, в целом электронейтральна, потому что заряд гранулы компенсируется противоионами диффузного слоя. Строение мицеллы иллюстрируется рисунком 2, на котором изображена мицелла золя йодистого серебра  $AgI$  в растворе йодистого калия  $KI$ .

Строение мицеллы можно выразить специальной формуле. Например, для рассмотренного выше золя  $AgI$  можно написать такую формулу мицеллы:



где  $\{[mAgI]nI^{-}\}$  – ядро с отрицательным зарядом, равным  $n$  единиц заряда;

$\{[mAgI]nI^{-}xK^{+}\}$  – гранула с отрицательным зарядом, равным  $(n-x)$  единиц заряда;

$\{[mAgI]nI^{-}xK^{+}\}(n-x)K^{+}$  – мицелла, электронейтральное образование.

В этой формуле  $m$  означает количество молекул малорастворимого йодида серебра, которые образуют агрегат мицеллы;

$n$  – количество потенциалопределяющих ионов  $I^{-}$ ;

$x$  – количество противоионов  $K^{+}$  адсорбционного слоя;

$(n-x)$  – количество противоионов  $K^{+}$  диффузионного слоя.

### 1.3. Электрокинетический потенциал

В результате адсорбции ионов или диссоциации поверхностных молекул твердой фазы ее поверхность заряжается до определенного потенциала, величина которого зависит от многих факторов. При удалении от твердой поверхности в пределах двойного электрического слоя этот потенциал, который называется **общим**, или **термодинамическим**, уменьшается от величины  $\varphi^{\circ}$  на поверхности раздела до нуля за пределами двойного слоя на расстоянии  $x$ . В очень разбавленных растворах это расстояние, в общем случае, может достигать  $x = \infty$ . На рисунке 3 для удобства рассмотрения ось потенциала совпадает с проекцией поверхности твердой фазы на плоскость рисунка, а на оси абсцисс отложено расстояние от поверхности твердой фазы,  $x$ . Линия NCD соответствует падению общего потенциала  $\varphi$  в пределах всего двойного слоя, линия NC – линейное падение потенциала в адсорбционном слое и линия CD показывает изменение потенциала  $\varphi$  в диффузном слое по экспоненте, согласно распределению противоионов. Потенциал на границе между

адсорбционной и диффузной частью равен  $\varphi_\delta$  и имеет название **диффузного потенциала**.

Двойной электрический слой может быть разрушен, если к системе приложить внешнее постоянное электрическое поле. Под влиянием внешнего электрического поля противоионы диффузного слоя ДЭС, как менее связанные с твердой поверхностью, могут отрываться от гранулы и двигаться к электроду с противоположным знаком заряда. При этом на грани разрыва А–В (рисунок 3), которая называется плоскостью скольжения и совпадает с границей адсорбционно-диффузионного слоя ДЭС, возникает потенциал. Такой потенциал получил название – **электрокинетический потенциал** или  **$\zeta$ -потенциал**. При расчетах предполагают, что электрокинетический потенциал примерно равен потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоев  $\zeta \approx \varphi_\delta$ . На рисунке 3  $\zeta$ -потенциал определяется отрезком СВ. При этом точка С – это точка пересечения линии изменения общего потенциала и границы скольжения АВ, то есть  $\zeta$ -потенциал это часть общего потенциала ДЭС.

Величина электрокинетического потенциала зависит от различных факторов: от концентрации электролитов, зарядов и радиусов ионов электролитов, диэлектрической проницаемости растворителя, температуры, рН дисперсионной среды, и тому подобное. Рассмотрим, как влияет на величину  $\zeta$ -потенциала концентрация электролитов. По отношению к твердой поверхности различают индифферентные и неиндифферентные электролиты. Индифферентным называется электролит, который не имеет ионов, способных адсорбироваться на твердой поверхности. Неиндифферентным называется электролит, один из ионов которого способен адсорбироваться на твердой поверхности. Повышение концентрации индифферентных и неиндифферентных электролитов по-разному влияют на изменение  $\zeta$ -потенциала.

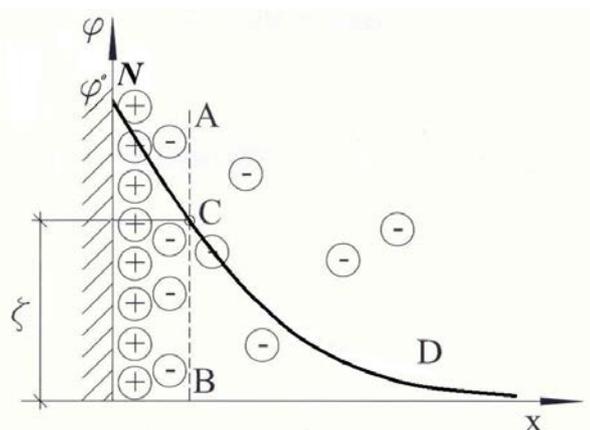


Рис. 3. Изменение потенциала в границах двойного электрического слоя

С повышением концентрации индифферентного электролита в растворе противоионы ДЭС из диффузного слоя под воздействием одинаковых с ними по знаку ионов электролита переходят в адсорбционный слой, компенсируют заряд потенциалопределяющих ионов, и в результате общий потенциал на границе адсорбционного и диффузионного слоев (в плоскости скольжения), то есть  $\xi$ -потенциал уменьшается. Переход противоионов в адсорбционный слой под воздействием индифферентного электролита, добавляемого к раствору, влечет за собой и уменьшение толщины диффузного слоя. Таким образом, толщина диффузного слоя и величина  $\xi$ -потенциала уменьшаются при увеличении в растворе концентрации индифферентного электролита. При некоторой концентрации электролита  $\xi$ -потенциал становится равным нулю, а диффузный слой перестает существовать. Тогда двойной электрический слой состоит только из слоя потенциалопределяющих ионов и адсорбционного слоя противоионов. Это соответствует так называемому изоэлектрическому состоянию системы. Изменение  $\xi$ -потенциала при увеличении концентрации индифферентного электролита иллюстрирует рисунок 4 (а, б).

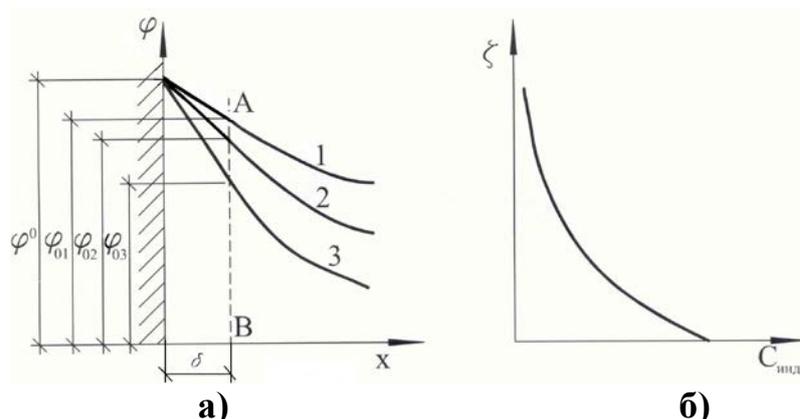


Рис. 4. Влияние концентрации индифферентного электролита  $C_{инд}$  на электрокинетический потенциал (концентрация электролита увеличивается от кривой 1 к кривой 3)

При добавлении неиндифферентного электролита ионы последнего по-разному влияют на величину  $\xi$ -потенциала. С одной стороны, ионы, способные адсорбироваться на поверхности, повышают потенциал поверхности  $\varphi^0$ . Следовательно, при увеличении потенциала твердой поверхности электрокинетический потенциал тоже растет. С другой стороны, ионы электролита, одноименные по знаку с противоионами, вызывают переход протионов в адсорбционный слой, что, в свою очередь, как это было показано ранее, приводит к уменьшению  $\xi$ -потенциала. При малых концентрациях неиндифферентного электролита определяющей является, в основном, первая тенденция, а при больших концентрациях, когда адсорбция ионов приближается к предельному значению, преобладает вторая тенденция. Поэтому при росте в растворе концентрации неиндифферентного электролита,  $\xi$ -потенциал сначала

растет, а затем падает, проходя через максимум, как это показано на рисунке 5.

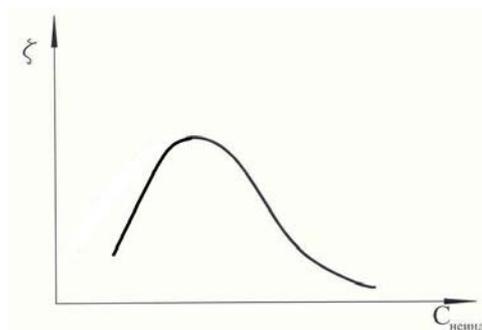


Рис. 5. Влияние концентрации неиндифферентного электролита  $C_{неинд.}$  на электрокинетический потенциал

#### 1.4. Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза

Электрофорезом называется явление перемещения коллоидных частиц (а следовательно, и всей дисперсной фазы) относительно неподвижной дисперсной среды в постоянном электрическом поле. Смещение дисперсной фазы относительно среды происходит в тех системах, в которых частицы дисперсной фазы имеют коллоидные размеры. Рассмотрим, что именно происходит при электрофорезе. Противоионы диффузного слоя коллоидной мицеллы, которые находятся в жидкости под воздействием внешнего постоянного электрического поля, стремятся приблизиться к противоположно заряженному электроду и отрываются от мицеллы. Тогда лишенная ионов, компенсирующих ее заряд, гранула, под воздействием этого же поля, тоже стремится передвинуться в противоположную сторону. «Разрыв» мицеллы в электрическом поле на две части, перемещающиеся относительно друг друга происходит на границе между адсорбционным и диффузным слоем, то есть на той границе, характеризуется электрокинетическим потенциалом. Чем больше этот потенциал, тем быстрее перемещаются заряженные коллоидные частицы к соответствующему электроду. Таким образом,  $\xi$ -потенциал определяет скорость перемещения массы дисперсной фазы к электроду.

Выведем уравнение, которое связывает  $\xi$ -потенциал со скоростью электрофореза. Мысленно перенесем диффузные противоионы так, чтобы они находились на некотором среднем расстоянии  $\delta$  от поверхности.

Расстояние  $\delta$  зависит от общей ионной концентрации раствора и может изменяться в значительном интервале. Таким образом получим конденсатор, обкладками которого с одной стороны есть поверхность твердой фазы вместе с потенциалопределяющими и противоионами адсорбционного слоя ДЭС, с другой — поверхность, образованная диффузными противоионами, мысленно перенесенными в один слой. Потенциал обкладок такого конденсатора, конечно, равен  $\xi$ -потенциалу. Если рассматривать небольшую площадь поверхности, то конденсатор

можно рассматривать как плоскопараллельный. Как известно, потенциал обкладок такого конденсатора

$$\xi = \frac{\delta\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon$  – соответственно, электрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками конденсатора (в рассматриваемом случае - растворитель);

$\sigma$  – заряд обкладок, равный произведению зарядов диффузных противоионов на их количество, приходящихся на единицу поверхности.

Если к раствору приложена разность потенциалов  $E$ , а расстояние между электродами составляет  $l$ , то градиент потенциала внешнего поля

$$H = \frac{E}{l}, \quad (2)$$

Электрическая сила, действующая на единицу межфазной поверхности, если эта поверхность находится в электрическом поле с градиентом потенциала  $H$ , и стремится сместить обе фазы одну относительно другой

$$f_1 = \sigma H \quad (3)$$

Эта сила сообщает ускорение частицам дисперсной фазы, но при увеличении скорости возникает сила сопротивления движению в вязкой среде  $f_2$ . В результате выравнивания сил  $f_1$  и  $f_2$  скорость частиц становится постоянной. Предположим, что поверхность перемещается относительно слоя диффузных противоионов со скоростью  $u$ , тогда градиент скорости в слое  $\delta$  будет равен  $\frac{u}{\delta}$ . Согласно закону Ньютона, сила трения, приложенная к единице поверхности, пропорциональна этому градиенту:

$$f_2 = \eta \frac{u}{\delta}, \quad (4)$$

где  $\eta$  – коэффициент вязкости среды, в которой происходит движение.

Приравнявая  $f_2$  и  $f_1$ , получим:

$$\eta \frac{u}{\delta} = \sigma H \quad (5)$$

Подставив в уравнение (5) значение  $\sigma$  из уравнения (1) и решив его относительно  $\xi$ , имеем:

$$\xi = \frac{\eta u}{\varepsilon_0 \varepsilon H} \quad (6)$$

Скорость электрофореза  $u$  определяется по экспериментальным данным:

$$u = \frac{s}{\tau}, \quad (7)$$

где  $s$  – сдвиг границы золь за время электрофореза  $\tau$ .

После подстановки в уравнение (6) значение  $H$  из уравнения (2) и значение  $u$  из уравнения (7), получим окончательное уравнение для вычисления электрокинетического потенциала:

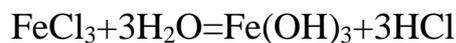
$$\xi = \frac{\eta l s}{\varepsilon_0 \varepsilon E \tau} . \quad (8)$$

## 2. Экспериментальная часть

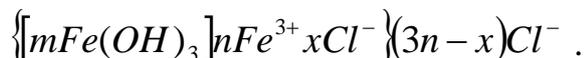
Цель работы - экспериментальное определение скорости электрофореза коллоидного раствора гидрата окиси железа  $Fe(OH)_3$  и вычисление по экспериментальной величине скорости электрофореза значения электрокинетического потенциала.

### 2.1. Приготовление золя гидрата окиси железа

Исследуемый золь получают методом конденсации при проведении гидролиза хлорного железа  $FeCl_3$  по уравнению



Стабилизатором твердых частиц  $Fe(OH)_3$  является хлорид железа(III), взятый в избытке. Строение мицеллы исследуемого золя можно выразить формулой



Гидролиз хлорного железа проводят путем добавления некоторого количества раствора  $FeCl_3$  к большому количеству воды при нагревании и перемешивании.

Получение коллоидного раствора гидрата окиси железа состоит из выполнения следующих операций в определенной последовательности: в коническую колбу емкостью 250 мл наливают 50 мл дистиллированной воды и нагревают содержимое колбы до кипения на электроплите; затем отмеряют мерным цилиндром 60 мл 3%-ного раствора хлорного железа и вливают его в кипящую воду тонкой струйкой при постоянном перемешивании. После того как все хлорное железо добавлено в воду, дают раствору покипеть еще 2-3 минуты, после чего охлаждают полученный коллоидный раствор на воздухе (не охлаждать под струей водопроводной воды, особенно в зимнее время).

### 2.2. Проведение электрофореза

Коллоидный раствор помещают в электрофоретическую трубку, сверху наливают раствор электролита, называемого побочной жидкостью, и наблюдают за скоростью перемещения границы раздела золь-побочная жидкость под действием приложенной к раствору разности потенциалов. В одном колене электрофоретической трубки граница раздела поднимается, потому что коллоидные частицы переходят в побочную жидкость, а во втором – опускается, поскольку

коллоидные частицы перемещаются в дисперсионной среде и движутся вглубь коллоидного раствора.

Побочная жидкость необходима для создания границы раздела. При выборе побочной жидкости должны выполняться следующие требования: по своему составу она должна быть близка к составу дисперсионной среды и ее электропроводность должна быть равной электропроводности золя, потому что только в этом случае падение потенциала в электрофоретической трубке будет происходить равномерно и градиент потенциала как у золя, так и в побочной жидкости будет иметь одинаковое постоянное значение.

Электрофоретическая трубка, изображенная на рисунке 6, представляет собой u-образную стеклянную трубку 1, к которой припаяна узкая трубка с краном 2 и воронкой 3. Последняя служит для заполнения прибора исследуемым коллоидным раствором. Обе трубки укреплены на штативе. Сверху в оба колена u-образной части прибора опускают электроды 4.

Экспериментальное проведение электрофореза состоит в последовательном выполнении следующих операций: сначала при закрытом кране 2 наливают охлажденный коллоидный раствор в боковую трубку почти до краев воронки 3; слегка открыв кран и следя за тем, чтобы раствор не попал в нижнюю часть u-образной трубки выше крана, заполняют его канал коллоидным раствором; в тот момент, когда канал заполнится раствором, кран быстро и осторожно закрывают. Затем на одну треть заполняют u-образную трубку побочной жидкостью – 0,01-0,05 н. раствором соляной кислоты и вставляют в оба колена трубки электроды. Осторожно поворачивая кран, открывают его настолько, чтобы коллоидный раствор из боковой трубки начал медленно вытекать, заполняя u-образную часть прибора. Эту операцию нужно выполнять медленно, чтобы получить резкую границу раздела между золем и побочной жидкостью. Как только золь и соответственно побочная жидкость поднимутся настолько, что электроды окажутся наполовину погруженными в побочную жидкость, кран закрывают. При помощи шкалы, размещенной на штативе прибора, отмечают начальное положение границы раздела золь-побочная жидкость в обоих коленах электрофоретической трубки. Подключают прибор к выпрямителю и подают на электроды постоянное напряжение 110-120 В. Фиксируют время начала опыта и проводят его в течение 20 мин ( $\tau$ ), наблюдая при этом за смещением границы раздела (в одном колене она перемещается вверх, в другом – вниз). Через 20 минут заканчивают опыт, выключают ток и отмечают положение границы раздела в обоих коленах на шкале прибора. Вычисляют перемещение границы раздела  $S$  в обоих коленах прибора за время опыта. При помощи шнура измеряют расстояние между электродами вдоль u-образной трубки. На основании полученных экспериментальных данных по формуле (8) вычисляют электрокинетический потенциал.

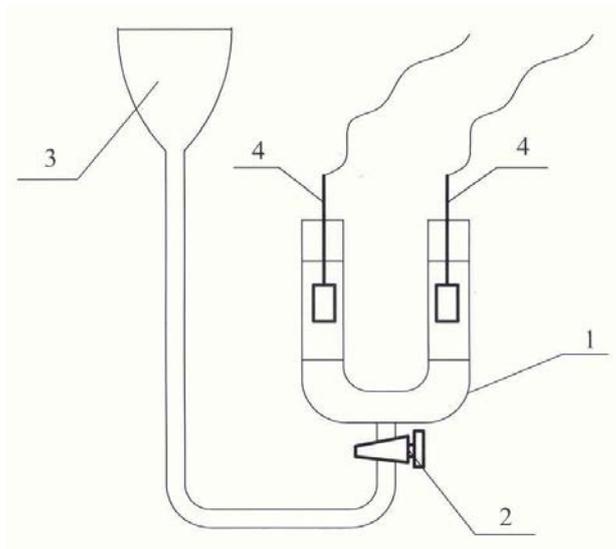


Рис. 6. Прибор для определения скорости электрофореза

Экспериментальные и расчетные данные записывают в таблицу, значения  $\eta$  и  $\epsilon$  (для воды) берут из справочных таблиц.

Таблица

$S$ , мм			$\epsilon_0\epsilon$ , Ф/м	$\eta$ , Па·с	$\tau$ , с	$E$ , В	$l$ , см	$\xi$ , В
В левом колоне	В правом колоне	Среднее значение						
1	2	3	4	5	6	7	8	9

### Контрольные вопросы

1. Каковы возможные причины возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной поверхности? Привести примеры механизмов образования ДЭС в различных дисперсных системах.

2. Определить основные положения теории строения ДЭС. От каких факторов зависит толщина диффузной части ДЭС?

3. Дать определение коллоидной мицеллы золя, привести ее формульную запись и схему.

4. Какие изменения происходят в ДЭС коллоидных систем под действием постоянного внешнего электрического поля и как это отражается на состоянии систем?

5. Какие факторы влияют на величину  $\zeta$ -потенциала? Как меняется  $\zeta$ -потенциал отрицательно заряженных частиц золя при добавлении к нему нитрата калия, магния, алюминия?

## Использованная литература

1. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия : Учебное пособие/ Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова.- СПб. : Издательство «Лань», 2012. – 464 с .: ил <http://ed.donntu.org/books/19/cd9217.pdf>

2. Клындюк, А. И. Физическая химия : учеб. пособие для студентов химико- технологических специальностей / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Е. А. Чижова. – Минск : БГТУ, 2013. – 300 с.  
<http://ed.donntu.org/books/19/cd9207.pdf>

### Дополнительная литература

3. Дерябин, В.А. Физическая химия дисперсных систем :учебное пособие/ В.А. Дерябин, Е.П. Фарафонтова .- Екатеринбург: Изд-во Урал.унив-та , 2015. – 88 с. <http://ed.donntu.org/books/19/cd9216.pdf>

4. Бажин, Н.М. Начала физической химии: Учебное пособие/ Н.М. Бажин, В.И. Пармон – М.: ИНФРА-М, 2015. – 332 с..  
<http://ed.donntu.org/books/19/cd9355.pdf>

## Приложения

### Приложение 1

**Давление  $h$  насыщенного водяного пара в равновесии с водой при различных температурах, мм рт. ст.**

Десятки градусов	Единицы градусов, °С									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4,58	4,93	5,29	5,69	6,10	6,54	7,01	7,51	8,05	8,61
10	9,20	9,84	10,52	11,23	11,99	12,79	13,63	14,53	15,48	16,48
20	17,54	18,65	19,83	21,07	22,38	23,76	25,21	26,74	28,35	30,09
30	31,82	33,70	35,68	37,73	39,90	42,18	44,56	47,07	49,69	52,44
40	55,32	58,34	61,50	64,80	68,26	71,88	75,65	79,60	83,71	88,02

### Приложение 2

**Окраска некоторых индикаторов в различных средах**

Индикатор	Среда раствора			Интервал перехода
	кислая	нейтральная	щелочная	
Лакмус	красный	фиолетовый	синий	5,0–8,0
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый	8,2–10,0
Метилоранж	розово-красный	оранжевый	жёлтый	3,1–4,4

## Приложение 3

**Процентное содержание и плотность растворов некоторых веществ  
при 20°C**

Концентрация раствора С, %	Плотность растворов ρ, г/мл			
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
1	1,003	1,002	1,0054	1,0052
2	1,008	1,010	1,0125	1,0122
4	1,018	1,024	1,0268	1,0264
6	1,029	1,037	1,0413	1,0408
8	1,038	1,052	1,0559	1,0554
10	1,048	1,066	1,0707	1,0703
12	1,058	1,080	1,0857	-
14	1,068	1,094	1,1008	-
16	1,078	1,109	1,1162	-
18	1,087	1,125	1,1319	-
20	1,098	1,140	1,1478	-
22	1,108	1,156	1,1640	-
24	1,118	1,170	1,1804	-
26	1,129	1,186	1,1972	-
28	1,139	1,202	-	-
30	1,149	1,218	-	-
32	1,159	1,234	-	-
34	1,169	1,252	-	-
36	1,180	1,269	-	-
38	1,191	1,287	-	-
40	-	1,304	-	-
42	-	1,321	-	-
44	-	1,338	-	-
46	-	1,357	-	-
48	-	1,377	-	-
50	-	1,396	-	-

## Приложение 4

## Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролит	Константа диссоциации	Электролит	Константа диссоциации
<b>Кислоты</b>			
<b>H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub></b> , I стадия	$5,8 \cdot 10^{-10}$	<b>HCN</b>	$7,2 \cdot 10^{-10}$
II стадия	$3 \cdot 10^{-14}$	<b>HF</b>	$7,4 \cdot 10^{-3}$
<b>H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub></b> , I стадия	$3,62 \cdot 10^{-3}$	<b>HNO<sub>2</sub></b>	$4 \cdot 10^{-4}$
II стадия	$1,70 \cdot 10^{-7}$	<b>H<sub>2</sub>O</b>	$1,8 \cdot 10^{-16}$
III стадия	$2,95 \cdot 10^{-12}$	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> , I стадия	$7,51 \cdot 10^{-3}$
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b> , I стадия	$5,70 \cdot 10^{-10}$	II стадия	$6,23 \cdot 10^{-8}$
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> , I стадия	$4,31 \cdot 10^{-7}$	III стадия	$2,2 \cdot 10^{-13}$
II стадия	$5,61 \cdot 10^{-11}$	<b>H<sub>2</sub>S</b> , I стадия	$5,7 \cdot 10^{-8}$
<b>HCOOH</b>	$1,77 \cdot 10^{-4}$	II стадия	$1,2 \cdot 10^{-15}$
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	$1,86 \cdot 10^{-5}$	<b>H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b> , I стадия	$1,0 \cdot 10^{-10}$
<b>HCIO</b>	$3,0 \cdot 10^{-8}$	II стадия	$1,0 \cdot 10^{-12}$
<b>H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b> , I стадия	$1,8 \cdot 10^{-1}$	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b> , I стадия	$1,3 \cdot 10^{-2}$
II стадия	$3,2 \cdot 10^{-7}$	II стадия	$5 \cdot 10^{-6}$
<b>Основания</b>			
<b>AgOH</b>	$1,1 \cdot 10^{-4}$	<b>H<sub>2</sub>O</b>	$1,8 \cdot 10^{-16}$
<b>Al(OH)<sub>3</sub></b> , I стадия	$4,0 \cdot 10^{-13}$	<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	$1,79 \cdot 10^{-5}$
<b>Ba(OH)<sub>2</sub></b> , II стадия	$2,3 \cdot 10^{-1}$	<b>Pb(OH)<sub>2</sub></b> , I стадия	$9,6 \cdot 10^{-4}$
<b>Be(OH)<sub>2</sub></b> , II ступень	$3,3 \cdot 10^{-8}$	II стадия	$6,0 \cdot 10^{-7}$
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b> , II стадия	$5,0 \cdot 10^{-2}$	<b>Sn(OH)<sub>2</sub></b> , II стадия	$5,0 \cdot 10^{-13}$
<b>Cu(OH)<sub>2</sub></b> , II стадия	$3,4 \cdot 10^{-7}$	<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b> , II ступень	$4,0 \cdot 10^{-5}$

## Приложение 5

**Произведение растворимости малорастворимых веществ в воде  
при 25°C**

Вещество	ПР	pПР = -lgПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag <sub>2</sub> S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20
Al(OH) <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-32}$	32,00
AlPO <sub>4</sub>	$5,75 \cdot 10^{-19}$	18,24
AuCl <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-25}$	24,50
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	8,29
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaMnO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,03 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-7}$	6,10
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Be(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,30
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO <sub>3</sub>	$1,3 \cdot 10^{-8}$	7,89
CaSO <sub>4</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$	5,04
Cd(OH) <sub>2</sub> (свежеосадж.)	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Cd(OH) <sub>2</sub> (состаривш.)	$5,9 \cdot 10^{-15}$	14,23
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
(CuOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,78
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Fe(OH) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,00
Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-38}$	37,50
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,30
GeS	$3,0 \cdot 10^{-35}$	34,50
HgS (чёрный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,80
HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40
K <sub>3</sub> [AlF <sub>6</sub> ]	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
KClO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$3,98 \cdot 10^{-3}$	2,40
MgCO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^{-5}$	4,67

## Продолжение приложения 5

Вещество	ПР	pПР = -lgПР
Mg(OH) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,60
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,00
Mn(OH) <sub>2</sub>	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
MnS (телесный)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ni(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$	14,70
NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$	24,00
PbCO <sub>3</sub>	$7,49 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	8,98
Pb(OH) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-20}$	19,96
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
Sn(OH) <sub>2</sub>	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
SnS	$1,0 \cdot 10^{-25}$	25,00
Zn(OH) <sub>2</sub>	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15
α-ZnS (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
β-ZnS (вюрцит)	$2,5 \cdot 10^{-22}$	21,60

## Приложение 6

## Степень гидролиза некоторых солей в 0,1М растворах при 25 °С

Вещество	Степень гидролиза <i>h</i> , %	Вещество	Степень гидролиза <i>h</i> , %
NH <sub>4</sub> Cl	0,07	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,0004
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	0,5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	99,0	NaHCO <sub>3</sub>	0,005
NH <sub>4</sub> HS	7,0	Na <sub>2</sub> S	9,9
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,5	NaHS	0,10
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,13	NaClO	0,18
NaHSO <sub>3</sub>	0,0002	KCN	1,2
CH <sub>3</sub> COONa	0,007	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,5
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,4	Al(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	40,0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,13	Fe(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	32,0

**Приложение 7**  
**Константы нестойкости некоторых комплексных ионов**  
**в водных растворах**

*k* - константа нестойкости для первой стадии, *K* - общая константа нестойкости

Комплексный ион	<i>k</i>	<i>K</i>	Комплексный ион	<i>k</i>	<i>K</i>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1,48·10 <sup>-4</sup>	9,31·10 <sup>-8</sup>	[HgJ <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	5,9·10 <sup>-3</sup>	1,48·10 <sup>-30</sup>
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	0,17	7,56·10 <sup>-8</sup>	[PbJ <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	6,3	1,42·10 <sup>-4</sup>
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	0,173	2,80·10 <sup>-6</sup>	[ZnJ <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	3,9	220
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	7,40·10 <sup>-3</sup>	2,14·10 <sup>-13</sup>	[Au(CN) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-	5·10 <sup>-39</sup>
[Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	0,166	5,30·10 <sup>-20</sup>	[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2,8·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-24</sup>
[Mg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	5,00	10,9	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	-	1·10 <sup>-24</sup>
[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	6,45·10 <sup>-2</sup>	1,12·10 <sup>-8</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	-	1·10 <sup>-31</sup>
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	7,10·10 <sup>-3</sup>	3,46·10 <sup>-10</sup>	[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-	4·10 <sup>-42</sup>
[AlF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	0,34	1,44·10 <sup>-20</sup>	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-	1,8·10 <sup>-14</sup>
[BeF <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-15</sup>	[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-	1,3·10 <sup>-17</sup>
[CrF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	4,0·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-8</sup>	[Ag(OH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-	-
[FeF <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	9,5·10 <sup>-5</sup>	5,0·10 <sup>-10</sup>	[BaOH] <sup>+</sup>	0,23	0,23
[MgF] <sup>+</sup>	5,0·10 <sup>-2</sup>	5,0·10 <sup>-2</sup>	[BeOH] <sup>+</sup>	3,3·10 <sup>-8</sup>	3,3·10 <sup>-8</sup>
[NiF] <sup>+</sup>	0,22	0,22	[CaOH] <sup>+</sup>	5,0·10 <sup>-2</sup>	5,0·10 <sup>-2</sup>
[AgCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	8,7·10 <sup>-3</sup>	1,76·10 <sup>-5</sup>	[CdOH] <sup>+</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>
[CdCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-	9,3·10 <sup>-3</sup>	[CoOH] <sup>+</sup>	4·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-5</sup>
[CrCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	-	1,26·10 <sup>-2</sup>	[CrOH] <sup>2+</sup>	1,02·10 <sup>-10</sup>	1,02·10 <sup>-10</sup>
[CuCl] <sup>+</sup>	0,77	0,77	[CuOH] <sup>+</sup>	3,4·10 <sup>-7</sup>	3,4·10 <sup>-7</sup>
[FeCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	0,22	7,4·10 <sup>-3</sup>	[FeOH] <sup>+</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>	1,3·10 <sup>-4</sup>
[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	0,1	8,5·10 <sup>-16</sup>	[FeOH] <sup>2+</sup>	1,55·10 <sup>-12</sup>	1,55·10 <sup>-12</sup>
[PbCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	0,85	7,1·10 <sup>-3</sup>	[Fe(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1,82·10 <sup>-11</sup>	2,04·10 <sup>-22</sup>
[SnCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1,05	2,1·10 <sup>-2</sup>	[HgOH] <sup>+</sup>	5,0·10 <sup>-11</sup>	5,0·10 <sup>-11</sup>
[ZnCl <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	0,18	0,71	[In(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-	2,5·10 <sup>-30</sup>
[AgBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup>	7,8·10 <sup>-8</sup>	[MgOH] <sup>+</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup>
[CdBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	0,42	2·10 <sup>-4</sup>	[MnOH] <sup>+</sup>	5,0·10 <sup>-4</sup>	5,0·10 <sup>-4</sup>
[HgBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	5,5·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-21</sup>	[NiOH] <sup>+</sup>	2,5·10 <sup>-5</sup>	2,5·10 <sup>-5</sup>
[PbBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-	1,0·10 <sup>-3</sup>	[PbOH] <sup>+</sup>	6,0·10 <sup>-7</sup>	6,0·10 <sup>-7</sup>
[AgJ <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	-	1,8·10 <sup>-14</sup>	[SnOH] <sup>+</sup>	5,0·10 <sup>-13</sup>	5,0·10 <sup>-13</sup>
[CdJ <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	7,9·10 <sup>-2</sup>	8·10 <sup>-7</sup>	[ZnOH] <sup>+</sup>	4,0·10 <sup>-5</sup>	4,0·10 <sup>-5</sup>
[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-	3,6·10 <sup>-16</sup>	[Ag(SCN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-	2,7·10 <sup>-8</sup>
[AgSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	0,59	0,59	[Cd(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	0,10	1,67·10 <sup>-2</sup>
[CaSO <sub>4</sub> ]	4,9·10 <sup>-3</sup>	4,9·10 <sup>-3</sup>	[CoSCN] <sup>+</sup>	2,9·10 <sup>-2</sup>	2,9·10 <sup>-2</sup>
[CdSO <sub>4</sub> ]	0,141	0,141	[CrSCN] <sup>2+</sup>	1,35·10 <sup>-2</sup>	1,35·10 <sup>-2</sup>
[CuSO <sub>4</sub> ]	4,5·10 <sup>-3</sup>	4,5·10 <sup>-3</sup>	[FeSCN] <sup>+</sup>	4,7·10 <sup>-2</sup>	4,7·10 <sup>-2</sup>
[FeSO <sub>4</sub> ]	5·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	[FeSCN] <sup>2+</sup>	1,12·10 <sup>-3</sup>	1,12·10 <sup>-3</sup>
[FeSO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	6,8·10 <sup>-5</sup>	6,8·10 <sup>-5</sup>	[Hg(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-	5,9·10 <sup>-22</sup>
[HgSO <sub>4</sub> ]	4,6·10 <sup>-2</sup>	4,6·10 <sup>-2</sup>	[NiSCN] <sup>+</sup>	6,7·10 <sup>-2</sup>	6,7·10 <sup>-2</sup>
[MgSO <sub>4</sub> ]	4,4·10 <sup>-3</sup>	4,4·10 <sup>-3</sup>	[ZnSCN] <sup>+</sup>	2,4·10 <sup>-2</sup>	2,4·10 <sup>-2</sup>
[NiSO <sub>4</sub> ]	4,0·10 <sup>-3</sup>	4,0·10 <sup>-3</sup>	[ZnSO <sub>4</sub> ]	4,9·10 <sup>-3</sup>	4,9·10 <sup>-3</sup>

**Методические указания  
к лабораторным работам по дисциплине  
«Физическая и коллоидная химия»**

для обучающихся нехимических специальностей  
всех форм обучения

Составители: Высоцкий Юрий Борисович, д.х.н., профессор  
Матвиенко Виктор Григорьевич, к.х.н., профессор  
Карташинская Елена Сергеевна, д.х.н., доцент