



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ЦИФРОВЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра «Физическое и прикладное материаловедение»

**Учебное пособие
(лабораторный практикум)
по дисциплине**

«Физическая химия»

Авторы
Арефьева Л. П.

Ростов-на-Дону, 2019

Аннотация

«Учебное пособие (лабораторный практикум)» по дисциплине «Физическая химия» предназначено для студентов очной и заочной форм обучения направлений 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов.

Авторы

к.ф.-м.н., доцент кафедры «Физическое и прикладное материаловедение»
Арефьева Л.П.



Оглавление

Введение	6
Введение	6
Общие указания по технике безопасности и правила поведения в лаборатории.....	7
Лабораторная работа № 1	9
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ ЖИДКОСТИ	9
1.1 Основной теоретический материал	9
1.2 Схема установки и методика выполнения работы	11
1.3 ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ	11
СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА	12
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	12
Лабораторная работа № 2	13
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ (ЛИНЕЙНОГО) ТВЁРДОГО ТЕЛА.....	13
1.1 Основной теоретический материал	13
1.2 Методика выполнения работы	16
1.3 СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА	18
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	18
Лабораторная работа № 3	19
ИЗМЕРЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ И РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ СЛОЕ	19
Опыт 1. Измерение краевого угла смачивания	19
Опыт 2. Определение угла смачивания в зависимости от концентрации ПАВ и поверхностного натяжения на различных межфазных границах	22
Опыт 3. Определение размеров молекул в мономолекулярном слое	24
СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА.....	24
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	25
Лабораторная работа № 4	26
ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДНЫХ	

РАСТВОРОВ ПАВ СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ26

1.1 Основной теоретический материал	26
Опыт 1. Измерение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом	26
Опыт 2. Исследование взаимосвязи между поверхностным натяжением и адсорбцией	30
СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА.....	33
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	33

Лабораторная работа № 5 ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ
ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ34

1.1 ОСНОВНОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ	34
Опыт 1. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем	38
1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ.	39
1.3 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	39
Опыт 2. Определение удельной поверхности активированного угля	41
СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА.....	42
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	42

Лабораторная работа № 644
электролиз44

1.1 Основной теоретический материал	44
1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ	45
1.3 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.....	45
1.4 СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА	47
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	47

Лабораторная работа № 748
аккумуляторы48

1.1 Основной теоретический материал	48
1.2 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ	49
1.3 СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА	52
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	52

Лабораторная работа № 853
ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ53

1.1 ОСНОВНОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ.....	53
Опыт 1. Получение золя гидроксида железа методом	

гидролиза	56
Опыт 2. Коагуляция золя гидроксида железа	57
Опыт 3. Пептизация осадка	58
Опыт 4. Получение золя йодистого серебра	59
Опыт 5. Получение золя диоксида марганца	60
Опыт 6. Получение золя берлинской лазури.....	60
СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА.....	60
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	60
Список литературы	62

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это наука об общих законах, определяющих строение и химические превращения веществ при различных внешних условиях. Физическая химия занимается исследованиями химических явления с помощью теоретических и экспериментальных методов физики. Основными разделами физической химии являются учение о строении вещества, химическая термодинамика, химическая кинетика, катализ, а также на современном этапе в качестве отдельных разделов выделяют электрохимию, физическую химию поверхностных явлений, учение о коррозии металлов и коллоидную химию.

Лабораторные занятия необходимы в учебном процессе для овладения навыками практического применения теоретических знаний в области физической химии, освоения методов исследования химических явлений, методик обработки экспериментальных данных, сбора и систематизации информации по тематике исследования. Таким образом, лабораторные занятия не только ведут к более глубокому усвоению дисциплины, но и подготавливают студента к дальнейшей профессиональной деятельности.

Учебное пособие «Физическая химия» (лабораторный практикум) по курсу физической химии включает в себя подробные описания хода выполнения восьми лабораторных работ, в том числе методик физико-химических измерений, проведения соответствующих расчетов и графического представления результатов эксперимента, а также план составления отчета, контрольные вопросы по изучаемой теме и список рекомендуемой литературы.

Отчет по лабораторному практикуму выполняется в отдельной тетради. Он должен быть кратким, лаконичным, соответствовать содержанию лабораторной работы. Объем отчета составляет обычно не более 3-4 страниц. При написании отчета используются только общепринятые сокращения, графический и табличный материалы оформляются в соответствии с правилами оформления отчетов по НИР. При статистической обработке экспериментальных данных обязательно указываются доверительные интервалы и относительная погрешность результатов.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ И ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ В ЛАБОРАТОРИИ

Перед началом работы в новом семестре студенты проходят инструктаж по технике безопасности у ведущего преподавателя и расписываются в специальном журнале.

1. Лабораторная работа должна быть предварительно спланирована. Перед началом работы студент обязан внимательно прочитать её описание. Возникшие затруднения необходимо решать с преподавателем.

2. В учебной лаборатории студенту необходимо занять определенное для выполнения текущей работы место и получить оборудование и реактивы. Лабораторные работы выполняются студентом в застегнутом (включая рукава) хлопчатобумажном халате и включенной тяге. Волосы должны быть убраны.

3. Запрещается включать аппаратуру и производить химические опыты до получения инструктажа и разрешения преподавателя.

4. Собрав прибор или подготовив аппаратуру для выполнения лабораторной работы, студент должен до начала работы пригласить преподавателя для проверки правильности и безопасности эксплуатации собранной установки. После этого разрешается приступать к работе.

5. Запрещается прикасаться к неизолированным или поврежденным проводам и электрическим устройствам; открывать дверцы электрошкафа; прикасаться к нагревательным элементам; наступать на электрические провода, лежащие на полу; работать на неисправном оборудовании; самостоятельно производить ремонт и переделку оборудования. При всяком перерыве в подаче электроэнергии немедленно выключить оборудование. Категорически запрещается в лаборатории курить, принимать пищу, пить воду. Опыты нужно проводить только в чистой химической посуде.

6. Все лабораторные работы должны производиться в последовательности, предусмотренной в разделе **«Методика выполнения работы»**. Студент обязан четко выполнять распоряжения и указания преподавателя, касающиеся выполнения работы. При работе в лаборатории необходимо соблюдать тишину и порядок, выключить мобильную связь, поддерживать чистоту на рабочем месте.

7. При использовании реактивов необходимо обращать внимание на надписи на этикетках. Склянку, из которой перели-

вают жидкость, необходимо держать этикеткой к руке во избежание её порчи. Отмерять растворы следует отдельными пипетками. Жидкости переливать через химические воронки.

8. Химические реактивы брать только шпателем, пинцетом или ложечкой (не руками!). Работу с твердыми щелочами проводить только в защитных очках и перчатках. Неизрасходованные реактивы **не** высыпать и **не** выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.

9. При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других работающих. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипение жидкости.

10. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей небольшими порциями приливать кислоту (или концентрированный раствор щелочи) в воду, а не наоборот.

11. Не допускать попадания кислот, щелочей, фенолов, органических растворителей, растворов солей на кожные покровы. При попадании – смыть под обильной струей воды. При попадании в глаза – промыть водой и обратиться в лечебное учреждение.

12. В лаборатории категорически запрещается использовать открытое пламя.

13. Все манипуляции с летучими, огнеопасными, ядовитыми, остро пахнущими веществами (кислоты, органические растворители, фенолы) следует проводить только в вытяжном шкафу. Опасные продукты реакции сливать только в соответствующие банки в вытяжном шкафу.

14. После выполнения лабораторных работ студент обязан показать результаты преподавателю и привести в порядок свое рабочее место.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОБЪЕМНОГО РАСШИРЕНИЯ ЖИДКОСТИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определение коэффициента термического расширения жидкости путем измерения объема воды при нагревании в заданном интервале температур

1.1 Основной теоретический материал

Термические коэффициенты – величины, характеризующие изменение какого-либо параметра, входящего в термическое уравнение состояния термодинамической системы (объема, давления), в зависимости от другого параметра (давления, температуры) в определенном термодинамическом процессе.

Различают четыре термических коэффициента:

- изотермический коэффициент сжатия (изотермическая сжимаемость) характеризует относительное изменение объема тела при увеличении давления на 1 Па в изотермическом процессе:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T ; \quad (1.1)$$

- адиабатический коэффициент сжатия (адиабатическая сжимаемость) характеризует относительное изменение объема тела при увеличении давления на 1 Па в адиабатическом процессе:

$$\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S ; \quad (1.2)$$

- изохорный коэффициент давления характеризует относительное изменение давления при увеличении температуры на 1 К в изохорическом процессе:

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V ; \quad (1.3)$$

- изобарный коэффициент расширения характеризует относительное изменение объема тела при увеличении температуры на 1 К при постоянном давлении:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P . \quad (1.4)$$

Фазовый переход (превращение) в широком понимании – переход вещества из одной фазы в другую при изменении внеш-

них условий (температуры, давления, магнитного и электрического полей). В более узком понимании – скачкообразное изменение физических свойств при непрерывном изменении внешних параметров.

Значение температуры или давления, при котором происходит фазовый переход, называют точкой перехода.

Фазовые переходы бывают двух родов. При фазовом переходе I рода скачком изменяются такие термодинамические характеристики, как концентрация компонентов, плотность. Выделяется или поглощается теплота фазового перехода – определенное количество тепла.

К фазовым переходам первого рода относятся плавление, кристаллизация (затвердевание), испарение, конденсация, сублимация.

Для фазовых переходов I рода характерно существование области метастабильного равновесия. Например, жидкость можно нагреть до температуры выше точки кипения или переохладить ниже точки замерзания.

При фазовом переходе II рода некоторая физическая величина, равная нулю с одной стороны от точки перехода, постепенно увеличивается при удалении от точки перехода в другую сторону. Плотность вещества изменяется непрерывно, а теплота не поглощается и не выделяется.

В отличие от твердых тел, объем которых изменяется при изменении температуры линейно в большом диапазоне температур, у жидкостей эта зависимость имеет более сложный, нелинейный, характер, особенно вблизи температур фазового перехода. Особенный интерес представляет поведение воды в диапазоне температур $0 \div 10^\circ\text{C}$. В данной работе исследуется изменение объема воды в диапазоне температур от 0°C до $40 \div 90^\circ\text{C}$, максимальная температура ограничена длиной измерительной трубки. Вода находится в колбе из кварцевого стекла, коэффициент термического расширения которого ничтожно мал, и им при выполнении данной работы можно пренебречь. Измерительная трубка выбирается диаметром в несколько миллиметров, что позволяет пренебречь силами поверхностного натяжения.

Колба с водой помещена в термостат, который позволяет устанавливать температуру в интервале $20 \div 90^\circ\text{C}$, т.е. выше температуры окружающего воздуха. Для проведения измерений в интервале $0 \div 20^\circ\text{C}$ термостат в начале работы заполняется смесью льда и воды, что обеспечивает начальную температуру 0°C .

1.2 Схема установки и методика выполнения работы

В работе используются: кварцевая колба объемом 0,5 л; измерительная трубка длиной 50 см; термостат. Колба 1 помещена в термостатированный объем 3, по которому циркулирует вода с температурой, заданной термостатом 4. Колба закрыта и сверху в нее вставлена измерительная трубка 2, позволяющая измерять высоту столба жидкости, вытесненной из колбы при нагревании. Температура измеряется термометром 5.

Термостат 4 управляется с пульта 6. Пульт содержит задатчик температуры (в С), переключатели "НАГРЕВ" и "ЦИРК". Переключатель "НАГРЕВ" включает режим поддержания температуры воды внутри термостата равной заданной, при выключенном переключателе "НАГРЕВ" температура воды устанавливается равной комнатной. Переключатель "ЦИРК" включает или выключает циркуляцию воды через термостатированный объем 3.

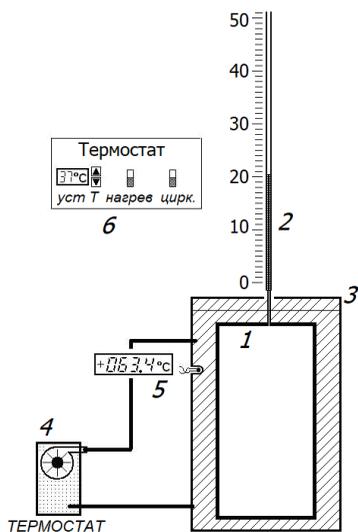


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки

1.3 ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ

Формула для вычисления среднего коэффициента термического расширения воды (α):

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 t}, \quad (1.5)$$

где $\Delta V = \frac{\pi}{4} D^2 (h_{\max} - h_{\min})$, D - диаметр трубки, равный 6мм; $(h_{\max} - h_{\min})$ - начальная высота жидкости и максимальная высота жидкости (при температуре t); V_0 - начальный объем воды, принимается равным 0,5 л; t - температура, в °С, соответствующая максимальной высоте столба жидкости.

Коэффициент термического расширения воды для n -интервала температур (в интервале 0÷15°С через 1°С, в остальном интервале через 5°С).

$$\alpha = \frac{h_{n+1} - h_n}{\frac{4V_0}{\pi D^2} + h_n} \times \frac{1}{t_{n+1} - t_n}, \quad (1.6)$$

где α_n^* - коэффициент термического расширения воды на n -интервале; h_{n+1} - высота столба воды в конце n -интервала; h_n - высота столба воды в начале n -интервала; t_{n+1} - температура воды в конце n -интервала; t_n - температура воды в начале n -интервала.

Таблица экспериментальных данных и вычислений

Номер опыта	T , °С	h , см	ΔV , м ³	α , °С ⁻¹
1				
2				

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

- Цель работы.
- Основные определения и расчетные формулы
- Таблица экспериментальных данных и вычислений.
- Графики зависимости изменения объема воды от температуры и коэффициента термического расширения от времени.
- Выводы (**делаются не по цели, а по результатам!**)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Термические коэффициенты, определение, выражения
2. Фазовые переходы первого и второго рода. Примеры, определения
3. Агрегатные состояния вещества
4. Внешние и внутренние термодинамические факторы

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ (ЛИНЕЙНОГО) ТВЁРДОГО ТЕЛА

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Исследовать термическое расширение металла и концентрацию точечных дефектов на примере алюминия.

1.1 Основной теоретический материал

Вследствие теплового движения атомов в кристаллах простых веществ возникают разнообразные точечные дефекты. Наиболее простые из них – это вакансии и междоузельные атомы, образование которых описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} 0 &= V_M; & K_S &= [V_M]; \\ 0 &= V_M + M_i; & K_F &= [V_M] \cdot [M_i]; \end{aligned} \quad (2.1)$$

где 0 – бездефектный кристалл, V_M, M_i – вакансии в подрешетке металла и междоузельный атом металла, K_S, K_F – константы Шоттки и Френкеля равновесия реакций, $[]$ – концентрация дефектов в мольных долях.

Концентрации тепловых дефектов определяются энергией их образования (ΔH), а также частотой колебаний (ν) и числом ближайших соседей (p). При шоттковском беспорядке – образовании дефектов по Шоттки:

$$[V_M] = \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^p \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{kT} \right), \quad (2.2)$$

где $(\nu/\nu_1)^p = A$ – энтропийный множитель, ΔH_S – энтальпия образования дефекта по Шоттки, эВ.

При образовании дефектов по Френкелю в кристаллах простых веществ, кроме изменения условий колебания частиц соседей, меняются условия колебания частиц, оказавшихся в междоузлиях, а также их соседей:

$$[M_i] = \alpha^{1/2} \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{\nu_2} \right)^{p/2} \left(\frac{\nu}{\nu_3} \right)^{q/2} \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2kT} \right); \quad (2.3)$$

где $(\nu/\nu_1) = 1 \div 2$ (обычно $1,5$), ν и ν_1 – частоты колебаний атомов идеального и реального кристалла вблизи дефекта, ν_2 – частота колебаний интерстициальных частиц и частиц-соседей интерстициальной частицы (ν_3), p – число ближайших к дефекту

атомов, q – число соседей образовавшегося дефекта, ΔH_F – энтальпия образования дефекта по Френкелю, эВ, k – константа Больцмана, α – доля свободных междоузлий.

Константу реакции дефектообразования можно записать в виде:

$$K_{\text{деф}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{деф}}^0}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{деф}}^0}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{деф}}^0}{k}\right) \quad (2.4)$$

где $\Delta G_{\text{деф}}^0$, $\Delta H_{\text{деф}}^0$, $\Delta S_{\text{деф}}^0$ – изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в процессе образования дефектов данного вида при стандартных условиях.

Тип и концентрация точечных дефектов, энтальпия и энтропия их образования можно определить из результатов экспериментальных исследований различных свойств кристаллов. Так, электрическое сопротивление металлов пропорционально концентрации точечных дефектов при $T = \text{const}$:

$$\rho = \rho_0 + \rho_V [V_M], \quad (2.5)$$

где ρ_0, ρ_V – сопротивление металла без дефектов и увеличение сопротивления металла при образовании одной вакансии соответственно.

Вклад изменения концентрации вакансий в величину теплового расширения кристалла оценивается по разности между его относительным удлинением $\Delta l/l$ и относительным изменением параметра кристаллической решетки $\Delta a/a$:

$$[V_M] = 3 \cdot (\Delta l/l - \Delta a/a). \quad (2.6)$$

Принимая, что $\Delta G_T^0 = -kT \ln K_S$, можно записать

$$\Delta G_T^0 = -kT \ln [V_M] = 3 \cdot (\Delta l/l - \Delta a/a), \quad (2.7)$$

где ΔG_T^0 – стандартная энергия образования тепловых дефектов при температуре T .

Энтальпия разупорядочения по Шоттки связана с температурой плавления бинарного кристалла следующей эмпирической зависимостью: $\Delta H_S (\text{кДж} / \text{моль}) = 0,205 T_{\text{пл}}$.

В ряде случаев изменением колебательной энтропии можно пренебречь, т. е. предэкспоненциальный множитель в уравнениях (2.2), (2.3), (2.4) можно приравнять к единице, тогда теплоту образования теплового дефекта в соединении АВ находят по закону Гесса из термодинамического цикла, предложенного Гурвичем.

Пусть процесс образования дефекта по Шоттки складывается из двух этапов: 1) разрыв всех связей частиц в объеме кристалла и полное удаление их в бесконечность

$$AB_{m\phi} = V_A + V_B + A_{ГАЗ} + B_{ГАЗ} + \Delta H_1;$$

2) конденсация газообразных продуктов на поверхности кристалла с образованием новой кристаллографической плоскости (без дефектов)

$$A_{ГАЗ} + B_{ГАЗ} = AB_{ТВ} - \Delta H_2,$$

где энергия ΔH_2 расходуется на восстановление только половины разорванных на первом этапе связей, то $\Delta H_2 = 1/2\Delta H_1$. Отсюда,

$$\Delta H_{\text{деф}} = 1/2\Delta H_1 = \Delta H_2.$$

Для нахождения $\Delta H_{\text{деф}}$ составляем цикл:

$$AB_{ТВ} = A_{ТВ} + B_{ТВ} - \Delta H_{AB_{ТВ}}$$

$$A_{ТВ} = A_{ГАЗ} + \Delta H_{A_{ГАЗ}}$$

$$B_{ТВ} = 1/2B_{2ГАЗ} + 1/2\Delta H_{B_{2ГАЗ}}$$

$$1/2B_{2ГАЗ} = B_{ГАЗ} + 1/2\Delta H_B$$

$$\Delta H_{\text{деф}} = -\Delta H_{AB_{ТВ}} + \Delta H_{A_{ГАЗ}} + 1/2\Delta H_{B_{2ГАЗ}} + 1/2\Delta H_B, \quad (2.8)$$

где $\Delta H_{\text{деф}}$ – теплота образования парного дефекта, $\Delta H_{AB_{ТВ}}$ – теплота образования $AB_{ТВ}$ из элементов, $\Delta H_{A_{ГАЗ}}$, $\Delta H_{B_{2ГАЗ}}$ – теплоты возгона $A_{ТВ}$ и $B_{ТВ}$, ΔH_B – теплота диссоциации $B_{2ГАЗ} = 2B_{ГАЗ}$.

С повышением температуры энергия образования вакансий уменьшается и, так как вблизи температуры плавления прочность кристаллической решетки у различных по строению кристаллов становится приблизительно одинаковой, то и энергия образования точечных дефектов также не слишком сильно отличаются друг от друга.

Среднюю концентрацию вакансий, определяющую начало разрушения кристалла при плавлении, оценивают из сопоставления теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ с энергией атомизации $E_{ам}$ данного вещества, примерно в 10 %.

Энергия атомизации $E_{ам}$ – это энергия, которая требуется для полного распада вещества на атомы, т. е. она включает в себя и энергию образования вакансий. Энергия плавления $\Delta H_{пл}$ – это энергия, которая необходи-

кристалла. Следовательно, $E_{am} > \Delta H_{nl}$.

Опыт показывает, что отношение $\Delta H_{nl} / E_{am}$ для всех веществ в среднем величина постоянная и, для бинарных соединений оно составляет 0,033 (т. е. 3,3 %), а для металлов – 0,045 (4,5 %).

С другой стороны, для образования одной вакансии требуется $1/3 E_{am}$, т. е. $0,33 E_{am}$. Следовательно, если одному молю сообщить энергию $0,33 E_{am}$ кДж/моль, то он полностью станет вакантным. Если же кристалл получает 3,3 % от этой энергии, то будет создано в 10 раз меньше вакантных узлов, т. е. 10 %.

Таким образом,

$$\Delta H_V = 1/3 E_{am}, \quad (2.9)$$

где ΔH_V – энергия гипотетического теплового разупорядочения, при котором все узлы решетки ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹) должны оказаться вакантными.

Аппаратура и материалы

Алюминиевая проволока, печь, микрометр, часы, установка для рентгенофазового анализа ДРОН-5.

1.2 Методика выполнения работы

1. Взять нарезанную по 2 см алюминиевую проволоку и прокалить ее при температурах 400 °С, 450 °С, 500 °С, 550 °С, 600 °С, 650 °С в течение 1 часа. У полученных образцов измерить микрометром удлинение кристалла Δl и по данным РФА рассчитать изменение параметра решетки (a). Полученные данные занести в таблицу 2.1.

Таблица 2.1 – Экспериментальные данные

T, K	$\Delta l / l$	$\Delta a / a$
673		0,01005
723		0,01159
773		0,01318
823		0,01485
873		0,01660
923		0,01844

2. Рассчитать энтальпию и энтропию образования вакансий в кристалле и оценить приближенную теплоту сублимации алю-

миния.

Для этого воспользуемся методом наименьших квадратов:

$$Y = \Delta G_{ДЕФ}^0 = -RT \ln 3(\Delta l / l - \Delta a / a) = \Delta H_{ДЕФ}^0 - T \Delta S_{ДЕФ}^0 = a_0 + a_1 X, \text{ где}$$

$$a_0 = \frac{\sum X_i^2 \sum Y - \sum X_i \sum X_i Y_i}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}; a_1 = \frac{n \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2},$$

$X = T, Y = \Delta G_{ДЕФ}^0; n = 5$. Данные расчетов занести в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 – Расчетные данные

T, K	$\Delta l / l$	$\Delta a / a$	$3(\Delta l / l - \Delta a / a)$	$Y = \Delta G_T^0,$ кДж/моль	X^2	XY
723		0,01159				
773		0,01318				
823		0,01485				
873		0,01660				
923		0,01844				
$\Sigma =$				$\Sigma =$		

Теплота сублимации составляет $3 \Delta H_{ДЕФ}^0$ поскольку для образования одной вакансии требуется $1/3 E_{am}$.

3. Написать уравнение температурной зависимости концентрации вакансий в кристалле и рассчитать количество вакансий при 900 К. Построить графики зависимости удлинения и сопротивления закаленной алюминиевой проволоки от температуры закалки. При расчетах по (2.5) принять, что $\rho_V = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см/ат. \%}$ вакансий, а сопротивление отожженной проволоки $\rho_0 = 2,65 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Расчетные и экспериментальные данные привести в виде следующей таблицы:

Таблица 2.3 – Экспериментальные результаты

T, K	$[V], \text{ ат. \%}$	$\rho \cdot 10^6,$ $\text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\ln \rho$	$1/T, K^{-1}$
72 3				
77 3				
82 3				
87				

3				

1.3 СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Отчет о выполнении данной работы должен содержать: цель работы, схемы эксперимента, ход выполнения работы, полученные экспериментальные результаты, таблицы расчетов, графики и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Типы дефектов в кристаллах и их обозначение. Типы точечных дефектов. Заряженные и незаряженные точечные дефекты. Понятие относительного заряда.

2. Основные правила составления кристаллохимических уравнений.

3. Закон действующих масс для точечных дефектов. Константы ионизации дефектов.

4. Основные механизмы образования собственных дефектов в металлах и полупроводниках. Константа образования дефектов по Шоттки. Константа образования дефектов по Френкелю.

5. Тепловое разупорядочение решетки одноатомного кристалла. Потенциал Гиббса, энтальпия и энтропия процесса образования вакансий. Константа равновесия процесса образования вакансий.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.

ИЗМЕРЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ И РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ СЛОЕ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: определить угол смачивания в системе жидкость-твердое тело, исследовать его зависимость от концентрации поверхностно-активного вещества, определить межфазную энергию на границе раздела вода-твердое тело; определить размер молекул заданной жидкости

Опыт 1. Измерение краевого угла смачивания

Цель опыта: Определение угла смачивания, определение изменения его величины в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ).

1.1 Основной теоретический материал

На сегодняшний день поверхностные явления являются одним из актуальных объектов исследования. Информация о поверхностном натяжении и состоянии поверхности играет определяющую роль в трибологии и жидкостной хроматографии, лежит в основе современных технологий вытеснения из пластов нефти и газа, флотационных методов обогащения полезных ископаемых, методов нанесения красок и покрытий, очистки жидкостей и газов от примесей, а также пропитки строительных и текстильных материалов специальными составами. Эти характеристики во многом определяют скорость образования зародышей новой фазы и существенно сказываются на эффективности теплообменных процессов.

Изменение поверхностного натяжения под действием поверхностно- активных веществ (ПАВ) используется при мойке и стирке, при бурении горных пород, механической обработке высокопрочных материалов и измельчении, обуславливая значительное сокращение энергозатрат на проведение этих операций. Поверхностные эффекты широко используются в металлургии. Многие виды композитов и композиционных материалов формируются из жидкой дисперсионной среды – матрицы, обладающей той или иной вязкостью и твердой дисперсионной фазы – наполнителя, вводимого в систему тем или иным образом. Важное условие формирования таких гетерогенных систем – оптимальное соотношение между твердой и жидкой фазами.

Знание краевых углов смачивания дает информацию о поверхностном натяжении, а также об адгезионных свойствах веществ и энергетическом состоянии атомов и молекул на межфазных границах.

Метод лежащей капли

В данном методе капля жидкости с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от 2 до 5 мм. Это гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капелек будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации (будут формироваться эллипсоидальные капли).

В методе лежащей капли измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз. Соотношение сил межфазного и поверхностного натяжения в точке контакта трех фаз может описываться уравнением Юнга, на базе которого можно определить краевой угол:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} . \quad (3.1)$$

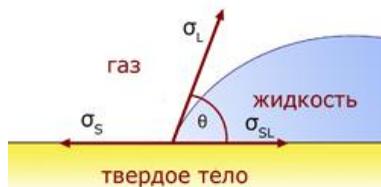


Рис. 3.1. Геометрия капли, лежащей на твердой поверхности

Статический краевой угол

При статическом методе размер капли не меняется в течение всего измерения, но это не означает, что угол контакта всегда остается постоянным. Наоборот, воздействие внешних факторов может привести к изменению угла контакта со временем. Из-за седиментации, испарения и аналогичных химических или физических взаимодействий краевой угол будет самопроизвольно изменяться со временем.

Условие равновесия фаз на линии трех фазного контакта для системы стеарин-вода-воздух (рис. 3.2):

$$\sigma_{13} = \sigma_{23} \cos \theta + \sigma_{12} \cos \varphi \quad (3.2)$$

где σ_{13} - поверхностное натяжение на границе вода-воздух, σ_{23} -

поверхностное натяжение на границе стеарин-воздух, σ_{12} - межфазное натяжение на границе стеарин-вода.

Поверхностное натяжение на границе стеарин-воздух можно выразить через значение межфазного натяжения на границе стеарин-вода.

$$\sigma_{23} = \sigma_{12} \sin \varphi. \quad (3.3)$$

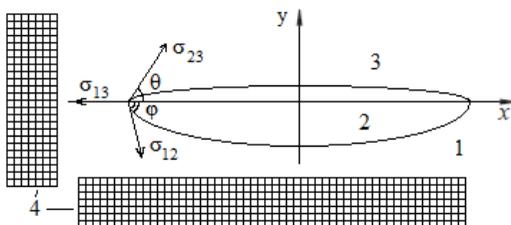


Рис. 3.2. Схема опыта и условие равновесия трех фаз (1 – воды, 2 – твердый стеарин, 3 – воздух, 4 – масштабные линейки)

1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

1. Термостойкий стакан	1 шт.
2. Фарфоровая чаша	1 шт.
3. Шприц $V = 1$ мл	2 шт.
4. Пробирки со штативом	6 шт.
5. Груша	1 шт.
6. Стеариновая кислота	

1.3 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ ОПЫТА

1. Расплавить стеариновую кислоту и налить слоем 1 см в стакан с горячей ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$) водой. Дать системе постепенно охладиться в спокойном состоянии. Когда температура в стакане станет комнатной, снять застывший слой стеариновой кислоты.

2. Полученный слой стеариновой кислоты фотографируют на контрастном фоне. Обработка изображений проводится в одной из графических систем (PhotoShop, CorelDraw, CorelDraw, Photopaint и т.д.).

Проводится касательная к контуру капли в точке контакта трех сред (рис. 1.2). Опускаются перпендикуляры на масштабные линейки.

С помощью масштабных линеек (полоски миллиметровой бумаги), закрепленной горизонтально и вертикально, определяются x и y . Краевые углы смачивания θ и φ определяются по

формулам:

$$\cos \theta = \frac{x_1}{y_1} \quad \text{и} \quad \sin \varphi = \frac{y_2}{x_2}.$$

Зная значение поверхностного натяжения стеарина (мН/м), оценить межфазное натяжения стеарина на границе с дистиллированной водой.

Опыт 2. Определение угла смачивания в зависимости от концентрации ПАВ и поверхностного натяжения на различных межфазных границах

Цель опыта: измерение краевого угла смачивания и получение его зависимости от концентрации ПАВ. Определение межфазного натяжения на границах раздела фаз вода – стеарин и водный раствор ПАВ – стеарин. Расчет работ когезии (W_k) и адгезии (W_A).

1.4 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ.

- | | |
|---|-------|
| 1. Термостойкий стакан | 1 шт. |
| 2. Фарфоровая чаша | 1 шт. |
| 3. Шприц $V = 1$ мл | 2 шт. |
| 4. Пробирки со штативом | 6 шт. |
| 5. Груша | 1 шт. |
| 6. Стеариновая кислота | |
| 7. 1% спиртовой раствор бриллиантового зеленого | |

1.5 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ ОПЫТА

1. Из исходного раствора этилового спирта, концентрацией 12,1 моль/л, окрашенного бриллиантовой зеленью приготовить четыре раствора таких концентраций, чтобы каждый последующий раствор был вдвое разбавленнее предыдущего.

2. На застывший слой стеариновой кислоты, полученный в опыте 1, с помощью шприца нанести капли одинакового объема (диаметром 2-5 мм). Причем первая капля представляет исходный раствор этилового спирта, а последняя – дистиллированную воду. Методом лежащей капли определить косинус угла смачивания в каждом случае. Результаты записать в таблицу 3.1.

Таблица 3.1.

Номер капли	1	2	3	4	5	6
Концентрация спирта, моль/л						
Косинус угла смачивания						

Полученные на поверхности стеарина капли растворов ПАВ фотографируют на контрастном фоне. Обработка полученных

изображений проводится в одной из графических систем (PhotoShop, CorelDraw, CorelDrawPhotopaint). Проводится касательная к контуру капли в точке контакта трех сред (рис. 3.3).

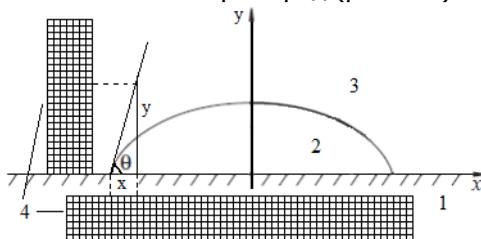


Рис. 3.3. Схема обработки изображения: 1 – твердое тело, 2 – капля жидкости, 3 – газ (воздух), 4 – масштабные линейки

С помощью масштабных линеек (полоски миллиметровой бумаги), закрепленной горизонтально и вертикально, определяются x и y . Краевой угол смачивания определяется по формуле:

$$\cos \theta = \frac{x}{y}.$$

4. Строят графики зависимости $\cos \theta - C$ и $\cos \theta - \ln C$, где C – концентрация спирта.

5. Для воды рассчитать значения работы когезии $W_K = 2\sigma$ (где σ – поверхностное натяжение данной жидкости на границе с воздухом) с учетом зависимости σ от температуры (таблица 1).

6. Рассчитать по правилу Антона межфазное натяжение для исследованных жидкостей.

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\cos \theta}.$$

7. Для границ раздела фаз стеарин – вода рассчитать значения работы адгезии $W_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$ (где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение, соответственно, воды и стеарина на границе с воздухом; σ_{12} – межфазное натяжение на границе раздела стеарин – вода).

Таблица 3.2. Поверхностное натяжение воды при контакте с воздухом

Температура, (°C)	Поверхностное натяжение, σ , 10^{-3} (Н/м)	Температура, (°C)	Поверхностное натяжение, σ , 10^{-3} (Н/м)
10	74.2	40	69.6
20	72.8	50	67.9

30	71.2	60	66.2
----	------	----	------

Опыт 3. Определение размеров молекул в мономолекулярном слое

Цель опыта: определить размер молекул стеариновой кислоты, масла и керосина.

1.6 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

- | | |
|-----------------------|-------|
| 1. Фарфоровая чаша | 1 шт. |
| 2. Пипетки $V = 1$ мл | 3 шт. |
| 3. Электронные весы | 1 шт. |
| 4. Керосин | |
| 5. Растительное масло | |
| 6. Вода | |
| 7. Тальк | |

1.7 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ ОПЫТА

Берут пробирку 2 мл растительного масла (керосина, стеарина) и добавляют к нему несколько крупинок красителя Судан (судан необходим для того, чтобы четко видеть края масляного пятна от водной поверхности). После полного растворения при нагревании, охлаждают. Пробирку взвешивают.

В фарфоровую чашу наливают воду и поверхность посыпают легким слоем талька или древесного угля. Наносят на поверхность воды 1 каплю окрашенного растительного масла. Образуется круг, диаметр которого можно измерить при помощи полоски миллиметровой бумаги. Расчет толщины образовавшегося мономолекулярного слоя или длины одной молекулы производится так. Если диаметр круга D см, а объем V масла мл, то количество нанесенного масла равно

$$V = l \cdot \frac{\pi}{4} D^2,$$

где l – толщина слоя. Отсюда $l = \frac{4V}{\pi D^2}$ см. Порядок величины равен 10^{-7} см.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Отчет должен содержать название и цель работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики (на миллиметровой бумаге), результаты расчетов, вывод по проделанной работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Поверхностное натяжение, его природа. Межфазная энергия
2. В чем заключается метод лежащей капли
3. Охарактеризовать явления смачивания и растекания
4. Дисперсность, длина молекулы
5. Удельная поверхность, полная поверхность
6. Энергия Гиббса. Условие самопроизвольности процесса
7. Лиофобные и лиофильные системы
8. Динамические и статистические методы измерения поверхностного натяжения
9. Правило Гаркинса
10. Уравнение Дюпре, правило Антонова
11. Емкость поверхностного слоя

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ СТАЛАГМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Ознакомление с методами измерения поверхностного натяжения. Построение изотермы поверхностного натяжения раствора ПАВ по экспериментальным данным и ее анализ.

1.1 Основной теоретический материал

Поверхностное натяжение можно измерять непосредственно только в условиях обратимого изменения поверхности раздела фаз, т.е. при достаточной подвижности этой поверхности, например, на границах жидкость - пар или жидкость - жидкость при не слишком высокой вязкости жидкостей. Поверхностное натяжение твердых тел определяется с большими трудностями и, как правило, косвенными методами.

Методы измерения поверхностного натяжения подразделяются на статистические или полустатистические (при неподвижных или медленно образующихся поверхностях раздела) и динамические (при движущихся, и непрерывно обновляющихся поверхностях раздела).

Динамические методы сложны и, кроме того, они не применимы для измерения поверхностного натяжения растворов (σ) поверхностно-активных веществ (ПАВ), так как время формирования адсорбционных слоев довольно значительно, и тогда поверхностное натяжение, измеренное за малые промежутки времени существования поверхности, не будет соответствовать равновесному значению σ . Статистические или полустатистические методы позволяют измерять равновесные значения поверхностного натяжения. Наиболее распространенными из них являются методы капиллярного поднятия, максимального давления в пузырьках и каплях, сталагмометрический (отрывающейся капли) и отрыва кольца. Последние три метода позволяют определять не только поверхностное натяжение, но и межфазное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей.

Опыт 1. Измерение поверхностного натяжения ста-

лагмометрическим методом

1.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Измерение поверхностного натяжения сталагмометрическим методом основано на том, что в момент отрыва капли от нижнего конца вертикальной трубки вес капли q уравнивается силой поверхностного натяжения F (см. рис.1), которая действует вдоль окружности шейки капли и препятствует ее отрыву. В первом приближении можно считать, что

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

где r - внутренний радиус трубки.

При более точном определении, а следует учитывать, что разрыв происходит по шейке капли, которая имеет меньший радиус, чем трубка. Поэтому значение радиуса r надо умножить на некоторый - коэффициент k , зависящий от отношения объема капли V к кубу радиуса трубки, $k = f(V/r^3)$. Экспериментально показано, что этот коэффициент не очень сильно меняется при изменении объема капель даже в 1000 раз. Для капель, сравнительно мало отличающихся по объему, этот коэффициент можно считать одинаковым. Так как в момент отрыва $F = q$, то, определив вес образующейся капли q , можно вычислить поверхностное натяжение жидкости σ .

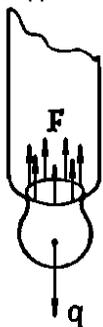


Рис. 4.1. Схема отрыва капли от конца

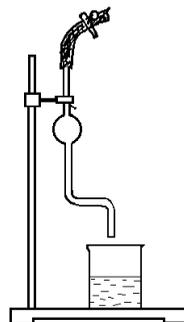


Рис.4.2. Сталагмометр капиллярной трубки

Для определения веса капли пользуются сталагмометром, который представляет собой стеклянную трубку с расширением посередине, заканчивающуюся внизу капилляром (рис.4.2). Трубка обычно имеет горизонтальную коленчатую часть, в которую впаивают капилляр для того, чтобы жидкость капала медленнее. Расширенная часть трубки ограничена двумя метками. Для измерения

поверхностного натяжения в сталагмометр засасывают исследуемую жидкость выше верхней метки; когда уровень жидкости опустится до верхней метки, начинают считать число капель n жидкости, вытекающей из трубки до тех пор, пока уровень жидкости не достигнет нижней метки. Если известны объем расширенной части сталагмометра V и плотность жидкости ρ , то вес капли q можно вычислить по формуле:

$$q = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}, \quad (4.1)$$

где g - ускорение силы тяжести.

Очевидно, что при отрыве капли должно соблюдаться равенство

$$\kappa 2\pi\sigma = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{n}, \quad (4.2)$$

Обычно проводят относительное определение σ , сравнивая истечение из данного сталагмометра исследуемой жидкости и жидкости с известным поверхностным натяжением. В этом случае, написав уравнение (4.1) для обеих жидкостей, разделив первое из этих уравнений на второе и сократив постоянные величины, получают формулу для расчета:

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_{ст}} = \frac{\rho_x}{\rho_{ст}} \cdot \frac{n_{ст}}{n_x} \quad \text{или} \quad \sigma_x = \sigma_{ст} \frac{\rho_x}{\rho_{ст}} \cdot \frac{n_{ст}}{n_x} \quad (4.3)$$

В этих уравнениях индекс x относится к параметрам исследуемой жидкости, а индекс $ст$ - к параметрам жидкости с известным поверхностным натяжением.

Если стандартной жидкостью является вода, величину $n_{ст}$ называют «водяным числом» сталагмометра. Значение $\sigma_{ст}$ для воды при 20°C равно 72,7 эрг/см².

При измерении сталагмометром поверхностного натяжения растворов эмульгаторов, смачивателей и моющих средств, имеющих большие молекулы, необходимо увеличивать время образования капли. В противном случае, если капля образуется быстро, на ее поверхности из-за медленной диффузии таких молекул не успевает установиться равновесное значение поверхностного натяжения. Для подобных растворов измерения проводят при различных, все уменьшающихся скоростях истечения, пока число капель n_x не приобретает максимальное постоянное значение. Это значение и берут для расчета.

Для увеличения времени образования капли в простейшем случае пользуются винтовым зажимом, позволяющим изменять

просвет каучуковой трубки (рис.4.2) и тем самым уменьшить скорость истечения.

При правильно выбранном времени образования капель сталагмометрический метод дает достаточно точные значения поверхностного натяжения растворов ПАВ.

1.2. ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ.

1. Прибор для определения поверхностного натяжения - сталагмометр.
2. Мерные цилиндры или пипетки емкостью 50 мл.
3. Мерные колбы емкостью 100 мл, 8 шт.
4. Химические стаканы на 100 мл, 2 шт.
5. Дистиллированная вода.
6. Поверхностно-активное вещество, разбавленный раствор.
7. Поверхностно-инактивное вещество, концентрированный раствор.

1.3 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Из исходных растворов ПАВ и ПИВ приготавливают в мерных колбах по четыре раствора таких концентраций, чтобы каждый последующий раствор был вдвое разбавленнее предыдущего.

С помощью прибора, указанного преподавателем, определяют поверхностное натяжение приготовленных растворов. Предварительно градуируют прибор по дистиллированной воде. Затем измеряют поверхностное натяжение растворов поверхностно - инактивного вещества, тщательно промывают прибор и в последнюю очередь проводят измерения с растворами поверхностно – активных веществ. Такая последовательность обусловлена тем, что поверхностно – активные вещества обладают высокой адсорбционной способностью и наибольшая их примесь может влиять на результаты измерений. По этой же причине измерения начинают с растворов низшей концентрации. После окончания работы тщательно промывают прибор (сталагмометр) и снова проверяют водяное число сталагмометра. Показания приборов по воде в начале и в конце опыта должны совпадать. Определение для каждого раствора проводят три раза, и для расчетов берут среднее арифметическое значение. Погрешность отсчета не должна превышать 1-2%. Необходимые для расчета значения плотности растворов находят по правилу аддитивности, используя значения плотности исходных растворов или исходных веществ. Опытные данные записывают в таблицу 4.1.

Таблица 4.1.

№ п/п	С, моль/л	ρ , г/см ³	Число капель, n				σ , эрг/см ²
			n ₁	n ₂	n ₃	n _{ср}	

По данным опыта строят изотермы поверхностного натяжения и делают вывод об особенностях растворов поверхностно активных и поверхностно инактивных веществ.

Опыт 2. Исследование взаимосвязи между поверхностным натяжением и адсорбцией

Цель опыта. Определение адсорбции и основных характеристик адсорбционного слоя на границе раствор-воздух по экспериментально найденной изотерме поверхностного натяжения.

1.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Соотношение содержания компонентов раствора на границе раздела фаз и, в частности, на границе водный раствор - воздух иное, чем в объеме. Вещества, характеризующиеся сильным взаимодействием с молекулами растворителя и большим поверхностным натяжением, в основном остаются в объеме, и поверхностный слой обеднен этими веществами. Их присутствие в поверхностном слое, обусловленное диффузией, приводит к некоторому возрастанию поверхностного натяжения, однако это возрастание незначительно из-за малой концентрации веществ в поверхностном слое. В данном случае говорят об отрицательной адсорбции, а соответствующие вещества называют *поверхностно - инактивными*. Очевидно, что если раствор двухкомпонентный, т.е. состоит из растворителя и растворенного вещества, то отрицательной адсорбции растворенного вещества сопутствует положительная адсорбция растворителя.

Вещества, характеризующиеся слабым взаимодействием с молекулами растворителя и малым поверхностным натяжением, концентрируются у границы раздела фаз, т.е. адсорбируются. При этом уменьшается поверхностное натяжение раствора, что вполне естественно, так как поверхностное натяжение таких веществ мало.

Вещества, адсорбирующиеся на границе раздела фаз, называются *поверхностно - активными*. Положительной адсорбции растворенного вещества сопутствует отрицательная адсорбция растворителя.

Связь между избыточным количеством вещества, приходящимся на единицу поверхности, - адсорбцией Γ моль/см³ - и способностью вещества снижать поверхностное натяжение σ разбав-

ленных растворов описывается уравнением Гиббса в следующей форме:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (4.4)$$

где c - концентрация моль/л; R - универсальная газовая постоянная [$8,31 \times 10^7$ эрг/(моль·К)]; T - абсолютная температура; $-d\sigma/dc$ - поверхностная активность.

Определив экспериментально зависимость поверхностного натяжения от концентрации - изотерму поверхностного натяжения, и пользуясь уравнением Гиббса, можно найти значения адсорбции при различных концентрациях и определить характеристики поверхностного слоя, а именно: максимальное значение адсорбции, площадь, занимаемую молекулой в предельно насыщенном слое, толщину адсорбционного слоя, а также получить изотерму состояния мономолекулярного слоя.

1.2 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Работа выполняется по полученным в опыте 1 экспериментальным данным.

Изотерма поверхностного натяжения ПАВ представлена на рис.4.3 (кривая 1). Если в какой-либо точке кривой, например в точке a , провести касательную к кривой, то как известно, тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс $\operatorname{tg} \varphi$ равен первой производной в этой точке. Из рис. 4.3 видно, что

$$z = -c_a \operatorname{tg} \varphi = -c_a \frac{d\sigma}{dc} \quad (4.5)$$

где z - отрезок, отсекаемый на оси ординат горизонтальной прямой, проведенной через заданную точку a , и касательной к кривой в этой точке; c_a - концентрация ПАВ, соответствующая точке a .

Подставляя z в уравнение (4.5) получаем:

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (4.6)$$

Определив ряд точек на изотерме поверхностного натяжения отрезки z , можно по уравнению (4.6) построить изотерму адсорбции (кривая 2).

По изотерме адсорбции, пользуясь уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kc}{1+kc}, \quad (4.7)$$

можно вычислить предельное значение адсорбции $\Gamma_{\text{макс}}$, соответствующее образованию мономолекулярного слоя.

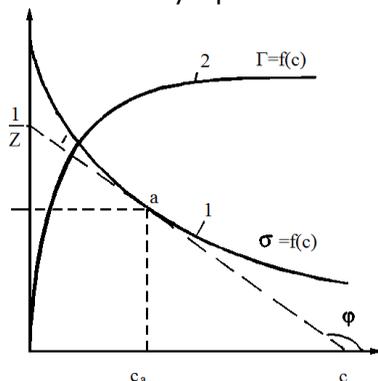


Рис.4.3. Построение изотермы адсорбции по изотерме поверхностного натяжения: 1 - изотерма поверхностного натяжения; 2 - изотерма адсорбции.

Уравнение Ленгмюра можно преобразовать в уравнение прямой в координатах c/Γ и c :

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\text{макс}}k} + \frac{c}{\Gamma_{\text{макс}}} \quad (4.8)$$

Очевидно, что $\Gamma_{\text{макс}} = \text{ctg } \alpha$, где α - угол наклона прямой к оси абсцисс, а $1/\Gamma_{\text{макс}}k$ - отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Зная $\Gamma_{\text{макс}}$ и $1/\Gamma_{\text{макс}}k$, находят значение k .

По известному значению $\Gamma_{\text{макс}}$ определяют площадь молекулы $S_{\text{мол}}$, занимаемую ею в адсорбционно - насыщенном слое, и толщину поверхностного слоя δ . Поскольку $\Gamma_{\text{макс}}$ выражает число молей, адсорбированных в монослое при предельной адсорбции, то произведение $\Gamma_{\text{макс}} \cdot N_A$ показывает число молекул, адсорбированных на поверхности 1 см^2 . Тогда площадь молекулы $S_{\text{мол}}$ можно вычислить по уравнению

$$S_{\text{мол}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{макс}} N_A} \quad (4.9)$$

где N_A - число Авогадро.

Чтобы вычислить толщину поверхностного слоя δ , определяют количество вещества, адсорбированного на 1 см^2 поверхности. С одной стороны, это количество можно выразить как произведение значения $\Gamma_{\text{макс}}$ на массу 1 моля вещества M , с другой - как

произведение объема слоя площадью 1 см^2 и высотой δ на плотность адсорбтива ρ .

Тогда $\delta\rho = \Gamma_{\text{макс}} M$ откуда

$$\delta = \frac{\Gamma_{\text{макс}} M}{\rho} \quad (4.10)$$

Сопоставляя вычисленное значение толщины слоя с длиной молекулы, известной из ее строения, можно сделать заключение об ориентации молекул поверхностно - активного вещества в адсорбционном слое. В большинстве случаев характерна вертикальная ориентация молекул на границе раздела фаз, и тогда толщина адсорбционного слоя δ совпадает с длиной адсорбированной молекулы.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Отчет о выполнении данного опыта должен быть представлен к защите в виде отдельного документа и содержать: цель работы, краткое теоретическое обоснование, схемы эксперимента, ход выполнения работы, полученные экспериментальные результаты, таблицы расчетов, графики и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение поверхностного натяжения и поверхностной энергии. Какова их природа.
2. Объясните зависимость поверхностного натяжения от температуры
3. Дайте определения ПАВ и ПИВ. Приведите примеры.
4. Что такое адсорбция? Виды адсорбции.
5. Отличия физической и химической адсорбции
6. Положительная и отрицательная адсорбция
7. В чем заключается энергетическая и силовая интерпретация поверхностного натяжения?
8. Какие методы определения поверхностного натяжения вы знаете?
9. Что такое поверхностная активность?
10. В чем отличие Γ от $\Gamma_{\text{макс}}$?
11. В чем состоят основные положения теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра?
12. Как зависит поверхностное натяжение в гомологическом ряду?
13. На чем основан вывод уравнения Гиббса?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАВ ИЗ РАСТВОРОВ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Количественное изучение адсорбции на активированном угле и определение его удельной поверхности по изотерме адсорбции.

1.1 ОСНОВНОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Процесс поглощения одного вещества поверхностью другого называется адсорбцией, при этом вещество, которое поглощается (газ, жидкость, растворенное вещество) называется адсорбатом, а вещество-поглотитель – адсорбентом.

Взаимодействия между частицами адсорбата и адсорбента могут иметь различный характер и в зависимости от природы этого взаимодействия различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. При физической адсорбции частицы адсорбата и адсорбента связываются относительно непрочными молекулярными силами взаимодействия (силами Ван-дер-Ваальса). Примером физической адсорбции является адсорбция газов или растворенных веществ активированным углем. Хемосорбцией называется поглощение одного вещества другим, сопровождающееся химическими реакциями. Например, поглощение NH_3 водой или поглощение кислорода поверхностью металла.

Адсорбция всегда обратима и протекает самопроизвольно. Адсорбат стремится занять всю поверхность адсорбента, но этому препятствует процесс противоположный адсорбции – десорбция, вызванный стремлением к равномерному распределению вещества вследствие теплового движения. Если в системе «адсорбат – адсорбент» при заданных условиях скорость адсорбции равна скорости десорбции, то такое состояние системы называют адсорбционным равновесием.

Количественно адсорбцию выражают в молях адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента (моль/м^2) или в молях адсорбата на единицу массы адсорбента (моль/г).

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента, адсорбата, температуры и концентрации (или давления) адсорбата.

Для описания адсорбции используют две величины – абсолютную адсорбцию (A) или поверхностную концентрацию, которая представляет собой количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу поверхности или массы адсорбента и избыточную адсорбцию или гиббсовую адсорбцию (Γ – гамма), представляющую собой избыток компонентов в поверхност-

ном слое на единицу поверхности по сравнению с его концентрацией в объёме фазы. При резко выраженной способности вещества к адсорбции и его малой объёмной концентрации эти величины оказываются примерно равными. Для характеристики адсорбции обычно пользуются величиной Γ .

Графики зависимости величины адсорбции от равновесных концентраций $c_{\text{равн}}$ или давлений $p_{\text{равн}}$ при постоянной температуре T называют изотермой адсорбции: $\Gamma = f(c_{\text{равн}})$ или $\Gamma = f(p_{\text{равн}})$ при $T = \text{const}$ (рис. 5.1).

Начальный (I) участок показывает, что при малых концентрациях (давлениях) адсорбция пропорциональна этим величинам, что отвечает почти полной свободной поверхности адсорбента. Горизонтальный участок (III), соответствующий большим концентрациям свидетельствует о полностью насыщенной адсорбцией поверхности адсорбента. Средний участок (II) соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности адсорбента.

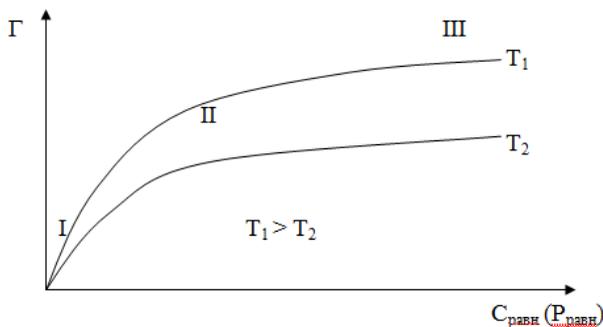


Рис. 5.1. Зависимость адсорбции от равновесной концентрации (давления).

Изотермы адсорбции описываются уравнением, вытекающим из теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.

Основные положения теории Лэнгмюра:

Силы, вызывающие адсорбцию, имеют радиус действия соизмеримый с размером молекул. Поэтому толщина адсорбционного слоя не превышает размера молекул (мономолекулярная адсорбция);

Поверхность адсорбента неоднородна. На некоторых её участках (активных центрах) энергия взаимодействия молекул адсорбтива с адсорбентом значительно больше, чем на других.

Активные центры в энергетическом отношении одинаковы;
 Молекулы адсорбата друг с другом не взаимодействуют);
 Адсорбционному равновесию отвечает такое состояние системы, при котором скорость адсорбции равна скорости десорбции.

На основании этих положений было получено уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} b c_{\text{равн}} / (1 + b c_{\text{равн}}), \quad (5.1)$$

где Γ_{∞} - предельная мономолекулярная адсорбция, т.е. максимально возможное значение удельной адсорбции при полном заполнении активных центров (ёмкость монослоя); b – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию адсорбции; $c_{\text{равн}}$ - равновесная концентрация адсорбтива в объёмной фазе.

При обработке экспериментальных данных предпочтительнее использовать уравнение Лэнгмюра в линейной форме:

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_{\infty} + 1/\Gamma_{\infty} b c_{\text{равн}} \quad (5.2)$$

Графически $1/\Gamma = f(1/c_{\text{равн}})$ выражаются прямой (рис. 5.2), пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на этой оси определяет величину обратной ёмкости монослоя ($1/\Gamma_{\infty}$). Тангенс угла наклона прямой (γ) позволяет найти константу адсорбционного равновесия b .

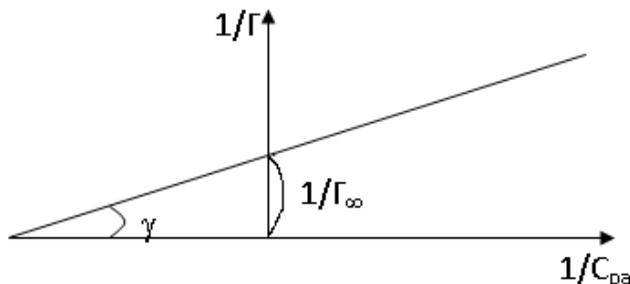


Рис. 5.2. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра

Определив экспериментально ёмкость монослоя Γ_{∞} , можно рассчитать удельную поверхность адсорбента $S_{\text{уд.}}$, т.е. поверхность приходящуюся на единицу массы адсорбента:

$$S_{\text{уд.}} = \Gamma_{\infty} N_{\text{a}} S_0, \quad (5.3)$$

где N_{a} – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном адсорбцион-

ном слое.

Согласно исследованиям Лэнгмюра площадь, занимаемая одной молекулой большинства одноосновных жирных кислот и спиртов, составляет 0,2-0,3 нм².

Анализ уравнения Лэнгмюра показывает, что при малых концентрациях адсорбтива, в знаменателе можно пренебречь членом $bC_{\text{равн}}$ и уравнение примет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} b C_{\text{равн}}, \quad (5.4)$$

что соответствует прямолинейному участку (I) изотермы адсорбции (рис. 5.1).

При больших концентрациях адсорбтива можно пренебречь единицей в знаменателе и уравнение примет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}, \quad (5.5)$$

что отвечает прямолинейному участку (III) изотермы адсорбции (рис. 5.1).

При низких температурах и больших концентрациях адсорбата адсорбция на твёрдой поверхности протекает с образованием нескольких слоёв. Это явление называется полимолекулярной адсорбцией. На рис. 5.1. полимолекулярная адсорбция представлена S-образной кривой.

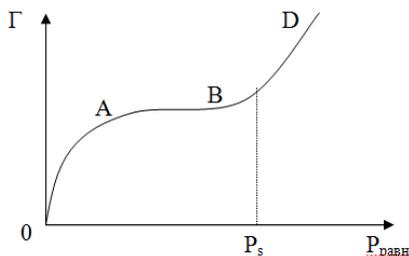


Рис. 5.3. Изотерма адсорбции БЭТ

На участке OAB образуется мономолекулярный насыщенный слой. Однако мономолекулярный слой не полностью компенсирует поверхностную энергию и остаётся возможность влияния поверхностных сил на второй, третий и т. д. слой. В результате в области близкой к насыщению после замедления роста адсорбция начинает резко возрастать и заканчивается конденсацией пара при $P \rightarrow P_s$.

Участок OAB описывается теорией Лэнгмюра, но для полимолекулярной адсорбции она не применима. Более применимой в настоящее время и обобщающая все теории полимолекулярной адсорбции является теория БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер).

Основные положения теории БЭТ в основном те же,

что и в теории Лэнгмюра, кроме одного: адсорбированные молекулы могут быть активными центрами для новых слоёв. Основное уравнение теории БЭТ:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot P / P_S}{(1 - P / P_S)[1 + P / P_S (k - 1)]} \quad (5.6)$$

где Γ_{∞} - предельная адсорбция в первом слое, k – константа, выражающая склонность молекул к адсорбции в мономолекулярном слое, P – равновесное давление в объёме, P_S – насыщенное давление в насыщенном слое.

Теория БЭТ представляет собой обобщённую теорию Лэнгмюра. Уравнение (5.6) при малых P/P_S переходит в уравнение Лэнгмюра при учёте, что $k/P = b$. Теория БЭТ имеет некоторые ограничения. При $P/P_S < 0,05$ на результатах сказывается энергетическая неоднородность поверхности, так как энергия адсорбции первых порций выше, чем средние значения. При $P/P_S > 0,5$ сказывается взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Опыт 1. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем

Изотерма адсорбции напоминает параболу, поэтому наиболее простым уравнением изотермы адсорбции является уравнение Бедеккера-Фрейндлиха:

$$\Gamma = \beta C_{\text{равн}}^{1/n} \quad (5.7)$$

где Γ – адсорбция, моль/г, $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, β и $1/n$ – константы, $1/n = 0,1 \div 0,5$ (для растворов).

Константа β представляет собой значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной 1 моль/л.

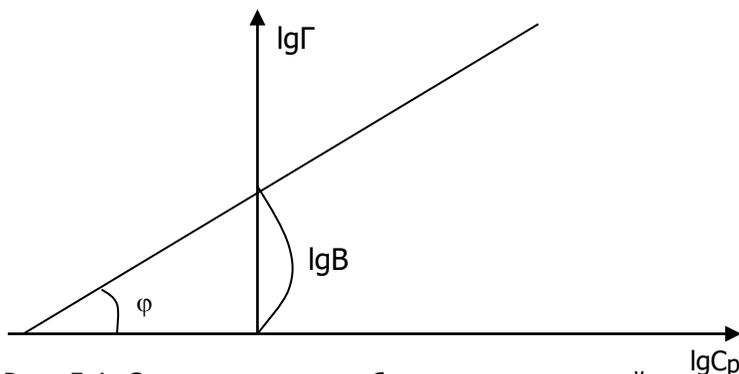


Рис. 5.4. Зависимость адсорбции от равновесной концен-

трации в логарифмических координатах

Определение констант уравнения Бедеккера-Фрейндлиха позволяет количественно характеризовать процесс адсорбции, а также сравнивать адсорбционную способность различных адсорбтивов и сорбционную активность разных адсорбентов.

Константы уравнения Бедеккера-Фрейндлиха определяются графическим способом при логарифмировании этого уравнения:

$$\lg \Gamma = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg c_{\text{равн}} \quad (5.8)$$

Это уравнение прямой. Логарифмируя экспериментально полученные значения Γ и $c_{\text{равн}}$ и откладывая их на осях координат, получают график приведенный на рис. 5.2. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\lg \beta$, а тангенс угла наклона (φ) прямой к оси абсцисс равен $1/n$.

Эмпирическое уравнение Бедеккера-Фрейндлиха пригодно только для интервала средних концентраций.

1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ.

- | | |
|---------------------------------------|----------|
| 1. Конические колбы V = 100 мл | 5 шт. |
| 2. Мерные колбы V = 50 мл | 5 шт. |
| 3. Мерный цилиндр V = 100 мл | 1 шт. |
| 4. Пипетки V = 10 и 20 мл | по 1 шт. |
| 5. Воронки для фильтров | 2 шт. |
| 6. Электронные весы | |
| 7. Бюретка со штативом | 1 шт. |
| 8. Колба для титрования | 1 шт. |
| 9. Ступка с пестиком | 1 шт. |
| 10. Груша | 1 шт. |
| 11. Уксусная кислота, 0,5 н. раствор | |
| 12. Гидроокись натрия, 0,1 н. раствор | |
| 13. Активированный уголь (БАУ) | |
| 14. Фенолфталеин, раствор | |

1.3 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ.

Навеску около 6 г активированного угля измельчают в фарфоровой ступке так, чтобы не было зерен крупнее 1 мм, и не образовывалась излишне тонкая пыль. На весах берут 5 навесок угля по 1 г. Каждую навеску всыпают в отдельную коническую колбу на 100 см³.

В 5 мерных колб на 50 мл вливают указанные в таблице 1 количества уксусной кислоты с = 0,5 моль/дм³, доводят до метки

дистиллированной водой и перемешивают.

Каждый из приготовленных растворов переносят в одну из конических колб с навеской угля и оставляют не менее чем на 30 минут, периодически взбалтывая содержимое колб для установления сорбционного равновесия.

Пока идет процесс адсорбции, уточняют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты. Для этого в колбу для титрования отбирают аликвотную часть исходного раствора уксусной кислоты (2 см^3), приливают $10\text{-}20 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и титруют раствором KOH с $= 0,1 \text{ моль/дм}^3$ в присутствии фенолфталеина.

По истечении 30-40 минут адсорбции растворы уксусной кислоты фильтруют. В фильтратах определяют концентрацию уксусной кислоты. На титрование берут объемы фильтрата, указанные в таблице 1. Титрование каждого раствора проводят по два-три раза и берут среднее значение. Экспериментальные данные заносят в таблицу 5.1.

Таблица 5.1.

Номер колбы					
Объем исходного раствора CH_3COOH с $= 0,5 \text{ моль/ дм}^3$ $V_{\text{исх}}, \text{ см}^3$	3	6	2	5	0
Концентрация растворов CH_3COOH до адсорбции $C_{\text{исх}}, \text{ моль/дм}^3$					
Объем пробы раствора на титрование после адсорбции $V_{\text{ал}}, \text{ см}^3$	0	0	5	3	2
Объем $0,1 \text{ н}$ раствора щелочи израсходованного на титрование после адсорбции $V_{\text{щ}}, \text{ см}^3$					
Концентрация CH_3COOH после адсорбции $C_{\text{сравн}}, \text{ моль/дм}^3$					
$\lg C_{\text{сравн.}}$					
Адсорбция $\Gamma, \text{ моль/г}$					
$\lg \Gamma$					
Относительная адсорбция $\Gamma_{\text{отн}}, \%$					

Обработка экспериментальных данных:

Вычисляют количество адсорбированной кислоты Γ (в моль/г) по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{m} V \quad (5.8)$$

где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации раствора кислоты, моль/л; V – объём раствора кислоты (0,05 л); m – масса адсорбента (г);

Вычисляют относительную адсорбцию (в %) по формуле:

$$\Gamma_{отн} = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{C_{исх}} \cdot 100 \quad (5.9)$$

Находят логарифмы значений равновесных концентраций растворов и адсорбированных количеств кислоты, по полученным данным строят изотермы адсорбции в координатах « $\Gamma - c$ » и « $\lg \Gamma - \lg c$ »;

Пользуясь изотермой, построенной в координатах « $\lg \Gamma - \lg c$ » определяют графически константы Бедеккера-Фрейндлиха. При нахождении тангенса угла наклона прямой следует учитывать масштаб, выбранный при построении графика, т. е. брать не абсолютные значения линии синуса и косинуса в мм или см, а соответствующие им значения величин, отложенных на осях координат.

Расчётные данные заносят в таблицу 5.1.

Опыт 2. Определение удельной поверхности активированного угля

1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

- | | |
|---------------------------------------|-------|
| 1. Конические колбы $V = 200$ мл | 3 шт. |
| 2. Мерный цилиндр $V = 100$ мл | 1 шт. |
| 3. Воронки для фильтров | 2 шт. |
| 4. Электронные весы | |
| 5. Бюретка со штативом | 1 шт. |
| 6. Колба для титрования | 1 шт. |
| 7. Ступка с пестиком | 1 шт. |
| 8. Груша | 1 шт. |
| 9. Уксусная кислота, 0,1 н. раствор | |
| 10. Гидроокись натрия, 0,1 н. раствор | |
| 11. Активированный уголь (БАУ) | |
| 12. Фенолфталеин, раствор | |

УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Готовят раствор 0,1 н. уксусной кислоты (или другой по

указанию преподавателя), точную концентрацию которого определяют титрованием 0,1 н. раствором щёлочи в присутствии фенолфталеина. Из приготовленного раствора кислоты отбирают мерным цилиндром по 100 мл в три конические колбы и прибавляют в них последовательно 1, 2 и 3 г активированного угля. Колбы закрывают пробками и оставляют на время не менее 30 мин., изредка взбалтывая содержимое колб для установления сорбционного равновесия. По истечении 30 мин. Растворы отфильтровывают и в фильтраатах определяют концентрацию кислоты титрованием. Экспериментальные данные заносятся в таблицу 5.2.

Таблица 5.2.

№ п/п	Концентрация кислоты, моль/л		Масса АУ, г	Объём CH_3COOH , л	1/ $C_{\text{равн.}}$	Адсорбция Г, моль/кг	1/Г
	до адсорбции	после адсорбции					

По полученным данным строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра. Находят значение Γ_{∞} , и, принимая во внимание площадь молекулы уксусной кислоты 0,2 нм², определяют удельную поверхность АУ в м²/г.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Отчет должен содержать название и описание цели работы, краткие теоретические положения, описание хода работы, таблицу экспериментальных данных, графики изотермы адсорбции (на миллиметровой бумаге или в одной из графических систем), результаты расчетов, вывод по проделанной работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется адсорбцией? Удельная адсорбция, абсолютная адсорбция, избыточная адсорбция
2. Какие бывают виды адсорбции, какова природа их сил?
3. Связь величины адсорбции с поверхностным натяжением
4. Емкость объемного слоя, длина молекулы ПАВ
5. Зависимость адсорбции от температуры
6. Предельная адсорбция
7. Изотермы, изопикны и изостеры адсорбции.
8. Уравнение Бедеккера-Фрейндлиха, определение констант.
9. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра.
10. Определение ёмкости монослоя
11. Положения теории БЭТ. Уравнение изотермы теории БЭТ

12. Определение удельной поверхности адсорбента.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ЭЛЕКТРОЛИЗ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомиться с установкой и методом определения электрохимического эквивалента.

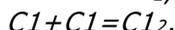
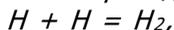
1.1 Основной теоретический материал

Прохождение постоянного электрического тока через расплавы и растворы солей, кислот и щелочей обусловлено окислительно-восстановительными реакциями, протекающими на электродах. Это явление называется электролизом.

На электродах ионы либо полностью теряют заряд, выделяясь в виде нейтральных атомов, либо изменяют заряд, образуя новые химические соединения. В электролизе различают первичные и вторичные процессы. Первичный процесс – потеря ионом заряда; вторичный – процесс, происходящий с этими ионами, разрядившимися на электродах. Например, при электролизе соляной кислоты первичный процесс можно представить схемой:



В этом случае простейшим вторичным процессом будет образование молекул водорода и хлора:



Электролиз был впервые тщательно изучен М. Фарадеем, который установил первый и второй законы электролиза, впоследствии названные его именем.

Первый закон. Масса вещества m , выделяющегося у электрода, прямо пропорциональна количеству электричества Q , проходящего через электролит.

Второй закон. Одно и то же количество электричества Q выделяет у электродов различные вещества в массах m , пропорциональных их химическим эквивалентам \mathcal{E} .

Количество электричества Q равно произведению силы тока на время:

$$Q = I \cdot t,$$

где Q – количество электричества в Кл; I – сила тока в А; t – время в с.

Каждому кулону электричества, прошедшему через электролит, соответствует определенное количество выделяющегося вещества.

Ввиду того, что законы Фарадея принадлежат к точным законам, явления электролиза положены в основу метода измерения силы тока и определения практической единицы такой силы – ампера.

Один ампер есть сила тока, выделяющего из раствора 0,001118 г серебра в секунду.

Количество электричества, проходящего через раствор в одну секунду при силе тока в один ампер, равно одному кулону.

Лабораторные электролизеры, предназначенные для измерения силы тока или его количества, называются вольтметрами или кулонометрами.

Для выделения 1 г-эв любого вещества при электролизе через раствор должно пройти 96 500 Кл электричества (26,8 А/ч). Это число кулонов называется фарадеем (F).

Массу, которая выделяется при прохождении через электролит одного кулона электричества, называют электрохимическим эквивалентом \mathcal{E} .

1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Свинцовый или щелочной аккумулятор; амперметр; реостат; ключ; медный кулонометр (ванна с электролитом и двумя медными электродами); секундомер; миллиметровая линейка; аналитические весы; 5%-й раствор CuSO_4 ; провода для монтажа прибора.

1.3 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

При прохождении через электролит определенного количества электричества масса вещества, выделяющегося на электроде, равна:

$$m = \mathcal{E} \cdot I \cdot t, \text{ или } \mathcal{E} = m / I \cdot t,$$

где m – масса выделяемого вещества в г, \mathcal{E} – электрохимический эквивалент данного вещества; I – сила тока в А; t – время в с.

Для определения электрохимического эквивалента \mathcal{E} собирают прибор, как указано на рисунке, где ток от аккумулятора 1 пропускают через кулонометр 2 (ванну с электролитом), реостат 4, амперметр 3 и ключ 5, соединенные последовательно. При замыкании ключа на медном электроде, являющемся катодом, выделяется медь. Анод, также изготовленный из меди, растворяется. Чтобы медь, осаждающаяся на катоде, образовывала плотный слой, следует пользоваться током, не превышающим 0,05 А на 1 см поверхности катода. Для этого до начала

опыта при помощи миллиметровой линейки определяют поверхность катода и вычисляют максимально допустимую силу тока.

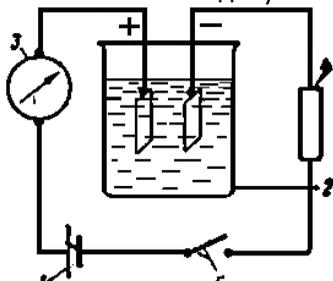


Рис. 6.1. Схема прибора для определения электрохимического эквивалента: 1 – аккумулятор; 2 – кулонометр; 3 – амперметр; 4 – реостат; 5 – ключ

Перед началом опыта катод на 1–2 с погружают в 20–30%-й раствор азотной кислоты и затем тщательно промывают дистиллированной водой.

До поверхности катода, погружаемой в электролит, не следует дотрагиваться пальцами, так как даже ничтожные следы жира ухудшают адгезию катодного осадка меди.

После этого катод закрепляют в кулонометре, который наполняют раствором $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (200 мл). При помощи реостата устанавливают силу тока, несколько меньшую, чем полученная при расчете. Катод вынимают из кулонометра, промывают дистиллированной водой, просушивают и взвешивают на аналитических весах. После этого катод вновь устанавливают в кулонометр и приступают к опыту. Одновременно включают ток (0,4 А) и пускают в ход секундомер. Опыт продолжают 10–15 мин. Если в ходе опыта сила тока начинает снижаться, то ее поддерживают на начальном уровне при помощи реостата. Одновременно выключают ток и останавливают секундомер. Катод вынимают из электролита, промывают дистиллированной водой, сушат и взвешивают. Для получения точных результатов опыт повторяют три раза. Полученные результаты записывают в таблицу 6.1.

Таблица 6.1 – Экспериментальные результаты

Данные опыта	1	2	3
Сила тока в кулонометре			
Время, в течение которого протекал ток, t с			
Масса катода после опыта			
Масса катода после опыта			

Масса отложившегося вещества			
Электрохимический эквивалент Э			
Среднее значение, Э			

1.4 СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Отчет должен быть представлен к защите в виде отдельного документа и содержать: цель работы, краткое теоретическое обоснование, схемы эксперимента, ход выполнения работы, полученные экспериментальные результаты, таблицы расчетов, графики и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность электролиза?
2. Почему при электролизе расплава хлорида натрия на электродах выделяются металлический натрий и хлор, а при электролизе раствора той же соли – водород и хлор?
3. Какие продукты получают при электролизе раствора серной кислоты?
4. Рассчитайте электрохимические эквиваленты железа, никеля, цинка.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

АККАМУЛЯТОРЫ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: изучение свинцового и щелочного аккумуляторов, а также использование элемента Даниэля – Якоби в режиме аккумулятора.

1.1 Основной теоретический материал

В аккумуляторах под воздействием внешнего тока накапливается химическая энергия, которая затем превращается в электрическую. Процесс преобразования электрической энергии в химическую (аккумуляция энергии) называют зарядом аккумулятора. Процесс превращения химической энергии в электрическую называют разрядом аккумулятора.

При заряде аккумулятор работает как электролизер. Его напряжение U_3 больше ЭДС на величину поляризации ΔE_3 и омических потерь напряжения ΔU_3 :

$$U_3 = E_3 + \Delta E_3 + \Delta U_3. \quad (7.1)$$

Зарядное напряжение возрастает во времени и с увеличением тока. Кривая изменения зарядного напряжения аккумулятора во времени называется зарядной кривой.

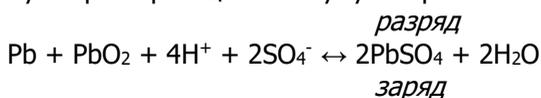
При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент. Напряжение его при разряде меньше ЭДС на величину поляризации ΔE_p и омических потерь напряжения ΔU_p :

$$U_p = E_3 - \Delta E_p - \Delta U_p. \quad (7.2)$$

Разрядное напряжение уменьшается и во времени, и с увеличением тока. Кривая изменения разрядного напряжения во времени называется разрядной кривой.

Наиболее распространенными в настоящее время являются свинцовые аккумуляторы, в которых положительным электродом служит диоксид свинца, а отрицательным – металлический свинец. В качестве электролита применяют раствор серной кислоты, поэтому свинцовые аккумуляторы называют еще кислотными.

Суммарная реакция в аккумуляторе:



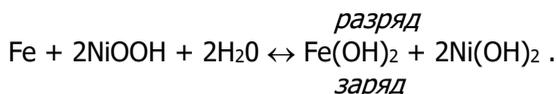
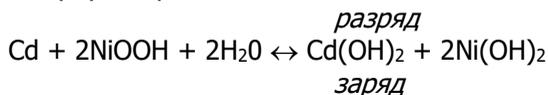
При разряде степень окисления свинца на положительном электроде уменьшается от +4 до +2, а на отрицательном электроде растёт от 0 до +2. При заряде окислительно-восстановительные процессы идут в обратном направлении.

ЭДС аккумулятора равна:

$$E_{\text{э}} = E_{\text{э}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right]. \quad (7.3)$$

ЭДС растет с увеличением активности ионов водорода и сульфат-ионов, что и происходит при заряде аккумулятора. Зная концентрацию серной кислоты, можно определить ЭДС аккумулятора.

Кроме свинцовых, широко применяются никель-кадмиевые и никель-железные щелочные аккумуляторы. Суммарные реакции в этих аккумуляторах:



Отрицательными электродами в этих аккумуляторах служат соответственно кадмий и железо, положительным электродом – гидроксид никеля (III). Электролитом является раствор гидроксида калия.

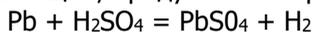
1.2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

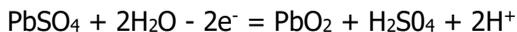
Лабораторный стакан с крышкой; H₂SO₄ 15%; KClO₄; свинцовый аккумулятор; свинцовая пластина; свинцовая решетка; свинцовый порошок; ключ; провода для монтажа прибора; источник постоянного тока; высокоомный катодный вольтметр.

1.2 УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Опыт 1. Формирование активного слоя поверхностных свинцовых электродов

Процесс получения активного слоя на пластинах свинцового аккумулятора называют формированием электродов. Формирование зависит от типа электродов аккумулятора. В зависимости от способа приготовления различают два типа электродов: поверхностные и пастированные. Поверхностный электрод представляет собой свинцовую пластину, на поверхности которой формируется слой активного вещества. Для этого проводят анодную обработку свинца в растворе серной кислоты (массовая доля H₂SO₄ 10 – 20%), содержащем 10 – 15 г/л перхлората калия. На электроде идут реакции, продуктом которых является диоксид свинца:





Один из электродов подвергают катодной обработке, в результате которой диоксид свинца превращается в губчатый свинец:



Таким образом, после формирования активный слой положительного электрода состоит в основном из диоксида свинца, а отрицательного – из губчатого свинца.

Пастированные электроды изготавливают из пасты, которая наносится в полости свинцовой решетки. Паста может быть нанесена во внутрь свинцовой перфорированной решетки или полимерной трубки со свинцовым токоотводом. Соответственно пластины называются решетчатыми и панцирными.

Пасту готовят из свинцового порошка и серной кислоты, поэтому она содержит сульфат свинца, свинец, оксид свинца и серную кислоту. Формирование пастированных электродов производят также анодной обработкой, при которой паста в основном превращается в диоксид свинца. Отрицательный электрод затем подвергается катодной обработке, в результате которой в активной массе образуется губчатый свинец.

Для проведения опыта получите лабораторный стакан с крышкой, к которой прикреплены свинцовые пластины с токоотводами, и залейте в него раствор серной кислоты (массовая доля H_2SO_4 – 15%) (рис. 7.1).

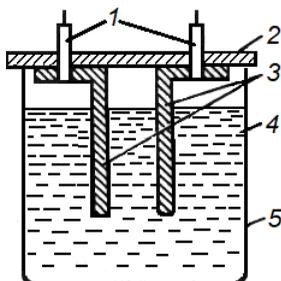


Рис. 7.1. Ячейка для изучения свинцового аккумулятора: 1 – токо-отводы; 2 – крышка; 3 – свинцовые пластины; 4 – раствор электролита; 5 – стакан

Соберите установку (рис. 7.2) для формирования активного слоя поверхностных свинцовых электродов и разряда аккумулятора. С помощью вольтметра 7 убедитесь в отсутствии разности потенциалов между электродами аккумулятора 8. Соедините электроды с внешним источником тока 1 (включен ключ 5) и про-

ведите первый цикл формирования пластин аккумулятора в течение 10 мин при плотности тока $200 - 300 \text{ А/м}^2$. Отключите источник внешнего тока, определите и запишите напряжение на клеммах пластин вольтметром *7*. Затем поменяйте полюса у аккумулятора, включите ключом *5* внешний источник тока и проведите второй цикл формирования электродов в течение 10 мин при плотности тока $200 - 300 \text{ А/м}^2$. Отключите внешний источник тока, определите и запишите напряжение на клеммах аккумулятора. Затем с помощью ключа *6* замкните внешнюю цепь и проведите разряд аккумулятора при плотности тока $200 - 300 \text{ А/м}^2$, пока напряжение не упадет до 1,7 В. Фиксируйте изменение напряжения во времени (4 – 6 раз).

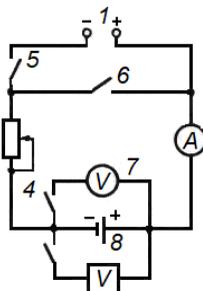


Рис. 7.2. Электрическая схема установки для изучения работы аккумулятора: 1 – внешний источник постоянного тока; 2 – высокоомный катодный вольтметр; 3, 4, 5, 6 – ключи; 7 – вольтметр; 8 – аккумулятор

Постройте кривую изменения напряжения аккумулятора во времени (разрядную кривую). Запишите уравнения реакций на электродах, происходящих при первом и втором циклах формирования электродов и при разряде аккумулятора.

Опыт 2. Вольт-амперная характеристика свинцового аккумулятора

В опыте изучают вольт-амперные характеристики либо промышленных аккумуляторов (батарей аккумуляторов), либо лабораторных аккумуляторов, изготовленных по методу, описанному в опыте 1. Электрическую схему установки см. рис. 7.2.

Получите у лаборанта свинцовый аккумулятор или батарею аккумуляторов, с помощью денсиметра определите плотность раствора электролита. Катодным вольтметром *2* определите ЭДС аккумулятора, а вольтметром *7* – его напряжение при разомкнутой внешней цепи. Включите аккумулятор ключом *5* в цепь заряда и, постепенно повышая ток, записывайте напряжение на клеммах,

измеряемое вольтметром \mathcal{Z} (4 – 6 показаний). Отключите аккумулятор, когда начнется выделение пузырьков газа. Замерьте ЭДС вольтметром \mathcal{Z} и напряжение аккумулятора при разомкнутой внешней цепи вольтметром \mathcal{Z} . Включите аккумулятор ключом \mathcal{B} в режим разряда и, постепенно повышая ток, записывайте напряжение на его клеммах (4 – 6 показаний). Выключите аккумулятор, когда напряжение упадет до 1,7 В. После этого определите вольтметром \mathcal{Z} напряжение аккумулятора при разомкнутой цепи. Результаты опыта запишите в таблицу 7.1.

Таблица 7.1 – Экспериментальные данные

Ток, А	Плотность тока, А/м ²	Напряжение аккумулятора, В	
		при заряде	при разряде
0			

Рассчитайте ЭДС аккумулятора до его заряда на основании данных о плотности раствора кислоты. Постройте кривую зависимости напряжения от плотности тока (вольт-амперные кривые) при заряде и разряде. Запишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции при заряде и разряде. Объясните причину отклонения напряжения от ЭДС и изменения напряжения при увеличении зарядного и разрядного токов.

1.3 СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Отчет должен быть представлен к защите в виде отдельного документа и содержать: цель работы, краткое теоретическое обоснование, схемы эксперимента, ход выполнения работы, полученные экспериментальные результаты, таблицы расчетов, графики и выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие устройства называют аккумуляторами?
2. Какие факторы определяют напряжение аккумулятора при заряде и разряде?
3. Какие основные процессы протекают на электродах свинцового аккумулятора при его разряде и заряде?
4. Какие вам известны аккумуляторы со щелочным электролитом?
5. Приведите уравнения суммарных реакций, протекающих в никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторах.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: ознакомление с методом химической конденсации, коагуляцией золей и пептизацией осадков. Определение порога коагуляции золя гидроксида железа.

1.1 ОСНОВНОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Коллоидные растворы - двухфазные системы, где одна фаза находится в состоянии раздробления с величиной частиц менее 100 нм, и носит название дисперсной фазы. Другая фаза, в которой взвешены коллоидные частицы, называется дисперсной средой.

Коллоидные растворы являются частным случаем дисперсных систем. По степени дисперсности они занимают промежуточное положение между суспензиями и эмульсиями с одной стороны и истинными растворами с другой. В связи с этим коллоидные растворы можно получить или путем дробления веществ до коллоидных размеров, или же путем агрегации или конденсации из молекул, атомов или ионов до частиц коллоидных размеров.

Первый тип методов носит название методы диспергирования, а второй – методы конденсации.

Свойства коллоидных растворов зависят от степени дисперсности. При переходе от истинных растворов к коллоидным, многие свойства получают значительные изменения в сторону усиления или ослабления. Переход от истинных растворов к коллоидным может происходить за счет химической реакции, в ходе которой образуется труднорастворимое соединение (химическая конденсация). Коллоидный раствор состоит из коллоидных частиц, которые называются мицеллами, взвешенных в жидкости. Отличительной чертой коллоидных систем – это их неустойчивость, ведущая к выделению осадков от, например, прибавления незначительных количеств электролитов. Причиной неустойчивости золей является непостоянство их дисперсности. Способность системы сохранять степень дисперсности образующих её мицелл получила название агрегативной устойчивости. Способность системы противостоять оседанию мицелл под действием силы тяжести получила название седиментационной (молекулярно-кинетической) устойчивости. Агрегативная устойчивость объясняется, с одной стороны, наличием у коллоидных частиц одноимен-

ных зарядов, что мешает им соединяться в более крупные агрегаты. С другой стороны – агрегативную устойчивость можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц могут образоваться тесно связанные с ними сольватные оболочки из молекул растворителя, что также препятствует слипанию частиц.

Переход коллоидов в истинный раствор вызывается увеличением дисперсности, в то время как противоположный процесс идёт за счёт слипания мицелл, ведущего к увеличению размера коллоидных частиц и, в конечном итоге, к потере системой агрегативной устойчивости. Последнее явление называется **коагуляцией**.

Процесс образования золей при конденсационном методе можно разложить на два параллельные идущих процесса: процесс возникновения центров конденсации зародышей и процесс роста зародышей. От отношения этих процессов зависит характер образовавшегося золя. Так, если скорость возникновения зародыша большая, а скорость их роста мала, то получают высокодисперсные золи. Если же скорость возникновения зародышей мала по сравнению со скоростью их роста, то получают низкодисперсные золи. При малой разности в скорости этих процессов получают полидисперсные золи. На отношение между скоростями этих процессов можно влиять путем изменения внешних условий опыта, употреблением различных восстановителей, введением в реактивную смесь различных веществ неодинаково влияющих на скорость роста и скорость возникновения зародышей. Исследование этих процессов представляет не только теоретический интерес, но очень важно и в практическом применении (производство стали, рубиновые стекла, ультрамарин, фотопроект).

Строение коллоидных частиц

То, что обычно называют коллоидной частицей, в действительности представляет очень сложный комплекс, носящий название коллоидной мицеллы. Мицелла состоит из ядра, окруженного адсорбционным слоем (слой Гельмгольца) и диффузным слоем (слоем Гуи). Само ядро состоит из коллоидного агрегата с адсорбированными ионами. Ядро вместе с двойным электрическим слоем Гельмгольца, образованный адсорбированными ионами и противоионами, называется коллоидной частицей, которая при наличии диффузионного слоя Гуи представляет собой коллоидный ион или гранулу.

Остальные x противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно (т.е. размыто), почему и

носят название диффузного слоя. Все это образование вместе и является мицеллой. Мицеллы золей электронейтральны.

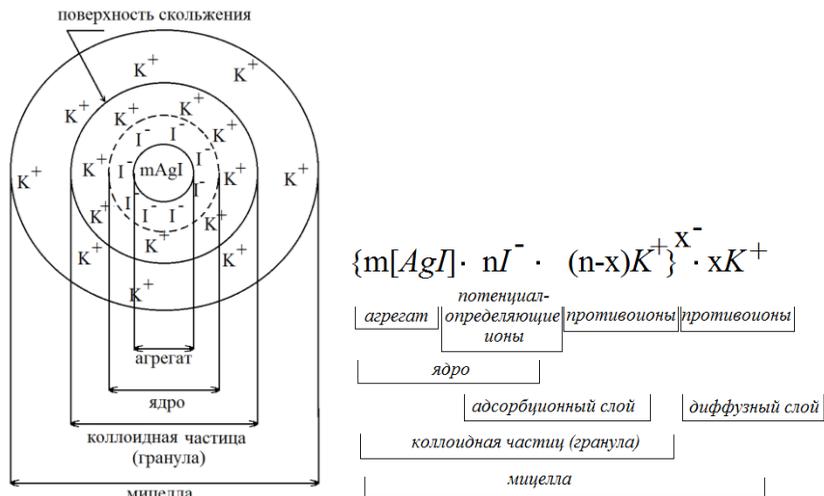


Рис. 8.1. Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами и её формула

Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рис. 8.1) и записать в виде формулы, написанной справа от схемы мицеллы.

Конденсационные методы получения коллоидных систем

Реакции восстановления. Для получения золей благородных металлов (платины, золота, серебра) применяют обычно реакции восстановления. Восстановление может проводиться с применением защитных коллоидов или без них. В качестве защитных коллоидов используют ВМВ, которые адсорбируются на поверхности коллоидных частиц и образуют защитные пленки. В фармацевтической практике в присутствии защитных коллоидов получают препарат коларгол, представляющий собой коллоидный раствор серебра, защищенной солями лизальбиновой и протальбиновой кислот.

При получении золя золота золотохлористая-водородная кислота превращается в аурат калия по реакции:



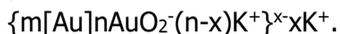
Реакция восстановления аурата калия формальдегидом протекает по уравнению:



На образующихся микрокристаллах золота адсорбируются

ионы аурата, являющиеся потенциал образующими ионами. Противоионами служат ионы K^+ .

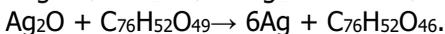
Состав мицеллы золя золота схематически можно изобразить так:



Согласно этой схеме, частицы золота имеют отрицательный заряд, равный x .

Золь металлического серебра можно получить, восстанавливая разбавленные растворы солей серебра в щелочной среде танином.

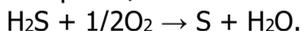
Танин (пентадигаллоилглюкоза) $C_{76}H_{52}O_{46}$, окисляясь, дает нерастворимые вещества - флавофены $C_{76}H_{52}O_{49}$:



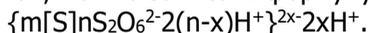
Строение мицеллы можно представить следующим образом:



Процессы окисления. Окисление применяют, в частности, для получения золь серы по реакции:

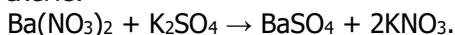


Наряду серой в реакциях окисления обычно образуются полиотионовые кислоты, главным образом пентатионовая кислота $H_2S_5O_6$. Учитывая возможность стабилизации золя пентатионовой кислотой, можно записать формулу мицеллы следующим образом:

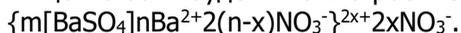


Реакции двойного обмена. Реакции двойного обмена позволяют получать многие золи труднорастворимых соединений. Например, при смешивании разбавленных растворов нитрата бария и сульфата калия при условии избытка одного из реагентов сульфат бария не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор.

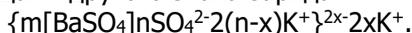
Реакция между нитратом бария и сульфатом калия протекает по схеме:



При проведении реакции в присутствии избытка нитрата бария мицелла золя будет иметь строение:



Избыток сульфата калия приводит к образованию золя с частицами другого знака заряда:



Опыт 1. Получение золя гидроксида железа методом гидролиза

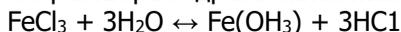
Цель опыта. Получение коллоидных растворов методом конденсации. Получение золя гидрата железа посредством гидролиза.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

1. Колба плоскодонная на 250 мл.
2. Электрическая плитка.
3. Концентрированный раствор FeCl_3

УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

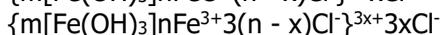
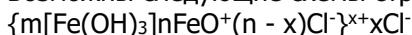
Нагреваем в колбе 150 мл дистиллированной воды до кипения. По каплям в горячую воду добавим концентрированное хлорное железо до получения темно-желтого или красного прозрачного раствора гидрата окиси железа:



Степень гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения.

Частицы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ имеют положительный заряд вследствие адсорбции ионов FeO^+ , образующихся при диссоциации ферроксилхлорида FeOCl .

Возможны следующие схемы строения мицелл золя:



Некоторые авторы считают, что положительный заряд частиц обусловлен адсорбцией иона $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Золи сохраняют для следующей работы.

Опыт 2. Коагуляция золя гидроксида железа

Цель опыта. Исследование коагуляции золя гидроксида железа в присутствии электролита. Определение порога коагуляции.

Согласно первому правилу коагуляции, коагуляцию золя вызывает тот или иной электролит, заряд которого противоположен по знаку заряда гранулы золя. Коагуляцию положительно заряженных ионов золя будут вызывать анионы электролита, а коагуляцию отрицательно заряженного золя катионы. Согласно второму правилу (правилу валентности) коагулирующее действие двухвалентных ионов в 50-70 раз выше, а трехвалентных в 500-700 раз выше коагулирующего действия одновалентных ионов. Чтобы началась коагуляция, необходимо довести концентрацию электролита в золе до порога коагуляции. Порог коагуляции – минимальная концентрация электролита в золе, при которой начинается его быстрое коагулирование.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

1. Бюретка на 25 мл.
2. 0,1 н раствор Na_2SO_4 .

УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Влить в 3 пробирки по 3 мл гидроксида железа. Налить в бюретку 0,1 н раствор Na_2SO_4 и, медленно приливая этот раствор в пробирку с золей (хорошо перемешивая), внимательно следить за началом коагуляции. Признаком начала коагуляции является помутнение золя по всему объему, свидетельствующее об образовании в золе (в результате объединения частиц дисперсной фазы) микродисперсных частиц. Записав объем израсходованного раствора Na_2SO_4 вычислить для него порог коагуляции по уравнению:

$$C_{II} = \frac{V_Э \cdot C_Э}{V_З + V_Э},$$

где C_{II} – порог коагуляции, $C_Э$ – начальная концентрация электролита.

Опыт 3. Пептизация осадка

Цель опыта. Исследование процесса пептизации осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии электролитов.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

1. Колба на 250 мл.
2. 2% раствор FeCl_3 .
3. Раствор аммиака.
4. 0,1 н раствора HCl .
5. Насыщенный раствор FeCl_3 .

УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Возьмем 10 мл 2% раствора FeCl_3 и прибавим раствор аммиака по каплям до выпадения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок промывают декантацией дистиллированной водой, для чего осадок взбалтывают с большим количеством воды и после отстаивания прозрачная жидкость над осадком осторожно сливается. Промытый осадок взболтать и разлить в три пробирки в равных количествах. В одну из пробирки прибавим в качестве пептизатора 1 мл 0,1 н раствора HCl , в другую насыщенный раствор FeCl_3 , а третью оставим для сравнения. Осадок с пептизатором взбалтывают и подогревают до 30 - 40°C. При наступлении пептизации получается красно-коричневый золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Опыт 4. Получение золя йодистого серебра

Цель опыта. Получение разно заряженных зольей йодида серебра и построение формул их мицелл.

Если прилить разбавленный раствор AgNO_3 к разбавленному KI и, при этом последнего взять с недостатком, то мельчайшие кристаллы AgI , образованные в растворе, будут окружены ионами Ag^+ и NO_3^- . На этих ионах только ионы Ag^+ могут адсорбироваться на поверхности кристалликов AgI и производить как бы дальнейшую его надстройку, в то время как ионы NO_3^- этим свойством не обладают. Способность достраивать кристаллическую решетку AgI кроме Ag^+ и I^- обладают также некоторые изоморфные ионы, например: Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- .

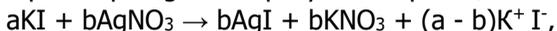
ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

1. Колба на 250 мл.
2. 0,005 н раствор KI .
3. 0,005 н раствор AgNO_3 .

УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Получение отрицательного золя йодистого серебра.

Возьмем в колбу из бюретки 10 мл 0,005 н. раствора KI и затем медленно при взбалтывании, добавим из бюретки 7,5 мл 0,005 н раствора AgNO_3 . В результате реакции

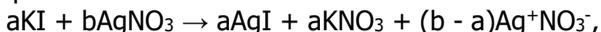


мы получим AgI в качестве дисперсной фазы. Частицы золя AgI будут иметь

отрицательный заряд благодаря избирательной адсорбции ионов иода, имеющегося в растворе в избытке.

Получение положительного золя йодистого серебра.

Возьмем в колбу 7,5 мл раствора 0,005 н AgNO_3 и медленно добавим 5 мл 0,001 н раствора KI . Частицы золя AgI , полученного в этом случае будут иметь положительный заряд вследствие избирательной адсорбции ионов серебра, имеющихся в избытке раствора:



Получение низкодисперсного осадка йодистого серебра.

Колбу с отрицательным золем йодистого серебра будем осторожно приливать к колбе с положительным золем. При полном сливании обоих зольей наблюдается выпадение грубого его осадка. Такое же образование осадка будет и тогда, когда мы прибавляем избыток одного реагента уже после достижения нейтрального пункта при сли-

твора.

Опыт 5. Получение золя диоксида марганца

Цель опыта. Получение золя диоксида марганца и построение формулы его мицелл.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

1. Колба на 250 мл.
2. 1,5 % раствор KMnO_4 .
3. 1% раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Соль марганца восстанавливают гипосульфитом. Для этого 5 мл 1,5 % раствора KMnO_4 разбавляют водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5-2 мл 1% раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

Опыт 6. Получение золя берлинской лазури

Цель опыта. Получение золя берлинской лазури и построение формулы его мицелл.

ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

1. Колба на 250 мл.
2. 20% раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
3. Насыщенный раствор FeCl_3 .

УКАЗАНИЯ ПО ПОРЯДКУ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

0,5 мл 20% раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании каплю насыщенного раствора FeCl_3 . Образуется прозрачный синего цвета золь берлинской лазури. От 2 капель раствора FeCl_3 золь еще более синее.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Отчет о выполнении данного опыта должен быть представлен к защите в виде отдельного документа и содержать: цель работы, краткое теоретическое обоснование, ход выполнения работы, соответствующие химические уравнения, химические формулы мицелл и схемы мицелл для каждого случая, выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Характеристика коллоидных растворов
2. Мицелла. Строение мицелл.
3. Какие методы получения коллоидных систем вы знаете?

4. В чем заключаются принципы построения формулы мицелл?

5. Что такое коагуляция?

6. Что такое пептизация осадка?

7. Что такое седиментация? Коалесценция?

8. Что такое порог коагуляции?

9. Кинетика коагуляции, эффективные столкновения

10. Что такое порог быстрой коагуляции?

11. Что такое двойной электрический слой? Показать схему ДЭС.

12. Как можно получить отрицательный золь сульфата бария?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский, А.Г. Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / А.Г Морачевский - СПб.: Лань, 2015.
2. Макаров, А.Г., Сагида, М.О. Теоретические и практические основы физической химии: учебное пособие // Оренбург: Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2015
3. Брянский, Б.Я. Коллоидная химия: учебное пособие / Саратов: Вузовское образование, 2017.
4. Григорьева, Л.С., Трифонова, О.Н. Физическая химия: учебное пособие /Москва: Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2014
5. Андреев, Л.А., Бокштейн, Б.С. Физическая химия: практикум / Москва: Издательский Дом МИСиС, 2016