

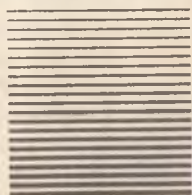
ПРАКТИКУМ

ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ



ПРАКТИКУМ

ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ



Под редакцией проф.
К. И. ЕВСТРАТОВОЙ

Допущено Главным управлением учебных заведений Министерства здравоохранения СССР в качестве учебного пособия для студентов фармацевтических институтов и фармацевтических факультетов медицинских институтов



Москва «Высшая школа» 1990

ББК 24.5

П69

УДК 541.1+541.18(0.75.8)

Е. В. Бугреева, К. И. Евстратова, Н. А. Купина, С. Л. Майофис,
Е. Е. Малахова, В. К. Сташуленок

Рецензенты

Кафедра физической и коллоидной химии Пягигорского фармацевтического института (зав. каф. доц., канд. хим. наук Е. И. Распопов) и проф. докт. хим. наук И. В. Кудряшов (Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева)

П69 **Практикум по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие для фармацевтических вузов и факультетов.** Е. В. Бугреева, К. И. Евстратова, Н. А. Купина и др.; Под ред. К. И. Евстратовой. — М.: Высш. шк., 1990. — 255 с.: ил.

ISBN 5-06-001019-8

Практикум содержит работы по основным разделам физической и коллоидной химии. В каждой работе изложены теоретические основы и порядок проведения определений и расчетов.

Пособие имеет кроме физико-химической и аналитическую направленность, учитывающую специфику фармацевтической специальности.

П 1708000000(4309000000)—165 116—90
001(01)—90

ББК 24.5

541

ISBN 5-06-001019-8

© Коллектив авторов, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

В подготовке провизоров физическая и коллоидная химия является теоретической основой для изучения химических и прикладных дисциплин, в частности биохимии, фармацевтической химии, технологии лекарств, физико-химических методов анализа и др.

Лабораторный практикум по физической и коллоидной химии проводится параллельно с изучением теоретического курса и предназначается для более глубокого познания основ предмета, овладения современными методами и навыками экспериментальной работы, а также для приобретения опыта решения задач, выдвигаемых практикой здравоохранения.

Работа студентов в лабораториях физической и коллоидной химии эффективна для углубления знаний только тогда, когда она выполняется с теоретическим осмыслением проводимого эксперимента. В данной книге описаниям конкретных работ предшествуют краткие пояснения. Освоение теоретического курса предполагается по учебнику К. И. Евстратовой, Н. А. Купиной, Е. Е. Малаховой «Физическая и коллоидная химия» (М., Высшая школа, 1990). В каждой лабораторной работе приведены ссылки на параграфы данного учебника, соответствующие данному разделу.

Практикум написан преподавателями кафедры физической и коллоидной химии Ленинградского химико-фармацевтического института докт. хим. наук, проф. К. И. Евстратовой (предисловие, главы I, X, XI, XIV и XV), канд. хим. наук, доцентами Н. А. Купиной (главы IV—VIII и XIII), Е. Е. Малаховой (главы XVIII, XX, XXI, XXV—XXIX), С. Л. Майофисом (главы IX и XXIV), Е. В. Бугреевой (главы III, XII, XVI и XVII), В. К. Сташуленком (главы II, XIX, XXII и XXIII). Общее редактирование осуществлено проф. К. И. Евстратовой.

Содержание «Практикума» соответствует учебной программе и квалификационной характеристике провизора по специальности 1905 «Фармация». Авторы благодарны рецензентам проф. И. В. Кудряшовой и доц. Е. И. Распопову за ценные замечания, способствовавшие улучшению «Практикума».

Авторы

Погрешности измерений. Измерения с помощью приборов и различные аналитические операции неизбежно сопровождаются погрешностями. Источники погрешностей многочисленны и разнообразны. Различают погрешности систематические и случайные.

Систематические погрешности обусловлены постоянно действующими факторами и не изменяются по величине и знаку при повторных опытах. Они возникают при измерениях на неправильно установленных приборах, при использовании неточно откалиброванной посуды, при титровании раствором с неправильно установленным титром и др. Систематические погрешности трудно заметить, так как при параллельных измерениях получаются совпадающие результаты. Убедиться в отсутствии систематических погрешностей можно только путем проведения измерений другим методом. Если обнаружены систематические погрешности, то вводят соответствующие поправки. Систематические погрешности характеризуют правильность метода (разность между средним результатом измерений и истинным значением).

Случайные погрешности обусловлены причинами случайного характера: изменением температуры, давления, влажности воздуха. Они легко выявляются при параллельных измерениях, но трудно оцениваются, так как изменяются от опыта к опыту по величине и знаку. Случайные погрешности характеризуют точность метода (воспроизводимость полученных результатов).

В большинстве случаев имеют место небольшие случайные погрешности, поэтому результаты параллельных измерений достаточно близки между собой.

Большие случайные погрешности называют *промахами*. Они возникают при невнимательности экспериментатора, при неправильной подготовке опытов, из-за ошибок в вычислениях. Промахи случаются редко, поэтому соответствующие результаты отбрасывают.

Случайные погрешности по способу выражения делят на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность представляет собой разность между истинным значением величины μ и найденным значением X , поэтому она имеет размерность измеряемых величин:

$$\Delta X_{\text{абс}} = \mu - X. \quad (1.1)$$

Отношение абсолютной погрешности $X_{\text{абс}}$ к полученному значению X называют *относительной* погрешностью. Ее обычно выражают в процентах:

$$E = \frac{\Delta X_{\text{абс}}}{X} \cdot 100\%. \quad (1.2)$$

Относительная погрешность дает представление о качестве измерения.

Экспериментатора всегда интересует истинная величина μ . Однако определение ее невозможно, так как в уравнении (1.1) неизвестна величина $\Delta X_{\text{абс}}$. По этой причине с помощью статистической теории погрешностей находят наиболее вероятное значение определяемой величины и указывают возможные отклонения от него.

Измерения могут быть прямые и косвенные.

Ошибки прямых измерений. Оценку точности и правильности физико-химических измерений производят с помощью следующих характеристик.

1. *Среднее арифметическое значение случайной величины \bar{X} .* Пусть X_1, X_2, \dots, X_n обозначают n результатов измерений величины, истинное значение которой μ . Предполагается, что все измерения проведены одним методом и с одинаковой тщательностью. Такие измерения называют равноточными.

Согласно статистической теории погрешностей при условии выполнения нормального закона (закона распределения Гаусса) среднее арифметическое из результатов измерений является наиболее вероятным значением измеряемой величины ($\bar{X} \simeq \mu$):

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i. \quad (1.3)$$

2. *Единичное отклонение ε_i* — отклонение отдельного измерения от среднего арифметического:

$$\varepsilon_i = X_i - \bar{X}. \quad (1.4)$$

Алгебраическая сумма единичных отклонений равна нулю (см. табл. 1.1):

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = 0.$$

3. *Приближенное значение дисперсии σ^2 , обозначаемое S^2 ,* — это рассеяние случайной величины относительно среднего значения.

Для n найденных значений случайной величины:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}. \quad (1.5)$$

4. *Приближенное значение средней квадратичной погрешности* S равно корню квадратному из приближенного значения дисперсии:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}. \quad (1.6)$$

5. *Относительная квадратичная погрешность*, выраженная в % (коэффициент вариации), — отношение приближенного значения средней квадратичной погрешности к среднему арифметическому, умноженное на 100%:

$$W = \frac{S}{\bar{X}} 100\%. \quad (1.7)$$

6. *Приближенное значение средней квадратичной погрешности среднего арифметического*

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n - 1)}}. \quad (1.8)$$

7. *Абсолютная погрешность* $\Delta \bar{X}$ *среднего арифметического*, вычисленная по результатам n независимых (параллельных) определений с использованием коэффициента Стьюдента в предположении, что распределение случайной величины нормальное:

$$\varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (1.9)$$

где α — доверительная вероятность или надежность; f — число степеней свободы ($f = n - 1$); $t_{\alpha, f}$ — коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента), который зависит от n и α .

Коэффициент t_{α} с надежностью α показывает, во сколько раз разность между истинным и средним результатами больше стандартного отклонения среднего результата.

8. *Относительная погрешность*

$$E = \frac{\varepsilon_{\alpha}}{\bar{X}} 100\%. \quad (1.10)$$

9. *Доверительный интервал*. Согласно формуле (1.9), интервальные значения измеряемой величины при выбранном коэффициенте

надежности t_{α} определяются выражением

$$\bar{X} - t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{X} + t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (1.11)$$

из которого следует, что величина доверительного интервала зависит от размера выборки. С уменьшением числа измерений n увеличивается доверительный интервал.

10. Обнаружение промахов. Если $X_i - \bar{X} > 2S$, то результат X_i считают ошибочным (промахом) и при расчете $S\bar{X}$ его отбрасывают.

Пример. При потенциометрическом определении рН раствора (4,02) были получены следующие значения: 4,05; 4,01; 4,03; 4,02; 4,05. Число определений $n=5$. Требуется определить характеристики точности измерения.

Решение. Результаты расчетов сведены в табл. 1.1. По табл. 1 Приложения для $f=n-1=5-1=4$ и $\alpha=0,95$ находят $t_{0,95; 4}=2,776$. Согласно формуле (1.9) $e_{0,95}=2,22 \cdot 10^{-2}$, а $\bar{X} \pm e_{0,95}=4,03 \pm 0,02$. Можно считать, что в 95 случаях из 100 средний результат не выходит за указанные границы. Метод не содержит систематической погрешности, так как истинное значение рН 4,02 и \bar{X} не выходят за пределы установленного интервала. Промахов не имеется, так как

$$X_i - \bar{X} < 2 \cdot S < 3,56 \cdot 10^{-2}. \text{ Относительная погрешность } \frac{e_{0,95} \cdot 100\%}{\bar{X}} = \pm 0,55\%$$

Таблица 1.1. Приближенные значения основных характеристик точности измерения рН

№ определения	X	$(X_i - \bar{X})^2 \cdot 10^2$	$(X_i - \bar{X})^2 \cdot 10^4$
1	4,05	1,8	3,24
2	4,01	-2,2	4,84
3	4,03	-0,2	0,04
4	4,02	-1,2	3,24
5	4,05	1,8	1,44

Сумма: $n=5$	20,16	0	$12,8 \cdot 10^4$
$\bar{X}=4,032$;	$S^2 \cdot 10^4=3,2$;	$S \cdot 10^2=1,78$;	$S_{\bar{X}} \cdot 10^2=0,8$.

Погрешности косвенных измерений. Косвенным называют такое измерение, при котором вначале проводят прямые измерения некоторых величин (X_1, X_2, \dots), а затем по формулам, связывающим эти величины с измеряемой величиной y , вычисляют ее значение. Наиболее часто вычисление результатов косвенных измерений и их ошибок производят по уравнениям:

Расчетная формула

Формула для расчета ошибки косвенного определения

$$y = X_1 + X_2 \quad \sigma_y^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2 \quad (1.12)$$

$$y = X_1 - X_2$$

$$y = X_1 X_2$$

$$y = X_1 / X_2$$

$$\left(\frac{\sigma_y}{y}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{X_1}}{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{X_2}}{X_2}\right)^2. \quad (1.13)$$

Формулы (1.12) и (1.13) показывают, что ошибка анализа, подсчитываемая из приближенного значения дисперсии σ_y^2 , определяется суммой соответствующих дисперсий; при суммах или разностях измеряемых величин складываются дисперсии абсолютных ошибок (1.12), при произведениях или частных измеряемых величин складываются дисперсии относительных ошибок (1.13).

Пример. Вычислить относительную погрешность определения теплоемкости калориметрической системы (C_k), рассчитываемой по формуле

$$C_k = \frac{IVt}{\Delta T},$$

по опытным данным: сила тока $I=1,12$ А; напряжение $V=6,15$ В; время $t=200,5$ с; найденное изменение температуры системы $\Delta T=0,800^\circ$. Цена деления амперметра $0,02$ А, вольтметра $0,05$ В, термометра Бекмана $0,01^\circ$, секундомера $0,2$ с.

Решение. Согласно опытным данным $C_k = \frac{1,12 \cdot 6,15 \cdot 200,5}{0,800} = 1726$ Дж/К.

Погрешности измерения величин на приборах часто принимают равными половине цены деления шкалы. Если какая-либо величина представляет собой разность двух измерений, например ΔT , то погрешность определения $\Delta T'$ удваивают. Допустим, что $\Delta I = \pm 0,01$ А; $\Delta V = \pm 0,025$ В; $\Delta t = \pm 0,1$ с; $\Delta T' = \pm 0,005^\circ$. Согласно формуле (1.13)

$$E = \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta T'}{\Delta T}\right)^2} \cdot 100 = \frac{\Delta C_k \cdot 100}{C_k} \%$$

$$E = \sqrt{\left(\frac{0,01}{1,12}\right)^2 + \left(\frac{0,025}{6,15}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{200,5}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 0,005}{0,800}\right)^2} \cdot 100 = 1,7\%.$$

Абсолютная ошибка: $1726 \cdot 1,7/100 = 29,3$ Дж/К.

Теплоемкость калориметрической системы $C_k \approx 1726 \pm 29$ Дж/К.

Запись результатов измерений. Цифра окончательного результата должна заканчиваться разрядом единиц, которым начинается погрешность. При выполнении работы экспериментатор должен оценить точность отсчета на приборах и в записи результатов не давать лишних цифр. Например, при пользовании термометром со шкалой, разделенной на $0,01^\circ$, в лучшем случае можно сделать отсчет с точностью $0,002^\circ$. Поэтому неверно выглядела бы запись « $4,3724^\circ$ ».

Чтобы конечный результат отвечал заданной точности, необходимо все величины в расчетной формуле определять с точностью на порядок большей.

Обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Если измеряемая величина X_i связана с искомой величиной y_i прямолинейной зависимостью

$$y_i = a + bX_i, \quad (1.14)$$

то коэффициенты a и b уравнения (1.14) рассчитывают по методу наименьших квадратов. Этот метод дает такие значения a и b , ко-

которые обеспечивают минимальные отклонения вычисленных значений y_i по измеренной величине X_i :

$$b = \frac{n \sum_{l=1}^n X_l y_l - \sum_{l=1}^n X_l \sum_{l=1}^n y_l}{n \sum_{l=1}^n X_l^2 - \left(\sum_{l=1}^n X_l \right)^2}; \quad (1.15)$$

$$a = \frac{\sum_{l=1}^n y_l - b \sum_{l=1}^n X_l}{n}. \quad (1.16)$$

После нахождения a и b рассчитывают приближенное значение дисперсии S_y^2 , характеризующее рассеяние экспериментальных точек относительно прямой

$$S_y^2 = \frac{\sum_{l=1}^n (y_l - Y_l)^2}{n - 2}, \quad (1.17)$$

где y_i — результат прямого измерения; Y_i — результат расчета по уравнению (1.14).

Далее проводят обнаружение промахов, как описано в п. 10. Исклучив промахи, расчет повторяют, находят уточненные значения a , b и S_y^2 .

Приближенное значение средних квадратичных погрешностей определения a и b находят по уравнениям:

$$S_a = S_y \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^n X_l^2}{n \sum_{l=1}^n X_l^2 - \left(\sum_{l=1}^n X_l \right)^2}}; \quad (1.18)$$

$$S_b = S_y \sqrt{\frac{n}{n \sum_{l=1}^n X_l^2 - \left(\sum_{l=1}^n X_l \right)^2}}, \quad (1.19)$$

а абсолютные погрешности — по уравнению (1.9).

Степень близости экспериментальных данных к линейной зависимости $y_i = a + bX_i$ оценивают по величине коэффициента корреляции:

$$r = \frac{n \sum_{l=1}^n (X_l y_l) - \sum_{l=1}^n X_l \sum_{l=1}^n y_l}{\sqrt{\left[n \sum_{l=1}^n X_l^2 - \left(\sum_{l=1}^n X_l \right)^2 \right] \left[n \sum_{l=1}^n y_l^2 - \left(\sum_{l=1}^n y_l \right)^2 \right]}}. \quad (1.20)$$

Чем ближе величина r к единице, тем вероятнее связь y_i и X_i в виде линейного уравнения.

Расчеты по методу наименьших квадратов целесообразно проводить на ЭВМ типа БЗ-34, МК-56 по специально разработанной программе.

Пример. Требуется обработать экспериментальные данные, полученные при определении лекарственного вещества (антипирина), по изменению электрической проводимости Δx при взаимодействии с раствором кремневольфрамовой кислоты (см. работу 19), если масса найденного вещества $m(y)$ связана с $\Delta x(x)$ уравнением

$$m = a + b\Delta x \quad (y = a + bx). \quad (1.21)$$

Расчетные данные сведены в табл. 1.2.

Решение. Согласно (1.15), (1.16), (1.17)

$$b = \frac{11 \cdot 5,81095 \cdot 10^{-4} - 1,085 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5717}{11 \cdot 1,10293 \cdot 10^{-5} - (1,085 \cdot 10^{-2})^2} = 52,53;$$

$$a = \frac{0,5717 - 52,53 \cdot 1,085 \cdot 10^{-2}}{11} = 1,6 \cdot 10^{-4};$$

$$S_y = \sqrt{\frac{2,2 \cdot 10^{-6}}{9}} = 4,94 \cdot 10^{-4}.$$

Результат 8 табл. 1.2 отбраковывают, так как $y_i - Y_i > 2S_y$ ($0,10 > 2 \cdot 4,94 \times 10^{-4}$).

Далее при $n=0$ повторяют все расчеты. Уточненные значения: $b=53,0$; $a=2,0 \cdot 10^{-4}$; $S_y=3,6 \cdot 10^{-4}$.

Находят величины y_i^2 .

С этими данными, согласно (1.18), (1.19) и (1.20), $S_a=6,4 \cdot 10^{-4}$; $S_b=0,65$; $r=0,998$. Отсюда $e_a=t_{0,95; 9} S_a=2,3 \cdot 6,4 \cdot 10^{-4}=1,47 \cdot 10^{-3}$; $e_b=t_{0,95; 9} S_b=2,3 \times 0,65=1,5$, следовательно, $a=(6,4 \pm 14,7) \cdot 10^{-4}$ и $b=53,0 \pm 1,15$.

Уравнение для расчета массы найденного антипирина по изменению электрической проводимости $m=6,4 \cdot 10^{-4}+53\Delta x$ передает зависимость m от Δx достаточно точно. Коэффициент корреляции $r=0,998$ близок к единице, что свидетельствует о наличии линейной зависимости $m=f(\Delta x)$. Относительная погрешность, рассчитанная по формуле $E = \frac{(y_i - Y_i) \cdot 100}{y_i} \%$, не превышает 1,2%

(см. последнюю справа графу табл. 1.2).

Общие требования к оформлению отчетов. Отчет оформляют на двойном (развернутом) листе бумаги. На титульной стороне листа помещают заглавие: «Отчет по лабораторной работе № (название работы).»

Далее указывают фамилию и инициалы, номер группы, дату выполнения работы, вариант задания.

В отчете указывают цель работы, дают перечень приборов, реактивов и посуды, применяемых при проведении эксперимента; составляют схемы используемых приборов и установок; приводят условия выполнения работы согласно варианту задания; описывают результаты исследования и их обработки. Уравнения для расчета определяемых величин приводят в общем виде и с подставленными данными. Отчет заканчивают выводами.

Таблица 1.2. Обработка данных прямого кондуктометрического определения антипина по методу наименьших квадратов

№ п/п	Первый расчет							Уточненные данные			
	$y_1 \cdot 10^2$	$x_1 \cdot 10^3$	$x_1^2 \cdot 10^{10}$	$x_1 y_1 \cdot 10^7$	Расчетное значение $y_1 \cdot 10^2$	$(y_1 - Y_1) \cdot 10^2$	$(y_1 - Y_1)^2 \cdot 10^2$	№ п/п	$y_1^2 \cdot 10^4$	$(y_1 - Y_1) \times 10^2$	E, %
1	3,63	69	4761	250,47	3,64	-0,01	0,1	1	13,1769	-0,01	0,3
2	4,12	79	6241	325,48	4,15	-0,05	2,5	2	16,9744	-0,05	1,2
3	4,35	82	6724	356,70	4,33	+0,02	0,4	3	18,9225	+0,02	0,5
4	4,72	89	7921	420,08	4,70	+0,02	0,4	4	22,2784	+0,02	0,4
5	4,95	93	8649	460,35	4,91	+0,04	1,6	5	24,5025	+0,04	0,8
6	5,15	98	9604	504,70	5,17	-0,02	0,4	6	26,5225	-0,02	0,4
7	5,52	104	10816	574,08	5,48	+0,04	1,6	7	30,4704	+0,03	0,5
8	5,80	112	12544	649,60	5,90	-0,10	10	отбрасован			
9	5,96	114	12996	679,44	6,01	-0,05	2,5	8	35,5246	-0,06	1,0
10	6,31	119	14161	750,89	6,27	+0,04	1,6	9	39,8161	+0,02	0,3
11	6,66	126	15876	839,16	6,63	+0,03	0,9	10	44,3556	0	0
11	57,12	$1,85 \cdot 10^3$	$1,10293 \times 10^5$	$5,81095 \times 10^3$				10	272,540		



Первый закон термодинамики Термохимия

ГЛАВА 2

Калориметрия

Калориметрия представляет собой экспериментальную основу термохимии, а теоретическим фундаментом термохимии является закон Гесса.

Термохимия изучает теплоты испарения, плавления и полиморфных превращений; теплоемкости индивидуальных веществ; тепловые эффекты химических реакций, а также теплоты образования и разбавления растворов. Закон Гесса позволяет рассчитать для химических процессов тепловые эффекты, которые не могут быть измерены экспериментально, например теплоты образования кристаллогидратов солей. Расчетный способ определения тепловых эффектов имеет большое значение для исследования объектов фармации, часто представляющих собой сложные вещества и системы.

Работа 1. Определение теплоты образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Задачи работы: экспериментально определить теплоемкость калориметрической системы, интегральные теплоты растворения кристаллогидрата и безводного сульфата меди; рассчитать на основе закона Гесса теплоту образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Теоретическое пояснение. Прямое экспериментальное определение теплоты образования $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ затруднено, поэтому ее определяют косвенно, используя закон Гесса: *тепловые эффекты Q_V и Q_P не зависят от пути процесса и однозначно определяются конечным и начальным состояниями системы.*

Тепловые эффекты Q_V и Q_P соответствуют изменениям внутренней энергии и энтальпии системы, которые обозначают символами ΔU и ΔH .

При изохорном процессе

$$\Delta U = Q_V, \quad (2.1)$$

т. е. вся поглощаемая системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии. Следовательно, измерив в закрытой калориметрической «бомбе» количество теплоты, выделяемой в процессе

при $V = \text{const}$, можно рассчитать убыль или приращение внутренней энергии, являющейся функцией состояния системы.

При изобарном процессе

$$\Delta H = Q_p. \quad (2.2)$$

Вся поглощаемая системой теплота в изобарном процессе идет на увеличение энтальпии системы. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы и ее изменение не зависит от пути процесса.

Тепловой эффект химической реакции — это максимальное количество теплоты, которая выделяется или поглощается в необратимом процессе при условиях равенства температуры продуктов реакции и исходных веществ и протекания реакции при $V = \text{const}$ или $p = \text{const}$ при отсутствии других видов работы, кроме работы расширения.

Для экзотермических процессов $\Delta U, \Delta H < 0$. В случае эндотермического процесса теплота поглощается и $\Delta U, \Delta H > 0$. Часто тепловой эффект реакции относят к 1 моль какого-либо продукта.

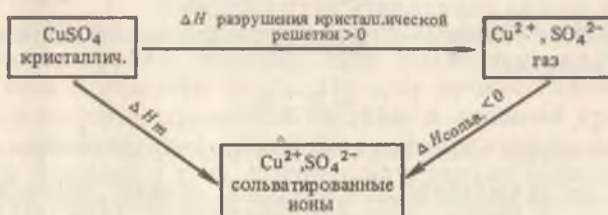
Энтальпией растворения или интегральной теплотой растворения называют изменение энтальпии системы при растворении 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя.

Интегральная теплота растворения 1 моль вещества зависит от концентрации получившегося раствора. Значения интегральных теплот растворения приводятся в справочниках. Их обозначают ΔH_m . Эта величина может иметь как положительный, так и отрицательный знак.

В общем случае процесс растворения можно представить в виде двух основных стадий:

1) разрушение кристаллической решетки с образованием газообразных ионов. При этом теплота поглощается;

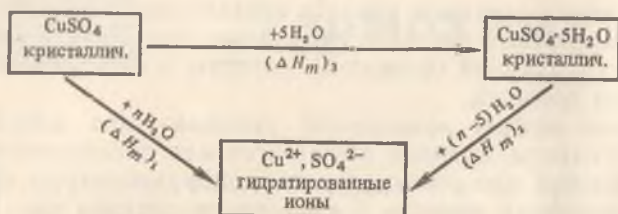
2) сольватация (гидратация) газообразных ионов в растворителе (воде). При этом теплота выделяется:



Знак ΔH_m определяется соотношением теплот разрушения кристаллической решетки и сольватации (гидратации). Теплота растворения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и концентрации полученного раствора.

Теплотой гидратообразования называют теплоту, выделяемую при присоединении к 1 моль кристаллической безводной соли соот-

ветствующего количества кристаллизационной воды. Теплоту гидратообразования $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ рассчитывают по измеренным интегральным теплотам растворения водной и безводной соли при образовании раствора одинакового состава:



Обозначив через $(\Delta H_m)_3$, $(\Delta H_m)_1$ и $(\Delta H_m)_2$ соответственно тепловые эффекты гидратообразования $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворения безводной CuSO_4 и водной $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ соли, а также используя закон Гесса, можно записать:

$$(\Delta H_m)_1 = (\Delta H_m)_2 + (\Delta H_m)_3,$$

откуда

$$(\Delta H_m)_3 = (\Delta H_m)_1 - (\Delta H_m)_2. \quad (2.3)$$

Тепловые эффекты $(\Delta H_m)_1$ и $(\Delta H_m)_2$ можно рассчитать, если измерить тепловые эффекты Δh_i растворения определенных навесок кристаллогидрата и безводной соли. Для этого необходимо определить с помощью калориметра изменение температуры ΔT_i при растворении определенной, точно известной навески исследуемой соли. Тогда

$$\Delta h_i = C_k \Delta T_i, \quad (2.4)$$

где C_k — теплоемкость калориметрической системы. Теплоемкость калориметрической системы равна количеству теплоты, необходимой для изменения температуры калориметрической системы на 1 градус. Ее можно определить двумя путями.

Приближенно теплоемкость калориметрической системы рассчитывают по формуле

$$C_k = \sum C_{p_i} m_i, \quad (2.5)$$

где C_{p_i} — удельная теплоемкость материала, из которого изготовлены части калориметрической системы: стакан, мешалка, термометр Бекмана, а также растворитель и т. д. (см. Приложение, табл. 2); m_i — масса соответствующей части системы, г. Масса определяется взвешиванием на технических весах с погрешностью не более $\pm 0,1$ г.

Более надежно и точно C_k определяют экспериментально путем сообщения калориметрической системе точно известного количества теплоты Q . Для ввода в калориметрическую систему строго

определенного количества теплоты служит электроцепь нагревателя (рис. 2.1). Нагреватель состоит из тепловыделяющего элемента 5, помещенного в корпусе 4, заполненном трансформаторным маслом; включается нагреватель в электроцепь, составленную из стабилизированного источника питания 1, амперметра 2 и вольтметра 3.

Количество введенной теплоты пропорционально времени пропускания тока $Q = Vit$, тогда

$$C_k = \frac{Vit}{\Delta T}, \quad (2.6)$$

где V — напряжение в цепи нагревателя, В; I — сила тока в цепи нагревателя, А; t — время работы нагревателя, с; ΔT — изменение температуры калориметрической системы, К

Обычно изменение температуры калориметрической системы определяют графическим методом. При графическом определении ΔT на миллиметровой бумаге на оси абсцисс откладывают время в масштабе 1 мин = 0,5 см, на оси ординат — температуру, выбор масштаба которой зависит от величины ΔT . При $\Delta T < 1$ град 1 град = 10 см, а при $\Delta T > 1$ град, 1 град = 5 см. После того как на график нанесены все точки изменения температуры, получается кривая, подобная представленной на рис. 2.2. Кривая должна иметь три участка: участок 1—2 называется начальным периодом, 2—3 — главным, 3—4 — заключительным.

Температурный ход в начальном и заключительном периодах характеризует процесс выравнивания температур калориметрической системы и внешней среды. На этот процесс влияет разность температур калориметрической системы и внешней среды, работа мешалки, немгновенное изменение температуры всей системы вследствие реакции и т. д., поэтому измеренная разность температур требует введения поправки на теплообмен, которую находят графическим методом. С этой целью через точки начального и заключительного периодов проводят прямые линии (рис. 2.2), продолжая их на область главного периода. Соединяют прямой последнюю по времени точку 2, лежащую на линии начального периода, с первой по времени точкой 3, лежащей на линии заключительного периода; отрезок 2—3 делят пополам. Через середину отрезка проводят прямую, параллельную оси ординат, до пересече-

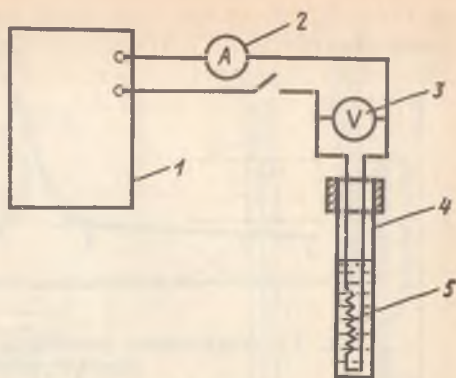


Рис. 2.1. Схема электропитания нагревателя:

1 — стабилизированный источник питания; 2 — амперметр; 3 — вольтметр; 4 — корпус, заполненный трансформаторным маслом; 5 — тепловыделяющий элемент нагревателя

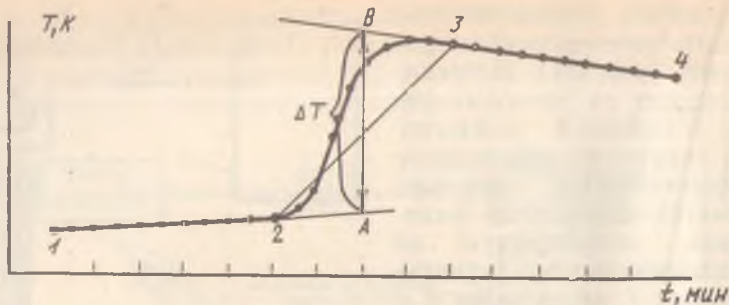


Рис. 2.2. Зависимость изменения температуры от времени в калориметрическом опыте:

$A-B$ — истинное изменение температуры (ΔT), вызванное процессом с поправкой на теплообмен

чения ее с линиями, полученными экстраполяцией участков начального и заключительного периодов. Найденный отрезок AB и будет искомым значением ΔT .

Точно так же находят изменения температуры при растворении в калориметре безводной соли (ΔT_1) и кристаллогидрата (ΔT_2).

Количество теплоты, выделившееся или поглотившееся при растворении определенной массы безводной соли и кристаллогидрата, рассчитывают по формулам:

$$\Delta h_1 = C_k \Delta T_1, \quad (2.7)$$

$$\Delta h_2 = C_k \Delta T_2, \quad (2.8)$$

а молярные теплоты — по уравнениям:

$$(\Delta H_m)_1 = \Delta h_1 / m_1 \cdot M_1, \quad (2.9)$$

$$(\Delta H_m)_2 = \Delta h_2 / m_2 \cdot M_2, \quad (2.10)$$

где m_1 и m_2 — массы безводной соли и кристаллогидрата, г; M_1 и M_2 — молярные массы солей, г/моль.

При расчете $(\Delta H_m)_3$ по формуле (2.3) учитывают знаки тепловых эффектов [$(\Delta H_m)_1 < 0$, $(\Delta H_m)_2 > 0$].

Устройство калориметра изотермического типа показано на рис. 2.3. Он состоит из калориметрической камеры 10, заполненной рабочей жидкостью (водой), мешалки 1, термометра 9, нагревателя 2 и приспособления для ввода исследуемого вещества в рабочую жидкость 4. Обычно для ввода вещества используют тонкостенную стеклянную ампулу. Совокупность перечисленных деталей, между которыми в ходе калориметрического опыта перераспределяется теплота, называется калориметрической системой. Для уменьшения влияния внешней среды на температурный ход калориметрического опыта калориметрическую камеру помещают в корпус с двойными стенками 8; пространство между стенками заполняется водой. Вода обладает большой теплоемкостью и потому ее температура оста-

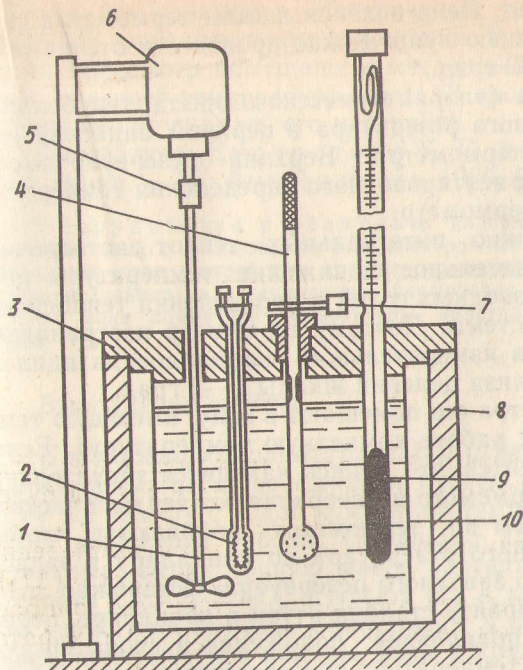


Рис. 2.3. Калориметрическая установка:

1 — мешалка; 2 — нагреватель; 3 — крышка; 4 — устройство для ввода исследуемого вещества; 5 — резиновая муфта; 6 — электромотор; 7 — стопор; 8 — калориметрический сосуд; 9 — термометр Бекмана; 10 — калориметрическая камера

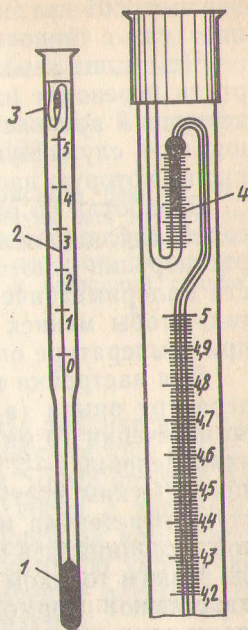


Рис. 2.4. Метастатический термометр Бекмана:

1 — нижний резервуар большого объема для ртути 2 — капилляр и измерительная шкала; 3 — верхний запасной резервуар; 4 — шкала верхнего резервуара для грубой настройки термометра

ется почти постоянной при колебаниях температуры внешней среды. Калориметрическую камеру закрывают теплоизолирующей крышкой 3.

Теплота, выделяемая или поглощаемая в ходе калориметрического опыта, практически вся идет на изменение температуры калориметрической системы. Изменение температуры измеряют с помощью метастатического термометра Бекмана (рис. 2.4). Термометр Бекмана отличается наличием двух резервуаров со ртутью, связанных тонким измерительным капилляром. Нижний, основной резервуар 1 термометра имеет относительно большой объем, поэтому даже незначительное изменение температуры вызывает заметное перемещение мениска ртути по тонкому капилляру 2. Длина капилляра (шкала термометра) рассчитана на измерение разности

температур не более 5 град. Цена деления шкалы термометра составляет 0,01 град. С помощью лупы можно произвести отсчет температуры с точностью 0,002 град.

Чем выше температура калориметрического опыта, тем больше ртути переводят из основного резервуара в верхний, запасной резервуар 3 при настройке термометра. Верхний резервуар имеет шкалу 4, служащую для ориентировочного определения температуры, на которую настроен термометр.

В работах по определению интегральных теплот растворения солей наблюдается незначительное понижение температуры при растворении некоторых безводных солей и определении теплоемкости калориметрической системы. Поэтому термометр настраивают так, чтобы мениск ртути в измерительном капилляре находился при температуре опыта вблизи делений шкалы 1—2 град.

Для настройки термометра его помещают в воду, имеющую температуру опыта (в данной работе комнатную температуру). Если по истечении 10 мин выяснится, что мениск находится значительно ниже делений 1—2 град, термометр переворачивают верхней частью вниз. Легким постукиванием по термометру добиваются, чтобы ртуть перетекала из большого резервуара по капилляру в запасной и соединилась с ртутью запасного резервуара. Осторожно, чтобы резким толчком не разорвать столбик ртути в капилляре, переворачивают термометр в правильное положение и снова погружают его в воду, имеющую температуру предстоящего опыта. Ртуть должна перетекать из верхнего резервуара в нижний, основной, по принципу сообщающихся сосудов. Шкала верхнего резервуара приблизительно показывает, на какую температуру настроен термометр. После того как мениск ртути в верхнем, запасном резервуаре перестанет перемещаться, что наступает обычно через 5—10 мин, легким ударом термометра о руку разрываю столбик ртути в месте соединения капилляра с верхним резервуаром. Незначительно нагревают нижний резервуар, прикасаясь к нему ладонью руки. В результате нагрева в месте соединения капилляра с верхним резервуаром появляется капелька ртути; легким постукиванием термометра о руку стряхивают эту капельку вниз. Снова помещают термометр в воду, имеющую температуру предстоящего опыта, и наблюдают за установкой мениска ртути. При необходимости операции настройки термометра повторяют, а именно, если мениск ртути окажется значительно выше делений 1—2 град, то часть ртути из нижнего резервуара переводят в верхний. Для этого нагревают нижний резервуар ладонью руки, появившуюся в месте соединения верхнего резервуара с капилляром капельку стряхивают вниз и т. д. Если ртуть в капилляре окажется значительно ниже делений 1—2 град, настройку термометра начинают с самого начала.

С термометром Бекмана следует обращаться очень осторожно (стараться не разбить его!). Нельзя оставлять термометр в ходе

работы без присмотра. Настроенный термометр не должен находиться в горизонтальном положении. В нерабочие промежутки времени термометр помещают в массивный (устойчивый) сосуд с водой, имеющей температуру опыта. В процессе работы следят за тем, чтобы не нарушалась его настройка.

Литература: Евстратова К. И. и др. Физическая и коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1990, § 1.1—1.12*.

Оборудование и реактивы: калориметр, термометр Бекмана, технические весы с разновесами или электронные весы, ампулы для навесок исследуемой соли, устройство для непрерывных отсчетов равных промежутков времени (таймер) или секундомер, фарфоровая ступка с пестиком, дистиллированная вода комнатной температуры, кристаллогидрат и безводный сульфат меди.

Выполнение работы

Подготовка калориметрической установки. На технических или электронных весах взвешивают пустую калориметрическую камеру и ту же камеру с водой комнатной температуры, масса которой задана вариантом работы. Помещают камеру в сосуд с двойными стенками. Берут точную массу растертого в порошок кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, всыпают его в ампулу, которую укрепляют на держателе ампулы. Записывают в отчет значения массы сухой калориметрической камеры, воды и кристаллогидрата.

Осторожно вставляют держатель с ампулой снизу в отверстие крышки, закрепляют его стопором 7 (см. рис. 2.3). Закрывают сосуд с двойными стенками крышкой 3, присоединяют мешалку к валу электромотора резиновой муфтой 5. Вставляют в отверстие крышки нагреватель 2 и подсоединяют его к стабилизированному источнику электропитания. Осторожно вставляют в отверстие крышки настроенный термометр Бекмана. Перемещая электромотор по стойке, устанавливают мешалку возможно ближе к дну калориметрической камеры. Проворачивая рукой вал мешалки и осторожно перемещая калориметр относительно электромотора, добиваются, чтобы мешалка свободно, ничего не задевая, вращалась в калориметрической жидкости.

Проведение калориметрического опыта растворения водной соли. Включают электропривод мешалки, таймер и через равные промежутки времени записывают показания термометра Бекмана (по вспышкам лампы таймера). Отсчеты температуры производят до конца опыта. Если по каким-либо причинам один отсчет был пропущен, ставят вместо него прочерк и учтывают его при графическом определении ΔT .

В начальном периоде опыта наблюдается незначительное изменение температуры калориметрической системы вследствие тепло-

* Далее ссылки на эту книгу будут даны одним словом «Учебник».

обмена с внешней средой. Когда температурный ход станет постоянным (температура в течение 10 отсчетов подряд изменяется каждый раз на одинаковое значение), начинают главный период опыта. Не прекращая отсчетов температуры, вынимают из держателя стопор и разбивают ампулу с солью о дно калориметрической камеры. При растворении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит поглощение теплоты и температура системы немного понижается. Через некоторое время (обычно 5—6 мин) процесс растворения заканчивается и наступает заключительный период опыта, характеризующийся постоянным температурным ходом. Необходимо получить в заключительном периоде не менее 10 отсчетов температуры при ее равномерном изменении. Опыт прекращают, полученный раствор соли не выливают, а используют для определения теплоемкости калориметрической системы.

Определение теплоемкости калориметрической системы. Теплоемкость калориметрической системы определяют, пропуская через нагреватель точно измеренное количество электричества. Включают электропривод мешалки, получают отсчеты температуры предварительного периода. Затем включают нагреватель и одновременно секундомер; время включения задано вариантом работы. Следует записать в ходе главного периода показания вольтметра и амперметра. По истечении заданного времени выключают ток нагревателя, однако главный период этим не заканчивается, температура продолжает подниматься вследствие тепловой инерции нагревателя. Получив не менее 10 отсчетов равномерного уменьшения температуры в заключительном периоде, опыт прекращают. Выливают раствор соли и осколки стекла в специальный сборник, промывают калориметрическую систему дистиллированной водой.

Калориметрическое изучение растворения безводной соли аналогично изучению растворения кристаллогидрата. Учитывая гигроскопичность безводной соли, максимально ограничивают время контакта соли с атмосферой.

Обработка экспериментальных данных

1. Данные эксперимента заносят в таблицу. Находят графически ΔT .

Растворение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Определение C_k		Растворение CuSO_4	
Масса соли г		$V = \dots \text{В}; I = \dots \text{А}$		Масса соли г	
Масса воды г		$t = \dots \text{с}$		Масса воды г	
№ отсчета	Показания термометра	№ отсчета	Показания термометра	№ отсчета	Показания термометра
1		1		1	
2		2		2	
3		3		3	
$\Delta T_2 = \dots \text{К}$		$\Delta T = \dots \text{К}$		$\Delta T_1 = \dots \text{К}$	

2. По уравнениям (2.6), (2.7) и (2.8) рассчитывают: $C_k = \dots$ Дж/К; $\Delta h_1 = \dots$ Дж/г; $\Delta h_2 = \dots$ Дж/г.

По уравнениям (2.9), (2.10) и (2.3) находят: $(\Delta H_m)_1 = \dots$ Дж/моль; $(\Delta H_m)_2 = \dots$ Дж/моль; $(\Delta H_m)_3 = \dots$ Дж/моль.

3. Оценивают максимальную относительную ошибку при измерении C_k , как указано в гл. 1.

Составляют выражения для ошибок в виде функциональной зависимости результата определения теплот растворения 1 моль безводной соли и кристаллогидрата:

$$\frac{\Delta(\Delta H_m)_1}{(\Delta H_m)_1} = \frac{\Delta C_k}{C_k} + \frac{2\Delta(\Delta T)}{\Delta T_1} + \frac{\Delta m}{m_1}; \quad \frac{\Delta(\Delta H_m)_2}{(\Delta H_m)_2} = \frac{\Delta C_k}{C_k} + \frac{2\Delta(\Delta T)}{\Delta T_2} + \frac{\Delta m}{m_2}.$$

Находят абсолютную ошибку определения теплот растворения 1 моль безводной соли и кристаллогидрата:

$$\Delta(\Delta H_m)_1 = \frac{(\Delta H_m)_1 \cdot \Delta(\Delta H_m)_1}{(\Delta H_m)_1}; \quad \Delta(\Delta H_m)_2 = \frac{(\Delta H_m)_2 \cdot \Delta(\Delta H_m)_2}{(\Delta H_m)_2}.$$

Определяют максимальную относительную ошибку теплоты гидратообразования:

$$\frac{\Delta(\Delta H_m)_3}{(\Delta H_m)_3} = \frac{\Delta(\Delta H_m)_1 + \Delta(\Delta H_m)_2}{(\Delta H_m)_3}.$$

4. Записывают окончательный результат в форме $(\Delta H_m)_3 \pm \Delta(\Delta H_m)_3$.

5. Оформляют отчет согласно требованиям, изложенным в гл. 1.

Работа 2 (УИРС). Определение интегральной теплоты растворения

Задачи работы. На основе теоретического пояснения к работе 1, пользуясь литературой, составить краткое теоретическое пояснение к работе 2.

Литература: Учебник, § 1.1—1.12; Практические работы по физической химии/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1982. С. 23—59.

Собрать калориметрическую установку (см. работу 1). Взяв стеклянные ампулы две массы (m_1 и m_2) растертой в фарфоровой ступке соли (можно использовать прокаленный КСI), провести калориметрические опыты, подобные описанным в работе 1, но вторую ампулу разбить в растворе, образовавшемся после растворения соли из первой ампулы. Рассчитать ΔH_{m_1} и ΔH_{m_2} по формулам:

$$\Delta H_{m_1} = C_k \Delta T_1 \frac{M}{m}, \quad (2.11)$$

$$\Delta H_{m_2} = \frac{m_1 \Delta H_{m_1} + m_2 \Delta H_{m_1 - m_2}}{m_1 + m_2}, \quad (2.12)$$

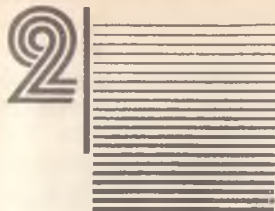
где M — молярная масса соли, г/моль; m_1 — масса первоначально растворенной соли, г; ΔT_1 — изменение температуры калориметрической системы после растворения массы m_1 ; $\Delta H_{m_1-m_2} = C_k \Delta T_2$ — промежуточная теплота растворения; ΔT_2 — изменение температуры калориметрической системы при растворении массы m_2 ; m_2 — масса соли во второй ампуле, г.

Рассчитать абсолютную ошибку определения ΔH_m .

Оформить отчет согласно требованиям (см. гл. 1).

Вопросы для самопроверки

1. Объясните, почему тепловой эффект реакций, протекающих при $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$, является свойством или функцией состояния системы?
2. Почему энтальпия растворения вещества может иметь разные знаки?
3. Дайте определение теплового эффекта реакции, интегральной и дифференциальной теплотам растворения, теплоемкости.
4. Перечислите основные детали калориметрической системы, их действие и назначение.
5. Объясните основное отличие термометра Бекмана от обычных термометров.



Фазовые равновесия Растворы

ГЛАВА 3

Криометрия

Метод криометрии имеет широкое применение при исследовании растворов, представляющих собой по меньшей мере двухкомпонентную систему и образующих три фазы: пар, жидкость, твердое вещество.

По термодинамическим свойствам растворы классифицируют на идеальные и неидеальные. *Идеальным называют раствор, в процессе образования которого уменьшается энергия Гиббса, возрастает энтропия, а объем, энтальпия, внутренняя энергия и теплоемкость не меняются.* Невыполнение одного из этих условий приводит к образованию неидеального раствора. Идеальные растворы подчиняются законам Вант-Гоффа и Рауля, связывающих молярную концентрацию раствора с такими его свойствами, как осмос, понижение давления пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания. Эти свойства называют коллигативными, поскольку они зависят только от концентрации, но не зависят от природы растворенного вещества.

В основе криоскопических измерений лежит определение понижения температуры замерзания разбавленного раствора (ΔT_3) по сравнению с чистым растворителем. По значению ΔT_3 можно вычислить молярную массу растворенного неэлектролита (M_B), например, лекарственного вещества; молярную концентрацию растворенного неэлектролита (m_B); изотонический коэффициент Вант-Гоффа (i) и степень диссоциации (α) слабых электролитов, у которых α не менее 0,1; осмотический коэффициент в растворе сильного электролита (φ); криоскопическую постоянную растворителя (K_3), активность и коэффициент активности (a, γ) растворенного вещества.

Работа 3. Определение молярной массы неэлектролита методом криометрии

Задачи работы: экспериментально определить температуру замерзания чистого растворителя и раствора, рассчитать молярную массу растворенного неэлектролита (лекарственного вещества) по найденному значению ΔT .

Теоретическое пояснение. Если в жидкости (растворителе) растворить небольшое количество нелетучего вещества, то молярная доля растворителя в растворе (x_A) понизится; в соответствии с этим понизится и давление насыщенного пара растворителя над раствором (насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердым телом). Согласно закону Рауля давление насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором

$$p_A = p_A^* x_A, \quad (3.1)$$

где p_A^* — давление насыщенного пара над чистым растворителем.

Для разбавленных растворов электролитов в уравнение (3.1) вводят поправку на диссоциацию:

$$p_A = p_A^* (1 - i x_B), \quad (3.2)$$

где x_B — молярная доля растворенного вещества; i — изотонический коэффициент Вант-Гоффа;

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \quad (3.3)$$

ν — число ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита, а α — степень диссоциации. Следовательно, с увеличением числа частиц в растворе пропорционально уменьшается давление паров растворителя.

Зависимость давления насыщенного пара растворителя (воды) от температуры над растворителем и раствором показана на рис. 3.1. Кривая AB выражает зависимость давления насыщенного пара воды от температуры над чистой водой, кривая CD — над раствором, кривая AC — над льдом. В

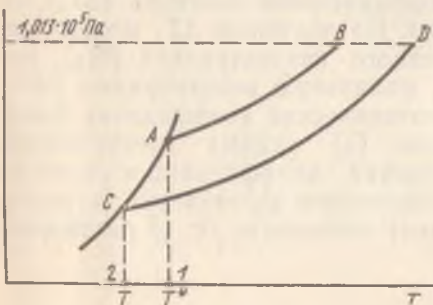


Рис. 3.1. Зависимость давления пара растворителя над растворителем и раствором от температуры

точке A давление насыщенного пара воды над льдом и чистой водой одинаково, т. е. лед и вода находятся в состоянии равновесия. В точке C одинаково давление насыщенного пара воды над льдом и над раствором и имеет место равновесие: лед — раствор. Сле-

довательно, точка 1 отвечает температуре кристаллизации чистой воды, точка 2 — температуре начала кристаллизации воды из раствора. Температуру начала кристаллизации растворителя из раствора называют температурой замерзания раствора данной концентрации. Как видно из рис. 3.1, раствор замерзает при более низкой температуре, чем вода. Понижение температуры замерзания раствора пропорционально концентрации в нем растворенного нелетучего вещества:

$$\Delta T_3 = K_3 m_B, \quad (3.4)$$

где K_3 — криоскопическая постоянная растворителя; m_B — моляльная концентрация раствора:

$$m_B = \frac{\omega_B \cdot 1000}{M_B \omega_{BA}}; \quad (3.5)$$

ω_B и ω_A — массы растворенного вещества и растворителя соответственно, г; M_B — молярная масса растворенного вещества.

На основании уравнений (3.4) и (3.5)

$$M_B = \frac{K_3 \cdot 1000 \cdot \omega_B}{\Delta T_3 \omega_A}. \quad (3.6)$$

Зная значение криоскопической постоянной (табл. 3 Приложения) и экспериментально определив ΔT_3 , рассчитывают молярную массу растворенного неэлектролита.

Литература: Учебник, § 5.6—5.9.

Оборудование и реактивы: микрохолодильник ТЛМ в комплекте с выпрямителем ВСП-33; термометр Бекмана; весы технические; весы аналитические; фарфоровый стакан вместимостью 1 л; химический стакан вместимостью 100 мл, используемый в качестве воздушной рубашки; криоскоп; латунная мешалка; бюретка на 50 мл; эластичная прокладка по размеру дна холодильной камеры микрохолодильника; лед ~500 г; мешочек из плотной ткани для измельчения льда; молоток.

Выполнение работы

В выполнении работы следует выделить 4 этапа: подготовка установки для охлаждения, настройка термометра Бекмана, определение температуры замерзания раствора, определение температуры замерзания воды.

Подготовка установки для охлаждения. Для охлаждения воды и раствора используют лабораторный полупроводниковый микрохолодильник типа ТЛМ в комплекте с выпрямителем ВСП-33. Рабочий объем микрохолодильника 120 см³. Сначала пропускают через теплообменник микрохолодильника проточную воду (расход воды — 1 л/мин), затем с учетом полярности подключают микрохолодильник к выпрямителю и включают выпрямитель в сеть; устанавливают ручку переключателя в положение III (сила тока ~28 А). Через 5—10 мин после включения микрохолодильник готов к работе.

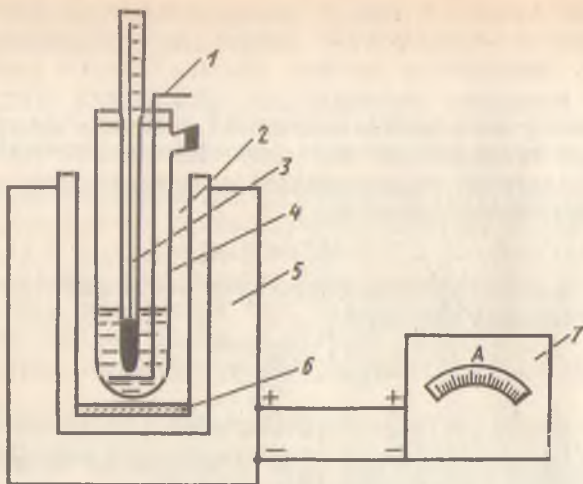


Рис. 3.2. Схема установки для проведения криометрических измерений:

1 — латунная мешалка; 2 — воздушная рубашка; 3 — термометр Бекмана; 4 — криоскоп; 5 — холодильная камера; 6 — эластичная прокладка; 7 — выпрямитель

При отсутствии указанной установки охлаждение проводят смесь измельченного льда и поваренной соли (если растворитель вода) или смесь льда с водой (если растворитель — бензол).

Настройка термометра Бекмана. Устройство термометра Бекмана и его настройка описаны в пояснении к работе 1. В данной работе наиболее высокой температурой является температура кристаллизации воды. Для настройки термометр помещают в фарфоровый стакан со смесью измельченного льда и дистиллированной воды. Уровень ртути в капилляре должен находиться в пределах делений 3,5—4,5 град.

Определение температуры замерзания раствора. В сухой взвешенный на технических весах с точностью до $\pm 0,01$ г криоскоп 4 (рис. 3.2) вместимостью около 100 мл наливают 20—25 мл дистиллированной воды и снова взвешивают с той же точностью. По разности находят массу растворителя. Затем взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г таблетку вещества или порошок, молярную массу которого требуется определить. Масса таблетки должна быть такой, чтобы получился 0,1—0,2 молярный раствор. Опуская таблетку в криоскоп с водой, раствор перемешивают до полного растворения таблетки, после чего криоскоп помещают в стеклянный сосуд большего объема, чтобы между ними образовалась воздушная прослойка («рубашка») 2, и погружают в холодильную камеру 5. Через 10—15 мин, когда

раствор охладится, в него опускают термометр Бекмана 3 с латунной мешалкой 1. Нижний резервуар термометра должен быть полностью погружен в раствор, но не касаться дна криоскопа. Охлаждение ведут при непрерывном перемешивании до показания термометра, установленного по смеси воды и льда. Затем перемешивание прекращают, внимательно следя за понижением температуры. Когда температура опустится ниже установочной на 0,3—0,6 град, перемешивание возобновляют. В переохлажденном растворе начинается кристаллизация растворителя. При этом выделяется теплота кристаллизации и температура раствора заметно повышается. Не прекращая равномерного помешивания, отмечают максимальную температуру, которая и будет истинной температурой замерзания раствора данной концентрации.

Для повторного определения температуры замерзания криоскоп вынимают из камеры микрохолодильника, подогревают рукой до расплавления образовавшихся кристаллов льда, после чего помещают в холодильную камеру и снова повторяют опыт. Различие температур в двух параллельных определениях не должно превышать 0,01 град.

Определение температуры замерзания растворителя. Вымытый криоскоп споласкивают дистиллированной водой, затем в него наливают 20—25 мл воды, не взвешивая. Криоскоп помещают в холодильную камеру, а через 10—15 мин, когда вода охладится, опускают в криоскоп термометр Бекмана с мешалкой и проводят процесс охлаждения воды аналогично охлаждению раствора. Можно допустить переохлаждение воды на 1 град по сравнению с температурой, установленной по смеси воды и льда. Температуру замерзания воды определяют 2—3 раза, пока не получатся воспроизводимые результаты.

Обработка экспериментальных данных

1. Результаты опытов заносят в таблицу.

Наименование предмета взвешивания	Масса, г	Температура замерзания по термометру Бекмана		
		№ измерений	раствора	воды

2. Зная величину $K_3 = 1,86$ град/моль, по формуле (3.6) вычисляют значение молярной массы исследуемого вещества.

3. Составляют выражение для расчета ошибок, как указано в гл. 1:

$$\frac{\Delta M_B}{M_B} = \frac{\Delta \omega_B}{\omega_B} + \frac{2\Delta \omega_A}{\omega_A} + \frac{2(\Delta T)_3'}{\Delta T_3}$$

$(\Delta T)_3' = 0,003$ град; $\Delta \omega_B = 0,0002$ г, $\Delta \omega_A = 0,02$ г.

4. Находят абсолютную ошибку определения $\pm \frac{\Delta M_B}{M_B} M_B$ и записывают окончательный результат в виде $M_B \pm \Delta M_B$.

Следует отметить, что наибольшую погрешность при определении молярной массы дают ошибки в измерении температур замерзания, поэтому применение обычного термометра с делениями шкалы 0,1 град недопустимо.

Работа 4. Определение осмотической концентрации раствора

Задачи работы: экспериментально определить температуры замерзания воды и раствора, рассчитать осмотическую концентрацию.

Теоретическое пояснение. Если раствор и растворитель разделить полупроницаемой мембраной, молекулы растворителя будут проходить через мембрану. Это явление самопроизвольного перехода молекул растворителя называют *осмосом*, а силу, заставляющую молекулы растворителя переходить через полупроницаемую мембрану, — *осмотическим давлением*. Вант-Гофф показал, что осмотическое давление (π , Па) в разбавленных растворах неэлектролитов

$$\pi = cRT,$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; c — молярная концентрация раствора.

Осмотическое давление имеет очень большое значение в жизнедеятельности растительных и животных организмов, определяя распределение растворенных веществ и воды в тканях.

При уменьшении в живом организме воды возникает чувство жажды, утоление которой восстанавливает водно-солевой баланс и осмотическое давление крови.

Осмотическое давление может быть очень большим. Так, осмотическое давление 6%-ного раствора сахара $4,36 \cdot 10^5$ Па при $T = 293$ К, крови человека $7,7 \cdot 10^5$ Па.

Аппаратура и методика определения температуры замерзания аналогичны описанной в работе 3. В качестве растворов можно использовать молоко, клеточный сок, лекарственные растворы для инъекций, почвенные растворы.

Выполнение работы

В криоскоп наливают 20—25 мл дистиллированной воды. Определяют температуру кристаллизации воды T_3^* . Затем воду выливают, криоскоп споласкивают испытуемым раствором, наливают в него 20—25 мл этого раствора и определяют температуру его кристаллизации (T_3).

Рассчитывают $\Delta T_3 = T_3^* - T_3$ и затем осмотическую концентрацию по уравнению (3.4). Она выражается в условных единицах моль/100 г растворителя, так как молярные массы растворенных компонентов раствора неизвестны.

Требования к оформлению отчета аналогичны описанным в работе 3.

Работа 5 (УИРС). Определение изотонического коэффициента и степени диссоциации слабого электролита в водном растворе

Задачи работы. На основе теоретического пояснения к работе 3 вывести уравнение для расчета изотонического коэффициента раствора слабого электролита:

$$i = \frac{\Delta T_3}{K_3 m_B} \quad (3.7)$$

Провести эксперимент по методике, описанной в работе 3, используя в качестве слабых электролитов, например, хлоруксусную или щавелевую кислоту в концентрациях, не превышающих 0,1—0,2 М. Определить температуры кристаллизации воды и раствора слабого электролита.

По найденному значению ΔT_3 , используя уравнение (3.7), рассчитать изотонический коэффициент i и по уравнению (3.3) степень диссоциации α .

Требования к оформлению отчета аналогичны описанным в работе 3.

Вопросы для самопроверки

1. От чего зависит относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором?
2. Будут ли 0,1 М водные растворы сахара, NaCl и Na_2SO_4 замерзать при одинаковой температуре? Дайте ответ с графическим пояснением.
3. Каков физический смысл криоскопической постоянной?
4. Рассчитать понижение температуры замерзания 5%-ного раствора тростникового сахара в воде; $K_3 = 1,86$.

Ответ: $\Delta T = 0,286$ град.

5. Какую массу глицерина надо добавить к 100 г H_2O , чтобы температура замерзания раствора была $-0,5^\circ\text{C}$.

Ответ: 2,48 г.

6. Определить изотонический коэффициент КСl в водном растворе, содержащем 0,2752 г КСl в 23,50 г H₂O. Понижение температуры замерзания $\Delta T_3 = 0,536$ град.

Ответ: $i = 1,84$.

7. Определить степень диссоциации хлоруксусной кислоты в растворе, содержащем 0,945 г CH₂ClCOOH в 100 г воды. $\Delta T_3 = 0,206$ град.

Ответ: $\alpha = 0,11$.

ГЛАВА 4

Неограниченно растворимые жидкости

Системы, состоящие из двух и более неограниченно растворимых жидкостей, имеют важное практическое значение. Такие системы наблюдаются в технологических процессах ректификации, экстракции и др. Зависимость некоторых свойств систем от их состава изучают с помощью диаграмм состояния: давление насыщенного пара — состав, температура кипения — состав. Диаграммы состояния наглядно показывают, что происходит в системах при нагревании, охлаждении и изменении их состава.

Работа 6. Построение диаграммы состояния системы из двух жидкостей с неограниченной растворимостью

Задачи работы: экспериментально определить состав 5—6 бинарных смесей жидкостей (ацетон — бензол или бензол — хлороформ) по показателю преломления; измерить температуры кипения изучаемых смесей; определить состав паровой фазы смеси жидкостей путем измерения показателя преломления отобранного конденсата; построить и проанализировать диаграмму состояния.

Теоретическое пояснение. Анализ систем, состоящих из бинарных смесей жидкостей, проводят по диаграммам состояния с использованием правила фаз Гиббса в форме

$$C = K - \Phi + 1, \quad (4.1)$$

где C — число степеней свободы системы; K — число компонентов; Φ — число равновесных фаз.

Правило фаз (4.1) учитывает влияние на систему только одного внешнего фактора (или температуры, или давления). При этом условия диаграммы состояния бинарных смесей будут плоскостными. Если изучают зависимость давления насыщенного пара от состава, то строят диаграмму в координатах давление — состав при $T =$

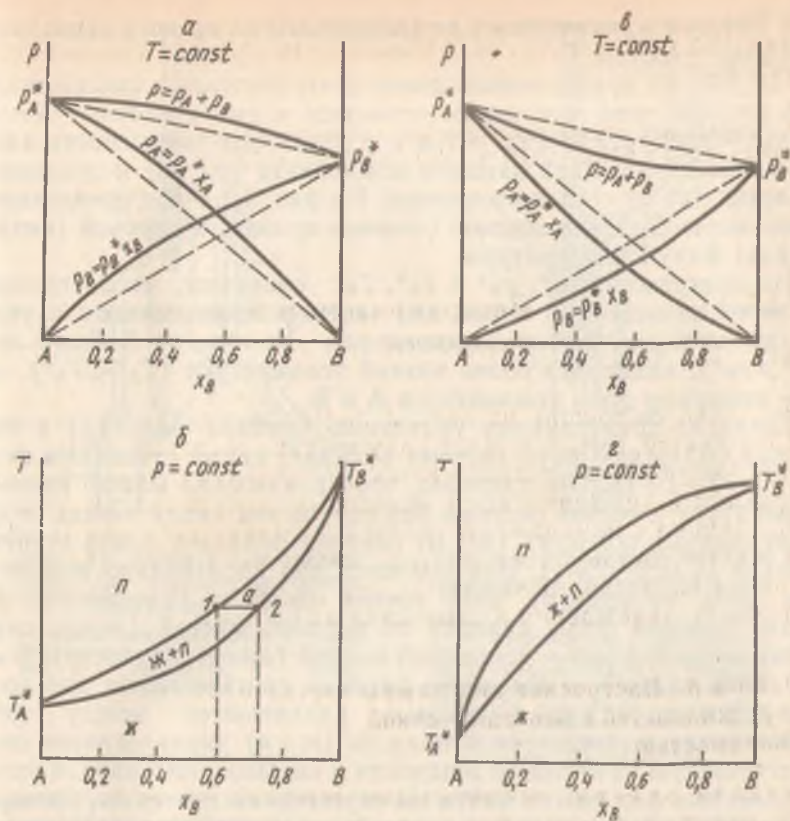


Рис. 4.1. Диаграмма состояния неограниченно смешивающихся жидкостей второго типа:

пунктир — подчинение закону Рауля; сплошная линия — отклонение от закона Рауля

$= \text{const}$. Если систему изучают при постоянном внешнем давлении, то диаграмму выражают в координатах температура — состав. Ось составов имеет конечную длину от 0 до 100 или от 0 до 1 при выражении концентрации компонентов не в молях на 1 м^3 , а в процентах (молярных, массовых долей в процентах).

Зависимость давления пара над однородной бинарной смесью жидкостей от ее состава может быть представлена тремя типами диаграмм. Соответственно различают три типа неограниченно смешивающихся жидкостей: 1) подчиняющихся закону Рауля, 2) неподчиняющихся закону Рауля, но без максимума или минимума на кривой зависимости давления — состав, 3) не подчиняющихся за-

кону Рауля с максимумом или минимумом на кривых зависимости давление — состав.

На рис. 4.1 представлены диаграммы состояния смесей жидкостей второго типа, к которым относятся и смеси ацетон — бензол, бензол — хлороформ. Рис. 4.1, *а* и *в* отражают зависимость давления насыщенного пара каждого компонента (p_A , p_B) и суммарного давления (p) от состава раствора. На рис. 4.1, *б* и *г* представлены зависимости составов жидкой (нижняя кривая) и паровой (верхняя кривая) фаз от температуры.

На диаграммах p_A^* , p_B^* и T_A^* , T_B^* означают, соответственно, давление насыщенных паров над чистыми компонентами и температуры кипения чистых компонентов. Компонент А более летуч ($p_A^* > p_B^*$), кипит при более низкой температуре ($T_A^* < T_B^*$). x_A и x_B — молярные доли компонентов А и В.

Согласно приведенному уравнению правила фаз (4.1) в однофазных областях (ж, п) система обладает двумя степенями свободы ($C=2-1+1$). Это означает, что произвольно можно изменять температуру и состав системы без нарушения числа и вида ее фаз. В двухфазных областях (ж+п) система обладает одной степенью свободы ($C=2-2+1$). Это означает, что произвольно можно менять либо температуру, либо состав одной из равновесных фаз. Состав паровой фазы находят по верхней кривой (линия пара), состав жидкой фазы — по нижней кривой (линия жидкости). В связи с этим каждой температуре кипения соответствуют два состава — жидкости и пара, — которые различаются между собой. Любая точка в гетерогенной области (ж+п) характеризует систему, состоящую из кипящей жидкости и насыщенного пара. Составы равновесных фаз можно найти на пересечении изотермы, проведенной через заданную точку, с линиями жидкости и пара. Например, на рис. 4.1, *б* в точке *а* система состоит из жидкости состава точки 2 ($x_B=0,75$) и пара состава точки 1 ($x_B=0,6$). Пар по сравнению с жидкостью обогащен компонентом А.

Для любой двухфазной системы применимо правило «рычага»: *массовое соотношение между фазами обратно пропорционально отрезкам изотермы, проведенной через точку в гетерогенном поле до пересечения с линиями, ограничивающими данное поле.*

Для системы в точке *а* массовое соотношение жидкой и паровой фаз определяется выражением: $\frac{m_{ж}}{m_{п}} = \frac{1-a}{2-a}$, в котором $m_{ж}$ и $m_{п}$ — массы жидкой и паровой фаз.

Литература: Учебник, § 4.1, 4.2, 6.1, 6.7—6.10, 16.1—16.5.

Оборудование и реактивы: лабораторный рефрактометр, настольная лампа, электроплитка, прибор Свентославского, термометр на 100 град деления 0,1 град, мелкие куски фарфора для обеспечения равномерного кипения жидкости, водяная баня, 5—6 пробирок (объемом 2—3 мл) с пробками на шлифах, глазные пипетки, калибровочный график в координатах показатель преломления — состав, 5—6 растворов различного состава исследуемой системы,

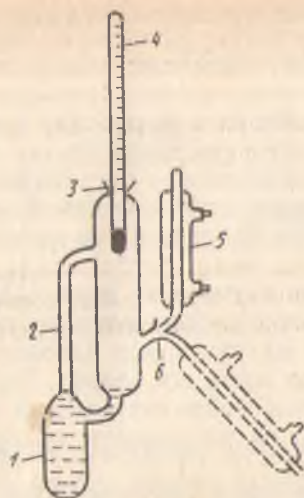


Рис. 4.2. Прибор Светославского для определения температуры кипения:

1 — сосуд для кипячения; 2 — соединительная трубка; 3, 6 — шлифы; 4 — термометр; 5 — холодильник

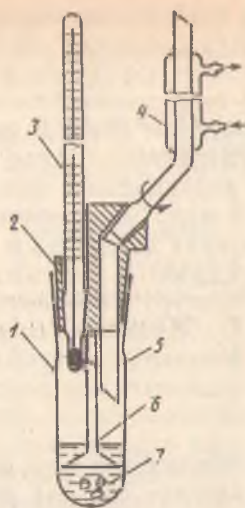


Рис. 4.3. Прибор ЛХФИ для определения температуры кипения:

1 — пробирка с исследуемой смесью; 2 — фторопластовая пробка; 3 — термометр; 4 — обратный холодильник; 5 — трубка для стока паров конденсата; 6 — паролит для набрызга кипящей жидкости на ртутный шарик термометра; 7 — «кипелки»

Выполнение работы

Определение состава исследуемых бинарных смесей жидкостей рефрактометрическим методом. Измеряют показатель преломления каждой смеси жидкостей 2—3 раза, нанося на призму рефрактометра новые порции того же раствора (методику работы на рефрактометре см. в инструкции к прибору). Ввиду различной и значительной летучести компонентов, входящих в состав смеси, измерение показателя преломления проводят быстро. Пользуясь калибровочным графиком, по измеренному показателю преломления находят составы исследуемых смесей.

Определение температуры кипения исследуемых смесей. Определение проводят с помощью прибора Светославского (рис. 4.2). В сосуд 1 через шлиф 3 наливают смесь таким образом, чтобы ее уровень был примерно на 1 см выше места присоединения вертикальной трубки 2; добавляют кусочки измельченного фарфора для обеспечения равномерного кипения; вставляют в шлиф 3 термометр 4 так, чтобы ртутный шарик находился против места присоединения трубки 2. Смесь нагревают на водяной бане при верти-

кальном положении холодильника 5 до установления постоянной температуры кипения, отмечают температуру кипения по термометру 4 с точностью 0,1 град. Затем переворачивают холодильник на шлифе 6 вниз и отбирают 1,0—1,5 мл конденсата в пробирку с притертой пробкой (нельзя держать пробирки в руках, так как жидкость испаряется). После отбора конденсата холодильник возвращают в вертикальное положение и продолжают нагревание смеси еще 2—3 мин. Снова записывают температуру кипения. Разница в температурах до отбора и после отбора конденсата не должна превышать 1 град.

Температуру кипения находят как среднее из двух найденных значений. Жидкость, оставшуюся после отбора конденсата, сливают в специальную бутылку (нельзя выливать ее в раковину). Суд просушивают над плиткой (нельзя мыть его водой). Наливают последовательно смеси других составов, добавляя каждый раз новые кусочки измельченного фарфора, и определяют температуру кипения описанным способом.

Для определения температуры кипения жидкостей можно также применять прибор, разработанный на кафедре физической и коллоидной химии Ленинградского химико-фармацевтического института (ЛХФИ) (рис. 4.3). В отличие от непрочного хрупкого прибора Свентославского в приборе ЛХФИ шлифовые соединения стеклянных термометра 3 и обратного холодильника 4 с фторопластовой пробкой 2 работают более надежно и не загрязняют исследуемый раствор смазкой.

Перед опытом пробку 2 укрепляют на штативе, затем присоединяют и закрепляют на пробке пробирку 1, содержащую исследуемую смесь, вставляют термометр 3 и обратный холодильник 4. Передвигая весь прибор по штативу вниз, погружают его в водяную баню до фторопластовой пробки. Далее методика работы аналогична описанной выше для прибора Свентославского.

После отбора пробы и определения температуры кипения вновь поднимают установку по штативу. После прекращения кипения пробирку 1 охлаждают, осторожно снимают и закрывают стеклянной пробкой.

Определение состава пара. Это определение производят по показателю преломления собранных конденсатов, пользуясь тем же калибровочным графиком.

Построение диаграммы состояния. На оси ординат откладывают температуры кипения чистых компонентов (T_A^* и T_B^*), которые находят в справочных таблицах (см. Приложение), а также температуры кипения исследуемых смесей. На ось абсцисс наносят состав.

Для каждой температуры кипения обозначают две точки, соответствующие составу жидкой и паровой фаз, применяя термическое условие фазовых равновесий. Соединив соответствующие точки, получают линию жидкости и линию пара.

Обработка экспериментальных данных

1. Результаты опытов заносят в таблицу по форме:

№ п/п	Показатель преломления		Температура кипения			Концентрация (% бензола)	
	жидкости	пара	до отбора	после отбора	средняя	жидкости	пара

2. Строят диаграмму на миллиметровой бумаге. Рекомендуемый масштаб: по оси абсцисс — состав: 1 см = 20%, по оси ординат — температура: 1 см = 10 град, начиная с 50 град. Указывают тип изученной системы и вывод о возможности ее разделения на отдельные компоненты.

3. В отчете должен быть представлен рисунок установки для определения температур кипения.

Вопросы для самопроверки

1. В каком виде применяется правило фаз Гиббса для двухкомпонентных систем, если диаграмма их состояния изображается на плоскости?

2. Приведите примеры диаграмм состояния двухкомпонентных систем в координатах температура — состав для идеальных и неидеальных систем. Какой физический смысл полей, линий, точек на диаграммах?

3. Как найти состав и массовое соотношение равновесных жидкой и паровой фаз, если состояние системы задано точкой в гетерогенном поле?

4. Какими свойствами обладает азеотропный состав? Укажите особенности азеотропного состава и методы разделения азеотропных смесей.

5. Приведите диаграмму состояния неограниченно смешивающихся жидкостей А и В, если $t_{\text{кип А}} = 80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип В}} = 60^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип аз}} = 120^\circ\text{C}$, состав азеотропной смеси А = 40 мол. долей, %, В = 60 мол. долей, %.

ГЛАВА 5

Ограниченно растворимые жидкости

Ограниченная смешиваемость жидкостей означает, что в одной области концентраций и температур образуются однофазные гомогенные системы, в другой области — гетерогенные системы. Изучение диаграмм состояния таких систем имеет важное значение для фармацевтики. Многие лекарственные формы представляют собой смеси жидкостей с различной растворимостью. С помощью диаграмм

состояния температура — состав можно выбрать такие составы, при которых смеси не расслаиваются при заданных условиях.

Работа 7. Построение диаграммы состояния системы из двух жидкостей с ограниченной растворимостью

Задачи работы: определить температуры смешения и расслоения 5—6 смесей жидкостей (вода — фенол) известных концентраций путем нагревания их и охлаждения, построить диаграмму состояния, определить критическую температуру смешения и соответствующий ей состав.

Теоретическое пояснение. Ограниченную смешиваемость (растворимость) в двухкомпонентной системе можно наблюдать на примере системы анилин $C_6H_5NH_2$ — вода H_2O (рис. 5.1, *a*). Если к определенному количеству воды при постоянной температуре T

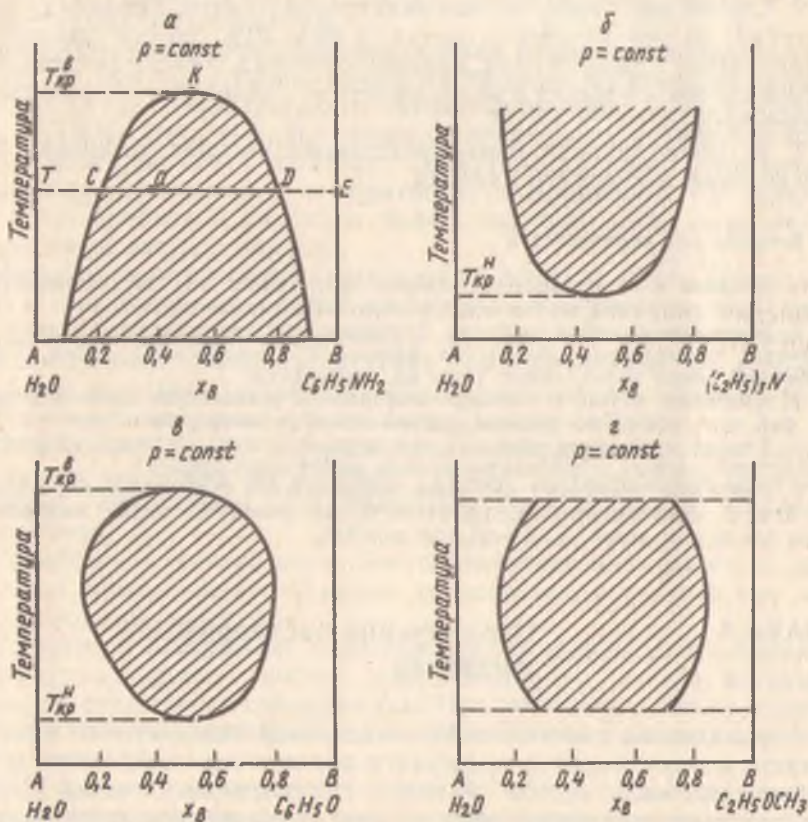


Рис. 5.1. Зависимость растворимости жидкостей друг в друге от температуры при постоянном давлении

прибавлять небольшие порции анилина, то сначала будет образовываться однофазный ненасыщенный раствор анилина в воде. При определенном соотношении воды и анилина наступает насыщение воды анилином (точка C). Дальнейшее добавление анилина вызывает появление второго слоя — насыщенного раствора воды в анилине, и система становится двухфазной (от C до D). Затем слой насыщенного раствора анилина в воде исчезает, и система становится снова однофазной (от D до E). Таким образом, в интервале составов от C до D существуют две равновесные жидкие фазы с определенным и постоянным составом при заданной температуре T (система гетерогенна).

Изменение температуры может либо увеличить, либо уменьшить растворимость веществ. Это зависит от знака теплового эффекта растворения. Вследствие эндотермичности теплоты растворения анилина в воде и воды в анилине повышение температуры приводит к сближению точек, отвечающих концентрациям насыщенных растворов, и, наконец, к полному их слиянию (точка K). Выше температуры, соответствующей точке K , называемой верхней критической температурой ($T_{кр}^в$) смешения (растворения), анилин и вода неограниченно взаимно растворяются (система гомогенна).

В других системах (например, вода H_2O — триэтиламин $(C_2H_5)_3N$) растворимость увеличивается с понижением температуры (рис. 5.1, б) и чуть ниже нижней критической температуры ($T_{кр}^н$) смешения наступает полная растворимость.

Существуют системы (например, никотин C_6H_5O — вода H_2O), обладающие и нижней, и верхней критическими температурами смешения (рис. 5.1, в), а также системы (например, вода H_2O — эфир $C_2H_5OCH_3$), не имеющие критических температур смешения (рис. 5.1, г).

Изучаемая в работе система вода — фенол относится к первому типу ограниченно смешивающихся жидкостей (рис. 5.1, а). Линии на диаграмме показывают зависимость температуры растворения (гомогенизации) от состава раствора. Любая точка в заштрихованной области представляет гетерогенное состояние системы из двух насыщенных растворов. Согласно правилу фаз (4.1) число степеней свободы $C = 2 - 2 + 1 = 1$ (либо температура, либо состав). Для определения составов насыщенных растворов через заданную точку проводят изотерму до пересечения с кривыми растворимости. Например, система, заданная точкой a , состоит из насыщенного раствора компонента В в А (точка C) и насыщенного раствора компонента А в В (точка D), содержащих, соответственно, 20 и 80% компонента В.

Литература: Учебник, § 4.1, 4.2, 6.1, 6.11.

Оборудование и реактивы: водяная баня; электроплитка; термометр от 0 до 100 град на длинной «ножке» с ценой деления не более 0,5 град; воздушная рубашка; мешалка; 5—6 исследуемых смесей жидкостей в пробирках с притертыми пробками.

Выполнение работы

Получают 5—6 смесей воды и фенола в различных, но известных концентрациях. Собирают установки для изучения взаимной растворимости жидкостей (рис. 5.2).

Осторожно помещают термометр 1 в отросток 2 ячейки 3. Правой рукой захватывают отросток, указательным пальцем придерживая термометр от выпадения. Для улучшения теплопроводности нижний конец термометра находится в жидкости 4, состоящей из воды и глицерина.

Помещают ячейку в водяную баню 5 для нагрева смеси. В течение всего опыта периодически встряхивают ячейку, перемешивая содержимое 3. Опыт проводят в два этапа. Сначала наблюдают за состоянием смеси по мере ее нагревания, не фиксируя температуру. После просветления смесь продолжают нагревать примерно полминуты, вынимают ячейку из бани и охлаждают ее на воздухе до появления устойчивой мути. В ячейках с малым содержанием фенола образование второй фазы (мути) затруднено; для ускорения процесса такие ячейки можно охлаждать в холодной воде. Затем снова помещают ячейку в водяную баню и нагревают ее до полного исчезновения мути, на этот раз фиксируют температуру просветления (температуру гомогенизации). Вынимают ячейку из бани, охлаждают ее до появления мути и фиксируют температуру помутнения (температуру гетерогенизации). Если температуры помутнения и просветления различаются более чем на

Рис. 5.2. Установка для изучения взаимной растворимости жидкостей:

1 — термометр; 2 — воздушная рубашка; 3 — ячейка с исследуемой системой; 4 — смесь вода — глицерин; 5 — водяная баня

2 град, измерения повторяют еще раз. Данные записывают в отчет. Температуру смешения находят как среднее значение из температур гомо- и гетерогенизации.

Обработка результатов эксперимента

1. Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме:

№ п/п	Состав смеси (% фенола)	Температура		
		гетерогенизации	гомогенизации	средняя

2. По экспериментальным данным строят диаграмму состояния, аналогичную рис. 5.1, а, на миллиметровой бумаге. Рекомендуемый масштаб: по оси абсцисс состав: 1 см=20%; по оси ординат температура: 1 см=5 град.

На графике находят $T_{кр}^B$ и соответствующий состав системы.

3. К отчету прилагают рисунок установки для изучения взаимной растворимости жидкостей.

Вопросы для самопроверки

1. Какие типы диаграмм состояния ограниченно смешивающихся жидкостей вы знаете? Приведите примеры чтения диаграмм.

2. Как определяются составы и количественное отношение между равновесными фазами, если состояние системы задано точкой в гетерогенной области?

3. В какой форме применяется правило фаз для изучения диаграмм состояния двухкомпонентных систем при постоянном давлении?

ГЛАВА 6

Кристаллизация из растворов.

Термический анализ.

Диаграммы плавкости бинарных смесей

Термический анализ сводится к определению температуры в течение процессов охлаждения чистых компонентов и их смесей при переходе из жидкого состояния в твердое. Данные термического анализа выражают графически в координатах температура — состав. Полученные диаграммы называют *диаграммами плавкости*. Анализ диаграмм плавкости позволяет определить число и химическую природу фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов, устойчивость образующихся веществ и т. д. Изучение диаграмм плавкости помогает созданию лекарственных препаратов (например, свечей и суппозиторийев) с заданными физическими свойствами.

Работа 8. Построение диаграммы плавкости системы из двух компонентов, нерастворимых в твердом состоянии

Задачи работы: получить кривые охлаждения 5—6 смесей различных концентраций и чистых индивидуальных компонентов (нафталин — дифенил-амин, нафталин — азобензол или нафталин — пальмитиновая кислота); построить диаграммы плавкости в координатах температура — состав.

Теоретическое пояснение. Вещество или смесь веществ, нагретые выше температур их плавления, образуют в большинстве слу-

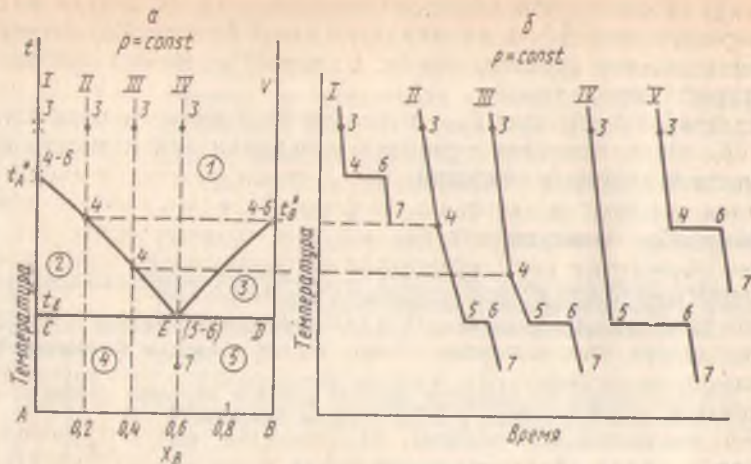


Рис. 6.1. Диаграмма плавкости (а) и кривые охлаждения (б); t^* — температура кристаллизации (плавления) чистых компонентов

чаев однородные расплавы. Вещества, как правило, мало летучи, поэтому давление их паров настолько мало, что им можно пренебречь. Это дает возможность изучать процессы охлаждения расплавов до полной кристаллизации при постоянном внешнем давлении, использовать правило фаз в форме (4.1) и строить кривые в координатах температура — время, называемые кривыми охлаждения (рис. 6.1, б). Концентрации охлаждаемых растворов обозначены римскими цифрами (рис. 6.1, а). Арабскими цифрами обозначены одинаковые состояния различных составов.

На кривых охлаждения I и V индивидуальных веществ участок 3—4 описывает ход охлаждения расплава. На этом участке число степеней свободы $C=1-1+1=1$ (можно изменять температуру), состав системы постоянный и температура понижается равномерно. В состоянии, соответствующем точке 4, появляется твердая фаза и число степеней свободы уменьшается до нуля. Температура остается постоянной на всем участке 4—6, пока присутствуют две фазы. Как видно, чистый компонент кристаллизуется при постоянной температуре. В состоянии, соответствующем точке 6, исчезает жидкая фаза, число степеней свободы становится равным единице, происходит дальнейшее равномерное охлаждение твердой фазы (участок 6—7).

На кривых охлаждения II и III смесей веществ температура начала кристаллизации расплава данной концентрации (точка 4) ниже температуры кристаллизации чистого компонента. На участке 3—4 $C=2-1+1=2$ (температура, состав). В точке 4 появляются кристаллы компонента А и $C=2-2+1=1$ (либо температура, либо состав). По мере кристаллизации компонента А оставшаяся

ся жидкая фаза обогащается компонентом В, состав расплава непрерывно меняется и температура кристаллизации соответственно уменьшается (участок 4—5). Каждому составу расплава соответствует определенная температура начала кристаллизации. Участок 4—5 по сравнению с участком 3—4 имеет меньший наклон, так как выделяющаяся теплота кристаллизации компонента А уменьшает скорость охлаждения. В точке 5 при температуре t_E расплав становится насыщенным относительно обоих компонентов, поэтому оба вещества кристаллизуются одновременно. На участке 5—6 $C=2-3+1=0$, кристаллизация протекает при постоянной температуре. Состав расплава, который кристаллизуется при постоянной температуре, называется *эвтектическим*. В системе существуют три равновесные фазы (расплав, кристаллы компонента А и кристаллы компонента В). Участок 6—7 соответствует охлаждению системы в твердом состоянии.

Кривые охлаждения II и III различаются температурами начала кристаллизации (точка 4) и длиной горизонтального участка (5—6), который тем больше, чем ближе концентрация исследуемого расплава к эвтектическому составу.

Кривая охлаждения IV расплава эвтектического состава аналогична по форме кривой охлаждения индивидуального вещества (I и V).

На участке 3—5 идет охлаждение жидкой фазы, при этом $C=2-1+1=2$. Участок 5—6 соответствует кристаллизации обоих компонентов, и $C=2-3+1=0$. В точке 7 система находится в твердом состоянии.

Кривые охлаждения используют для построения диаграммы плавкости. Для этого переносят с кривых охлаждения чистых веществ, эвтектического состава, пяти-шести смесей различных концентраций температуры появления новых фаз на диаграмму температура — состав (рис. 6.1, а), откладывают на оси ординат температуры кристаллизации (плавления) чистых компонентов (t_A^* и t_B^*). На полученной диаграмме линии t_A^*E и t_B^*E показывают зависимость температуры начала кристаллизации компонентов А и В от состава системы. Выше линии $t_A^*E t_B^*$, называемой линией *ликвидуса* (поле 1), находится область существования ненасыщенных жидких расплавов компонентов А и В, в которой $C=2-1+1=2$, т. е. произвольно можно менять температуру и состав системы. В полях 2 и 3 система двухфазна, в равновесии сосуществуют крупные кристаллы компонентов А или В (соответственно) в соответствующих насыщенных растворах В в А или А в В. Число степеней свободы уменьшается до единицы (можно изменять либо температуру, либо состав системы). Линия CD, соответствующая температуре кристаллизации эвтектики, называется линией *солидуса*, ниже которой система существует только в твердом состоянии. В полях 4 и 5 единственной степенью свободы является температура, так как понятие концентрации для системы, компоненты которой нераство-

римы друг в друге, не применимо. В поле 4 сосуществуют крупные кристаллы компонента А и смесь мелких кристаллов обоих компонентов, в поле 5 — крупные кристаллы компонента В и мелкие кристаллы компонентов А и В. Система, отвечающая эвтектической точке Е, не имеет степеней свободы, так как в ней сосуществуют три фазы: расплав и кристаллы обоих чистых компонентов. Расплав эвтектического состава при постоянной температуре переходит в твердую эвтектику, которая представляет собой смесь мелких кристаллов компонентов А и В в соотношениях, отвечающих точке Е.

Литература: Учебник, § 4.1, 4.2, 6.1—6.6.

Оборудование и реактивы: термopара (хромель — копель); самопишущий потенциометр типа КСП-4 или милливольтметр типа М-195; водяная баня; электроплитка; магнитная мешалка, секундомер или реле времени; индивидуальные вещества и их смеси в ячейках специальной конструкции.

Выполнение работы

Получение кривых охлаждения расплавов индивидуальных веществ для градуировки термopары. В кипящую водную баню поочередно опускают ячейки 2 специальной конструкции (рис. 6.2) или сосуды Степанова (рис. 6.3), заполненные двумя чистыми индивидуальными веществами. Выводы ячейки подключают по дифференциальной схеме к регистрирующему прибору (милливольтметру типа М-195), строго соблюдая полярность. Прибор включают в сеть напряжением 220 В таким образом, чтобы провода не нагревались от плитки. Следят за изменением положения светового «зайчика» милливольтметра. Когда его положение не будет изменяться, температура расплава станет равной температуре кипящей воды. Устанавливают положение светового «зайчика» на значение 5 мВ (100 делений шкалы). Это значение является первой точкой на кривой охлаждения всех составов. Включают секундомер или таймер и одновременно вынимают ячейку из водяной бани, переносят ее в сосуд с холодной водой, перемешиваемой магнитной мешалкой. Записывают показания милливольтметра через каждые 30 с.

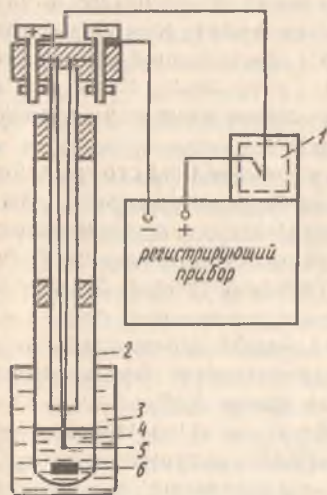


Рис. 6.2. Схема установки с герметичной ячейкой для измерения температуры кристаллизации:

1 — термостат; 2 — герметичная ячейка; 3 — водяная баня; 4 — исследуемая смесь; 5 — измерительный спай; 6 — сердечник магнитной мешалки

Сначала ЭДС резко изменяется,

но с момента начала кристаллизации изменение прекращается. Получив 6—8 постоянных значений ЭДС, измерения заканчивают.

Сущность процесса измерения температуры расплавленных веществ с помощью термопары заключается в следующем.

Измерительный спай 5 (рис. 6.2) термопары (хромель — копель) находится непосредственно в исследуемой системе 4. Второй спай помещен в термостат 1 регистрирующего прибора и имеет комнатную температуру.

Если температура спаев различна, то в цепи возникает ЭДС, значение которой пропорционально температуре измерительного «горячего» спая, т. е. температуре системы.

Получение кривых охлаждения расплавов смесей веществ разного состава. В кипящую водяную баню опускают поочередно ячейки 2 (рис. 6.2) или сосуда Степанова (рис. 6.3), заполненные смесями изучаемых веществ в разных концентрациях. Выводы ячейки присоединяют к милливольтметру типа М-195 и далее производят измерения ЭДС описанным способом. Получив 6—8 значений ЭДС после начала кристаллизации, опыт прекращают и переходят к следующему составу. Один-два состава (по заданию) охлаждают до полной кристаллизации, т. е. до кристаллизации эвтектики, когда температура становится постоянной. Другие составы охлаждают до начала кристаллизации одного из компонентов.

Для получения кривых охлаждения в качестве регистрирующего прибора можно применять самопишущий потенциометр типа КСП-4. В этом случае потенциометр автоматически вычерчивает кривую зависимости ЭДС от времени. При этом можно применять и герметическую ячейку специальной конструкции (рис. 6.2), и сосуд Степанова (рис. 6.3).

При использовании сосуда Степанова необходимо следить за тем, чтобы при погружении его в кипящую водяную баню вода не вошла в трубку 3. В эту трубку до дна опускают термопару. Когда вещество или смесь полностью расплавится, включают движение диаграммной бумаги потенциометра, опускают пишущее перо на бумагу, вынимают сосуд из кипящей бани и погружают его в холодную воду или охлаждают на воздухе. В промежутках между опытами термопару помещают в кипящую водяную баню; на диаграммной бумаге при этом вычерчивается сначала горизонтальная линия, отделяющая кривые охлаждения разных составов, а затем вертикальная прямая, соответствующая температуре кипения воды. Прежде чем опускать термопару в другую ячейку, необходимо осушить ее фильтровальной бумагой.

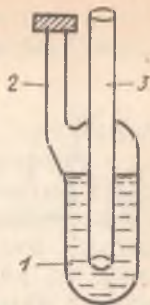


Рис. 6.3. Сосуд Степанова для измерения температуры кристаллизации:

1 — исследуемая смесь; 2 — отвод для заполнения смесью; 3 — отвод для термопары

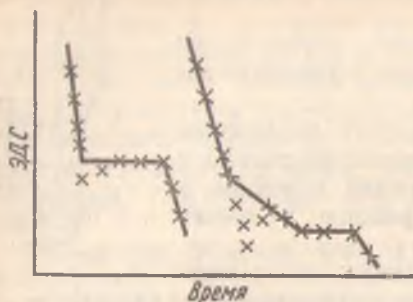


Рис. 6.4. Экспериментальные кривые охлаждения

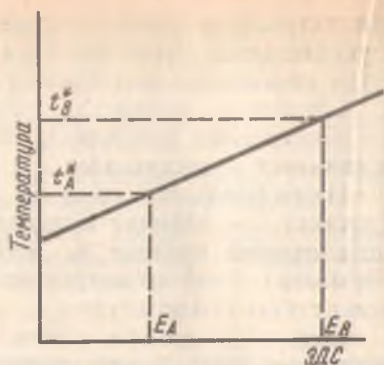


Рис. 6.5. Калибровочная прямая

Обработка экспериментальных данных

Построение калибровочной прямой. Строят кривые охлаждения индивидуальных веществ на миллиметровой бумаге в координатах: ЭДС — время. Рекомендуемый масштаб: по оси абсцисс 1 мм = 30 с, по оси ординат 10 мм = 0,5 мВ. Полученные экспериментальные кривые, подобные представленным на рис. 6,4, вследствие неравновесных условий охлаждения могут отличаться по виду от теоретических кривых (сравните кривые на рис. 6.1, б и 6.4). В частности, возможно явление переохлаждения, когда температура опускается ниже температуры кристаллизации, а выпадения кристаллов не наблюдается. Это приводит к появлению провалов на кривых охлаждениях. В этих случаях для определения ЭДС начала кристаллизации проводят интерполяцию линейного участка кривой, как показано на рис. 6.4. Строят график в координатах температура плавления ($^{\circ}\text{C}$) — ЭДС кристаллизации индивидуальных веществ (рис. 6.5). Температуру плавления индивидуальных веществ находят в справочных таблицах (см. Приложение).

Автоматически вычерченные самопишущим потенциометром кривые охлаждения обрабатывают аналогичным способом. В этом случае находят число делений диаграммной бумаги в точках кристаллизации чистых компонентов и строят график в координатах температура кристаллизации ($^{\circ}\text{C}$) — число делений бумаги.

Определение температур начала кристаллизации отдельных веществ в смесях и температуры кристаллизации эвтектики. Строят кривые охлаждения расплавов смесей веществ разного состава; находят значения ЭДС, соответствующие началу кристаллизации отдельных компонентов в смесях и эвтектики; по градуировочной прямой находят их температуры кристаллизации (плавления). Если кривые охлаждения получали с помощью самопишущего потен-

циометра, то находят число делений диаграммной бумаги, соответствующее началу кристаллизации, и по графику определяют температуру начала кристаллизации (плавления).

Построение диаграммы плавкости в координатах температура плавления — состав. Ось составов (ось абсцисс) градуируют в пределах от 0 до 100 мас. долей, % по одному из компонентов. На оси ординат откладывают значения температуры кристаллизации (°С) для индивидуальных веществ, смесей и эвтектического состава. Рекомендуемый масштаб: по оси абсцисс 1 см = 10 град, по оси ординат 1 см = 20%. Полученные точки соединяют плавными линиями. Температуры начала кристаллизации (плавления) смесей дают линию ликвидуса. Температура кристаллизации эвтектики определяет линию солидуса.

Экспериментальные данные заносят в таблицы.

Таблица 1

№ п/п	Показания милливольтметра через 30 с, деления шкалы				
	компонент А	компонент В	смесь 1	смесь 2	и т. д.

Таблица 2

№ п/п	Изучаемая система	Состав, мас. доли, %	Температура начала кристаллизации (плавления)	
			в мВ или делениях диаграммной бумаги	в градусах
1.	Компонент А			
2.	Компонент В			
3.	Эвтектический состав (.....)			
4.	Смесь 1 (.....) и т. д.			

В отчете должны быть представлены: схема установки для определения температур плавления (кристаллизации), кривые охлаждения, градуировочный график, диаграмма плавкости, найденная температура кристаллизации эвтектической смеси, состав эвтектической смеси.

извлечения вещества, растворенного в одном растворителе, другим растворителем (экстрагентом), который не смешивается с первым и лучше растворяет извлекаемое вещество. Извлечение тем полнее, чем больше значение коэффициента распределения отличается от единицы.

Коэффициент распределения K_d — это отношение равновесных концентраций одного и того же компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях.

Для иода

$$K_d = \frac{c_1^o}{c_1^B}, \quad (7.1)$$

где c_1^o и c_1^B — соответственно равновесные концентрации иода в органической и водной фазах. Коэффициент распределения зависит от природы всех веществ, образующих систему, и от температуры; он не зависит от исходного количества экстрагируемого вещества. Выражение (7.1) справедливо только для случая, когда распределяемое вещество находится в одинаковом молекулярном состоянии в каждой из равновесных фаз.

Экстракция может быть однократной, когда экстрагирующий растворитель добавляется в один прием, и многократной (дробной), когда экстрагирующий растворитель добавляется по частям (порциями). Массы вещества, оставшиеся неизвлеченными после однократной (m_1) и многократной экстракции (m_n), рассчитывают по уравнениям:

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{K_d V_2 + V_1}, \quad (7.2)$$

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{K_d (V_2/n) + V_1} \right)^n, \quad (7.3)$$

где m_0 — масса экстрагируемого вещества в растворе, г; V_1 — объем раствора, мл; V_2 — объем экстрагента, мл; V_2/n — объем одной порции экстрагента, мл; n — число экстракций.

Из сравнения уравнений (7.2) и (7.3) видно, что $\frac{V_1}{K_d V_2 + V_1} > \left(\frac{V_1}{K_d \frac{V_2}{n} + V_1} \right)^n$, а следовательно $m_1 > m_n$, т. е. многократная

экстракция теоретически дает более полное извлечение.

Количество извлеченного вещества определяют разными физико-химическими методами. В данной работе рекомендуется фотоэлектродетекторный метод (см. гл. XIV, работу 36). По среднему значению оптической плотности \bar{A} находят массу извлеченного иода, используя калибровочный график в координатах: оптиче-

ская плотность — концентрация иода (мг/10 мл). Общую массу извлеченного иода при однократной (m_3) и многократной (m_3^n) экстракциях находят по формулам:

$$m_3 = 3m_1, \quad (7.4)$$

$$m_3^n = \sum m_1, \quad (7.5)$$

где m_1 — масса иода, найденная по графику.

Зная первоначальную массу иода в водном растворе (m_0), по уравнениям (7.2) и (7.3) рассчитывают массы неизвлеченного иода (m_1 и m_n), а затем теоретически возможные массы извлеченного иода:

$$m_{\text{теор}} = m_0 - m_1, \quad (7.6)$$

$$m_{\text{теор}}^n = m_0 - m_n. \quad (7.7)$$

Степень извлечения иода (в %) находят по уравнениям:

$$\beta_1 = \frac{m_3}{m_0 - m_1} 100\% \quad (7.8)$$

$$\beta_n = \frac{m_3^n}{m_0 - m_n} 100\%. \quad (7.9)$$

Коэффициент распределения целесообразно рассчитывать по результатам многократной экстракции. Так как масса неизвлеченного иода распределена в 100 мл воды, то $c_1^a = \frac{m_0 - \sum m_1}{100}$. Поскольку масса извлеченного иода $\sum m_1$ находится в 30 мл CCl_4 , то

$$c_1^o = \frac{\sum m_1}{30}. \quad \text{Отсюда}$$

$$(K_d)_1 = \frac{c_1^o}{c_1^a} = \frac{\sum m_1 \cdot 100}{30(m_0 - \sum m_1)}. \quad (7.10)$$

Таким образом оценивают приблизительную величину K_d . Более точное определение коэффициента распределения описано в работе 11.

Литература: Учебник, § 6.12, 7.1, 7.2, 14.4—14.5.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М; делительная воронка на 150—250 мл; бюретка на 10 мл; цилиндр на 100 мл; пробирки на 10 мл с пробками на шлифах (3 шт.); колбы на 50 и 200 мл с пробками на шлифах; бутылка для слива органического растворителя; экстрагирующий растворитель (CCl_4 или CHCl_3); водный раствор иода известной концентрации; калибровочный график в координатах оптическая плотность — концентрация иода.

Выполнение работы

Однократная экстракция. 100 мл водного раствора иода помещают в колбу на 200 мл с пробкой на шлифе, отмеряют цилиндром 30 мл тетраоксида углерода и прибавляют его к водному раствору иода. Колбу закрывают пробкой и встряхивают в течение 10 мин, периодически открывая пробку, чтобы выпустить воздух. Затем смесь переливают в делительную воронку и оставляют стоять в течение 5 мин для расслаивания жидкостей. Сливают нижний слой CCl_4 в колбу на 50 мл, стараясь, чтобы в него не попала вода. Колбу закрывают пробкой. Если в процессе встряхивания образовалась эмульсия (слой тетраоксида углерода мутный), то его осушают добавлением хлорида кальция. Оставшийся в делительной воронке водный слой выливают в раковину.

Множественная экстракция. Новую порцию водного раствора иода (100 мл) помещают в колбу на 200 мл с пробкой на шлифе; добавляют из бюретки 10 мл CCl_4 , смесь встряхивают 10 мин, а затем переливают ее в делительную воронку; оставляют стоять 5 мин для расслаивания. Сливают нижний слой CCl_4 в пробирку с пробкой. Оставшийся в делительной воронке водный слой снова сливают в колбу с притертой пробкой, добавляют новую порцию CCl_4 (10 мл) и опыт повторяют. Полученный в результате второй экстракции слой CCl_4 сливают в другую пробирку с пробкой. Опыт повторяют в третий раз.

Оптическую плотность полученных растворов иода в CCl_4 после однократной и множественной экстракции измеряют так, как указано в работе 36.

Обработка экспериментальных данных

1. Экспериментальные данные заносят в табл. 1 и 2.

Таблица 1

№ свето-фильтра	Длина волны λ , нм	Оптическая плотность A	№ свето-фильтра	Длина волны λ , нм	Оптическая плотность A
1	315		5	490	
2	364		6	540	
3	400		7	582	
4	440		8	800	

Наиболее подходящий светофильтр №
 $\lambda = \dots \dots$

2. По уравнениям (7.4), (7.5), (7.10) находят $m_{\text{э}}$, $m_{\text{э}}^n$, $K_{\text{дт}}$, по уравнениям (7.2) и (7.3) — m_1 и m_n , по уравнениям (7.6) и (7.7) — $m_{\text{теор}}$ и $m_{\text{теор}}^n$, по уравнениям (7.8) и (7.9) — степень извлечения

в %. Проводят сравнительную оценку степени извлечения иода при однократной и многократной экстракциях.

Таблица 2

Однократная экстракция			Многократная экстракция			
A	\bar{A}	m_1 , мг/10 мл	№ экстракции	A	\bar{A}	m_1 , мг/10 мл
			1			
			2			
			3			

3. Отчет оформляют в соответствии с требованиями (см. гл. 1). К отчету прилагают принципиальную схему используемого фотоэлектроколориметра.

Работа 11. Определение коэффициента распределения экстракционно-фотометрическим методом

Задачи работы: приготовить серию (5—6) растворов дибазола в хлороформе известных концентраций, измерить их оптическую плотность, построить калибровочный график в координатах оптическая плотность — концентрация; провести экстракцию дибазола хлороформом из 3—4 водных растворов различных концентраций, определить равновесные концентрации дибазола в хлороформе и в водной фазе; рассчитать среднее значение коэффициента распределения.

Теоретическое пояснение. Применение фотометрического метода анализа требует получения окрашенных растворов, что становится возможным при образовании комплексов с соответствующим красителем. Дибазол способен легко образовывать комплекс с гидрофобным красителем бромтимоловым синим (БТС) (в соотношении 1 : 1), который хорошо извлекается хлороформом, окрашивая его в желтый цвет. Оптимальные условия для экстракции образующегося ассоциата следующие: рН водной фазы $\approx 5,0$; соотношение объемов водной и органической фаз не более 2 : 1; краситель следует добавлять в 2—4-кратном избытке; максимальная оптическая плотность при длине волны $\lambda = 417\text{—}421$ нм (светофильтр № 3). Раствор красителя БТС в воде устойчив, краситель хлороформом не извлекается. Закон Бугера выполняется в интервале концентраций 1—14 мкг/мл.

Литература: Учебник, § 6.12, 7.1, 7.2, 14.4—14.5.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М; делительная воронка объемом 50 мл; калиброванные пипетки на 1 мл (4 шт.); пробирки (8—10 шт.); штатив для пробирок; секундомер; хлороформ; 0,03 М раствор красителя БТС; 0,015 М раствор соляной кислоты.

Выполнение работы

Построение калибровочного графика. Готовят серию стандартных растворов дибазола в CHCl_3 различных концентраций. Для этого в 5—6 пробирок с пробками на шлифах отмеряют 0,1; 0,2... мл раствора дибазола в CHCl_3 точной концентрации (200 мкг/мл). В каждую пробирку добавляют по 0,1 мл 0,015 М раствора HCl и по 0,4 мл 0,03 М раствора БТС. Пробирки встряхивают ~ 30 с, затем в них добавляют CHCl_3 до 10 мл. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре (см. работу 36). Для измерения используют кюветы с толщиной слоя $l=1,0$ см и светофильтр № 3. Для каждого раствора измеряют оптическую плотность не менее трех раз, находят ее среднее значение. Строят график в координатах оптическая плотность — концентрация дибазола (мкг/мл).

Экстракция дибазола хлороформом. В делительную воронку последовательно помещают разные объемы (0,4; 0,6; ... 1,0 мл) водного раствора дибазола определенной концентрации (100 мкг/мл) (по заданию), добавляют по 0,1 мл 0,015 М раствора HCl и по 0,4 мл 0,03 М раствора БТС. Объем водной фазы доводят до 20 мл. Прибавляют 10 мл хлороформа. Содержимое воронки осторожно встряхивают ~ 30 с. После расслаивания слой хлороформа сливают и определяют оптическую плотность раствора, как указано выше. Для каждого раствора дибазола в хлороформе измеряют оптическую плотность не менее трех раз. Используя среднее значение \bar{A} , по калибровочному графику находят равновесную концентрацию дибазола в CHCl_3 (мкг/мл). По разности исходной концентрации в водной фазе и равновесной концентрации в органической фазе находят равновесную концентрацию в водной фазе.

Обработка экспериментальных данных

1. Экспериментальные данные заносят в таблицы 1 и 2 по форме:

Таблица 1

Концентрация стандартных растворов дибазола, мкг/мл	Оптическая плотность	
	A	\bar{A}
1 ...		
2
3 ...		

2. Рассчитывают значение коэффициента распределения по формуле (7.1) для всех исследуемых растворов. Находят среднее значение коэффициента распределения K_d .

3. Указывают название используемого прибора, прилагают к отчету его принципиальную схему, а также калибровочный график, выполненный на миллиметровой бумаге.

Таблица 2

Исходная концентрация растворов дибазола в воде, мгк/мл	Оптическая плотность раствора		Равновесные концентрации раствора дибазола, мкг/мл		$K_d = \frac{c^o}{c^в}$
	A	\bar{A}	c^o	$c^в$	
1 ...					
2			
3 ...					

Вопросы для самопроверки

1. Какие требования предъявляются к экстрагирующему растворителю?
2. Одинаков ли эффект извлечения брома из водного раствора, содержащего 30 г брома в 1 л воды при однократной и трехкратной экстракции одним и тем же объемом сероуглерода? Коэффициент распределения $K_d =$

$$= \frac{c^o}{c^в} = 80 \quad \text{при } 293 \text{ К.}$$

3. Вычислите коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и хлороформом, если равновесные концентрации кислоты в воде ($c^в$) и хлороформе (c^o) при 298 К соответственно равны 0,405 и 0,231 моль/л.

Ответ: $K_d = 0,362$.

ГЛАВА 8

Анализ трехкомпонентных систем

Для изображения состояния трехкомпонентной системы требуются четыре координатные оси, соответствующие T , p , c_1 и c_2 . Концентрацию третьего компонента обычно находят по разности общего содержания и суммарного содержания первого и второго компонентов.

Если изучать систему при постоянных температуре и внешнем давлении, то диаграмма будет плоскостной. При выражении концентрации компонентов в молярных долях или в молярных долях в % состав трехкомпонентной системы обычно изображают в виде равностороннего треугольника, используя его свойство: сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на каждую из сторон, равна высоте треугольника. Вершины треугольника отвечают 100%-ному содержанию каждого из компонентов А, В и С. Стороны треугольника отвечают составу двухкомпонентных систем А—В, В—С и С—А. Точки, лежащие внутри треугольника, отвечают составу трехкомпонентной системы.

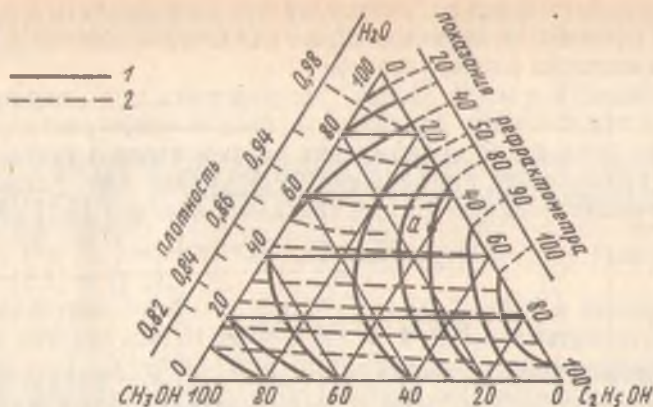


Рис. 8.1. Треугольная диаграмма состояния; зависимость от состава системы:

1 — показателя преломления; 2 — плотности растворов

Содержанию данного компонента будет отвечать длина перпендикуляра, опущенного из этой точки на сторону, противоположную вершине треугольника, соответствующей 100%-ному содержанию данного компонента.

Чтобы определить местоположение точки, характеризующей состав системы, необходимо нанести на треугольник зависимости каких-либо двух свойств системы от состава системы, например плотности и показателя преломления (рис. 8.1). Пересечение этих зависимостей будет искомой точкой (точка *a*). В таком варианте метод сложен, трудоемок и не нашел применения в фармацевтической практике. Анализ трехкомпонентных систем упрощается при сочетании экстракции с рефрактометрией.

Работа 12. Анализ трехкомпонентной системы экстракционно-рефрактометрическим методом

Задачи работы: измерить показатель преломления чистой воды, серии водных растворов первого компонента смеси (гексаметилентетрамина, бензоата натрия или салицилата натрия) и серии водных растворов амидопирина; вычислить факторы F , F^0 и коэффициенты \bar{K} для отдельных компонентов смеси; определить показатель преломления исследуемой трехкомпонентной системы; провести экстракцию амидопирина хлороформом; измерить показатель преломления равновесного водного раствора и воды, насыщенной хлороформом; вычислить концентрацию первого компонента, оставшегося в водной фазе; рассчитать концентрацию амидопирина.

Теоретическое пояснение. При сочетании экстракции и рефрактометрии анализ трехкомпонентных систем сводится к измерению

показателя преломления растворителя, тройной системы и двухкомпонентной системы, полученной после извлечения одного из компонентов подходящим растворителем.

Я. А. Фиалков и Я. М. Сольц, основываясь на аддитивности показателя преломления (показатель преломления раствора складывается из показателя преломления растворителя и растворенных веществ), предложили приближенные формулы для расчета концентраций веществ в двух- (8.1) и трехкомпонентной (8.2) системах:

$$c = \frac{n - n_0}{F^0}, \quad (8.1)$$

$$n = n_0 + F_1^0 c_1 + \bar{F}_2^0 c_2, \quad (8.2)$$

где c — концентрация раствора, мас. доли, %; n — показатель преломления исследуемой системы; n_0 — показатель преломления воды; F^0 — фактор, характеризующий прирост показателя преломления от чистой воды к раствору концентрации 1 мас. доля, % (средняя величина):

$$\bar{F}^0 = F + \bar{K}c; \quad (8.3)$$

F — фактор, характеризующий прирост показателя преломления, приходящийся на концентрацию в 1 мас. долю, %, данного вещества по отношению к показателю преломления воды:

$$F = \frac{n - n_0}{c}; \quad (8.4)$$

\bar{K} — константа, характеризующая изменение величины фактора F при изменении концентрации данного вещества на 1 мас. долю, % (средняя величина).

Применительно к исследуемым в работе системам формула (8.2) принимает вид

$$\bar{n}' = \bar{n}'_0 + \bar{F}_1^0 c_1 + F_{\text{амидоп}}^0 c_{\text{амидоп}}, \quad (8.5)$$

где \bar{F}_1^0 — фактор первого компонента смеси (гексаметилентетрамина, натрия бензоата или натрия салицилата); $F_{\text{амидоп}}^0$ — фактор амидопирина; c_1 и $c_{\text{амидоп}}$ — концентрации первого компонента и амидопирина.

Таким образом, для расчета концентрации вещества в исследуемых трехкомпонентных системах необходимо экспериментально определить величины \bar{F}_1^0 и $F_{\text{амидоп}}^0$ и концентрацию первого компонента в равновесном водном растворе после экстракции амидопирин-хлороформом.

Для определения величины \bar{F}^0 по формуле (8.3) необходимы значения F и \bar{K} .

Для определения F по формуле (8.4) готовят серию водных растворов данного вещества разной концентрации. Зная n_0 , рассчитывают для каждой концентрации значения F' , F'' , F''' ... Значение \bar{K}

находят как среднее из K' , K'' , K''' ..., которые рассчитывают по формулам:

$$K' = \frac{F' - F''}{\Delta c'}; \quad K'' = \frac{F'' - F'''}{\Delta c''}; \quad K''' = \frac{F''' - F''''}{\Delta c'''} \quad (8.6)$$

где Δc — изменение концентрации при переходе от одного раствора к другому; F' , F'' , F''' — соответствующие этим концентрациям величины фактора F .

Зная F и K , рассчитывают F^0 и \bar{F}^0 , а затем c_1 и $c_{\text{амидоп}}$ по уравнениям (8.1) и (8.2).

Литература: Учебник, § 6.12, 7. 1, 7. 2, 15.2, а также дополнительная литература: Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы в химии. — Л.: Химия, 1969; Методические рекомендации по применению рефрактометрии для анализа лекарственных веществ. — Л.: Медицина, 1976; Кулешова М. И., Гусева Л. Н. и др. Пособие по химическому анализу лекарств. — М.: Медицина, 1974.

Оборудование, реактивы: рефрактометр лабораторный; настольная лампа; сухие пробирки (10—12 шт.); калиброванные пипетки на 1 мл; глазные пипетки; пробирки с пробками на шлифах (3—4 шт.); хлороформ.

Выполнение работы

Определение F_1 и $F_{\text{амидоп}}$ по уравнению (8.4). Измеряют показатель преломления воды (n_0) не менее трех раз (рефрактометрия и методика работы на рефрактометре описаны в гл. XIII и в инструкции). Находят среднее значение \bar{n}_0 .

Готовят 5—6 водных растворов первого компонента разной концентрации и столько же водных растворов амидопирин из исходных растворов первого компонента (гексаметилентетрамина, салицилата натрия или бензоата натрия. Высушив призмы рефрактометра, поочередно измеряют показатель преломления каждого раствора. Измерения повторяют три раза, нанося на призмы каждый раз новую порцию раствора. Начинают измерение с меньшей концентрации. При переходе от одного раствора к другому призмы рефрактометра тщательно промывают водой и высушивают фильтровальной бумагой. Находят средние значения показателей преломления растворов (\bar{n}_1 и $\bar{n}_{\text{амидоп}}$).

Измерение показателя преломления исследуемой трехкомпонентной системы. Находят среднее из трех измерений значение n' .

Экстракция амидопирин хлороформом. В две сухие пробирки с пробками на шлифах помещают по 0,5 мл исследуемого раствора, добавляют по 0,5 мл CHCl_3 . Готовят холостой опыт, для чего в третью такую же пробирку помещают 0,5 мл дистиллированной воды и 0,5 мл CHCl_3 .

Пробирки энергично встряхивают 2—3 мин и дают возможность жидкостям расслоиться. В водном верхнем слое находится первый компонент, а в хлороформе — амидопирин.

. Измерение показателя преломления водных растворов первого компонента, полученных при экстракции, и воды, насыщенной хлороформом (холостой опыт). Сухой пипеткой отбирают несколько капель водного слоя из каждой пробирки, начиная с холостой пробы. Проведя по три параллельных измерения, находят средние значения показателя преломления раствора первого компонента (\bar{n}_1) и показателя преломления воды (\bar{n}_0'), насыщенной хлороформом.

Обработка экспериментальных данных

1. По экспериментальным значениям \bar{n}_0 , \bar{n}_1 и $\bar{n}_{\text{амидоп}}$ по формуле (8.4) рассчитывают значения F' , F'' , F''' для обоих компонентов при разных концентрациях, а затем \bar{F}_1 и $\bar{F}_{\text{амидоп}}$.

2. По формуле (8.6) находят значения K' , K'' , K''' для первого компонента, а затем — среднее значение \bar{K}_1 . Для вычисления \bar{K}_1 используют только те значения, которые находят в пределах $(1 \div 6) \cdot 10^{-6}$.

3. По уравнению (8.3) рассчитывают F_1^0 для каждого раствора, а затем \bar{F}_1^0 . Величины $\bar{K}_{\text{амидоп}}$ и $\bar{F}_{\text{амидоп}}^0$ не определяют, а находят $\bar{F}_{\text{амидоп}}$ из серии значений $F_{\text{амидоп}}$ для разных концентраций:

$$F_{\text{амидоп}} = \Sigma \frac{F_{\text{амидоп}}}{n},$$

где n — число измерений. Применяют значение $\bar{F}_{\text{амидоп}}$ вместо $\bar{F}_{\text{амидоп}}^0$.

4. Экспериментальные и расчетные данные заносят в табл. 1 и 2 по форме:

Таблица 1

Состав раствора	№ раствора	Концентрация раствора	Показатель преломления		F (8.4)	K (8.6)	F ⁰ (8.3)
			n	\bar{n}			

5. Находят концентрацию первого компонента по формуле (8.1), которая для данного случая принимает вид: $c_1 = \frac{n - n_0}{F_1^0}$.

6. Концентрацию амидопирин рассчитывают в соответствии с формулой (8.2) по уравнению

$$c_{\text{амидоп}} = \frac{(\bar{n}' - \bar{n}_0') - F_1^0 c_1}{\bar{F}_{\text{амидоп}}}. \quad (8.7)$$

Таблица 2

Трехкомпонентная система		Вода		Вода, насыщенная хлороформом		Водный раствор первого компонента после экстракций амидопирина хлороформом	
n'	$\overline{n'}$	n_0	$\overline{n_0}$	n_0'	$\overline{n_0'}$	n_0'	$\overline{n_1'}$

7. К отчету прилагают принципиальную схему рефрактометра. Оформляют отчет в соответствии с требованиями (см. гл. 1).



Растворы электролитов и ионные равновесия

Электрохимия

ГЛАВА 9

Электрическая проводимость растворов электролитов. Кондуктометрия

Электрическая проводимость раствора — объективное свойство, характеризующее способность проводить электрический ток. Она зависит от количества и природы ионов, природы растворителя и температуры раствора.

Исследования электрической проводимости подразделяют на две большие области: прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

В прямой кондуктометрии по электрической проводимости находят степень и константу диссоциации электролитов, константу устойчивости комплексных соединений, произведение растворимости солей, концентрацию растворенного электролита, примесь сильного электролита в плохо проводящем растворителе и т. д.

При кондуктометрическом титровании по изменению электрической проводимости контролируют взаимодействие титранта и определяемого в растворе вещества; находят эквивалентные точки реакций нейтрализации, осаждения, окисления — восстановления, комплексообразования, вытеснения слабых кислот или оснований из их солей в водных и неводных растворах. В процессе одного кондуктометрического титрования можно определить содержание нескольких компонентов в смесях.

В фармации кондуктометрическое титрование применяют для количественного определения лекарственных веществ в субстанциях и готовых лекарственных формах (таблетках, экстрактах, инъекционных растворах).

Электрическую проводимость находят по сопротивлению, которое измеряют с помощью установки, состоящей из измерительного прибора — кондуктометра и кондуктометрической ячейки.

Работа 13. Измерение электрической проводимости растворов. Определение константы кондуктометрической ячейки

Задачи работы: измерить сопротивление стандартных растворов хлорида калия двух или трех концентраций после термостатирования; рассчитать константу ячейки.

Теоретическое пояснение. Электрическая проводимость G — это величина, обратная сопротивлению R :

$$G = \frac{1}{R}. \quad (9.1)$$

Электрическая проводимость измеряется в сименсах. 1 сименс (См) = 1 Ом⁻¹.

Сопротивление проводника любого вида пропорционально его длине l и обратно пропорционально сечению S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (9.2)$$

где ρ — удельное сопротивление.

Сочетание равенств (9.1) и (9.2) дает:

$$G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}. \quad (9.3)$$

Величина κ , обратная удельному сопротивлению, называется удельной электрической проводимостью. Она представляет собой проводимость 1 м³ раствора, помещенного между параллельными электродами с площадью, равной 1 м², находящимися на расстоянии 1 м. Удельная проводимость измеряется в См/м. Величина κ зависит от природы растворителя и растворенного вещества, его концентрации, температуры, а для слабых электролитов — также от степени диссоциации α :

$$10^{-3}\kappa = \alpha(\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}), \quad (9.4)$$

где λ_{K^+} и λ_{A^-} — эквивалентные электрические проводимости катиона и аниона.

Эквивалентная электрическая проводимость представляет собой проводимость раствора, помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии 1 м, а площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержалась молярная масса эквивалента вещества (моль). Эквивалентная электрическая проводимость измеряется в См·м²/моль:

$$\lambda = \lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}. \quad (9.5)$$

В бесконечно разбавленных растворах электролитов $c \rightarrow 0$, межионное взаимодействие исчезает, поэтому $\lambda \rightarrow \lambda^\infty$, $\lambda_{K^+} \rightarrow \lambda_{K^+}^\infty$, $\lambda_{A^-} \rightarrow \lambda_{A^-}^\infty$.

$$\lambda^\infty = \lambda_{K^+}^\infty + \lambda_{A^-}^\infty, \quad (9.6)$$

где λ^∞ , $\lambda_{K^+}^\infty$, $\lambda_{A^-}^\infty$ — предельные эквивалентные электрические проводимости соответственно электролита, катиона и аниона.

Уравнение (9.6) выражает закон Кольрауша о независимом движении ионов. Величины $\lambda_{K^+}^\infty$ и $\lambda_{A^-}^\infty$ — для некоторых ионов в вод-

ном растворе приведены в табл. 7 Приложения.

Для измерения электрической проводимости исследуемый раствор помещают в кондуктометрическую ячейку, схема которой изображена на рис. 9.1. В корпусе 3 укреплены платиновые электроды 1, подключаемые к кондуктометру выводами 4. Для получения точных и воспроизводимых измерений электроды платинируют — электролитически наносят на их поверхность платиновую чернь, увеличивающую поверхность. Площадь электродов и расстояние между ними подбирают в зависимости от значения измеряемого сопротивления. Чем больше сопротивление, т. е. меньше удельная электрическая проводимость, тем большую поверхность должны иметь электроды и тем меньше должно быть расстояние между ними.

Рис. 9.1. Кондуктометрическая ячейка:

1 — платиновые электроды; 2 — силовые линии в межэлектродном пространстве; 3 — корпус ячейки; 4 — выводы для подключения к кондуктометру; 5 — уровень раствора ($h > 3-4$ см)

Согласно равенству (9.3)

$$\kappa = G \frac{l}{S}. \quad (9.7)$$

Отношение усредненного пути движения ионов в растворе к площади их перемещения l/S называют константой ячейки K_{κ} :

$$K_{\kappa} = \frac{l}{S}. \quad (9.8)$$

Величину K_{κ} нельзя найти простым измерением l и S , так как путь движения ионов в электродном пространстве трудно измерить из-за его сложности (рис. 9.1), а фактическая поверхность платинированных электродов больше геометрической поверхности. В связи

с этим константу ячейки определяют измерением сопротивления стандартных растворов хлорида калия (R_{KCl}), удельная электрическая проводимость которых известна (см. табл. 6 Приложения).

Удельная электрическая проводимость обладает аддитивностью и складывается из проводимостей всех компонентов раствора. Учитывая это свойство и исходя из равенств (9.1), (9.3) и (9.8), получаем

$$K'_я = R_{KCl}(\kappa_{KCl} + \kappa_{H_2O}). \quad (9.9)$$

Так как $\kappa_{KCl} \gg \kappa_{H_2O}$, то проводимостью воды можно пренебречь. Отсюда

$$K_я = R_{KCl}\kappa_{KCl}. \quad (9.10)$$

На основе равенства (9.4)

$$\kappa_{KCl} = c_{KCl}(\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot 10^3. \quad (9.11)$$

Сопротивление растворов измеряют с помощью кондуктометра, в основе конструкции которого лежит схема четырехплечевого уравновешенного моста (рис. 9.2). Генератор подает на схему ток частотой 1150 Гц. Плечи моста R_1 и R_2 — активные сопротивления, сумма которых постоянна, а отношение может меняться кратно 10:

$$\frac{R_1}{R_2} = 10^n, \text{ где } n = -2; -1; 0; 1; 2; 3; 4.$$

Два других плеча представляют собой ячейку с исследуемым раствором R_x и трехдекадный магазин сопротивлений R_{mag} . Так как кондуктометрическая ячейка с раствором на переменном токе обладает не только активным сопротивлением R_x , но и реактивным (емкостным), для компенсации емкостной составляющей полной проводимости ячейки в схему включают переменный конденсатор C . При измерении сопротивления R_x мост балансируют, т. е. так меняют величины R_1/R_2 , R_{mag} и C , чтобы нуль-инструмент (I — индикатор) показал минимум тока. В момент баланса моста выполняется соотношение

$$R_x = R_{mag} \frac{R_1}{R_2} = R_{mag} \cdot 10^n,$$

позволяющее определить сопротивление помещенного в ячейку раствора. Современные цифровые мосты переменного тока (например, Р-5010) балансируются автоматически и измеряют сопротивление раствора в ячейке за доли секунды.

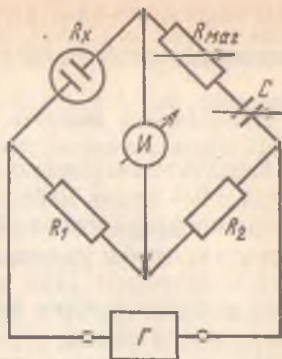


Рис. 9.2. Схема моста для измерения сопротивления:

I — индикатор; G — генератор переменного тока; C — конденсатор емкостной компенсации; R_1 , R_2 , R_{mag} — сопротивление плеч моста; R_x — сопротивление ячейки с раствором

Оборудование, реактивы: мост переменного тока, кондуктометрическая ячейка, термостат, отрегулированный на $(298 \pm 0,1)$ К; растворы КСl концентраций 0,1; 0,05; 0,02 М; 3—4 стакана или колбы вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

Кондуктометрическую ячейку ополаскивают дистиллированной водой и 2—3 раза небольшим объемом исследуемого (наиболее разбавленного) раствора. Затем наливают такой объем исследуемого раствора, чтобы уровень жидкости превышал на 3—4 см верхний край электродов. При всех измерениях объем раствора в ячейке должен быть одним и тем же, поэтому наполняют ячейку до метки, помещают в термостат и выдерживают 10—15 мин. Одновременно погружают в термостат стаканы или колбы с раствором КСl других концентраций. Через 10—15 мин ячейку подключают к кондуктометру, не вынимая ее из термостата. Измеряют сопротивление раствора несколько раз, чтобы получить воспроизводимые значения трех цифр на магазине сопротивлений кондуктометра. Далее переходят к измерению R более концентрированного раствора. Для этого из ячейки выливают раствор, сопротивление которого измерено, ополаскивают ее исследуемым раствором 2—3 раза, заполняют, как указано выше, и погружают в термостат.

Показателем окончания прогрева раствора служит получение постоянной величины R в течение 5—10 мин (в пределах ошибки измерений $\pm 1\%$).

После проведения всех измерений ячейку заполняют дистиллированной водой.

Обработка экспериментальных данных

Экспериментальные данные представляют в виде таблицы.

№ п/п	Концентрация КСl с, моль/л	Удельная электрическая проводимость $\kappa_{КСl}$, См/м	Сопротивление $R_{КСl}$, Ом	Константа ячейки K_j , м ⁻¹

Рассчитывают для каждого раствора K_j по уравнению (9.10) и обрабатывают результаты расчетов статистически с использованием t -критерия, как описано в гл. 1. Значения $\kappa_{КСl}$ см. табл. 6 Приложения.

В отчете приводят мостовую схему измерения сопротивления и рисунок кондуктометрической ячейки.

Вопросы для самопроверки

1. Какие факторы влияют на удельную и эквивалентную электрическую проводимость растворов сильных и слабых электролитов?
2. Что такое константа кондуктометрической ячейки и как она определяется?
3. Нарисуйте мостовую схему для измерения сопротивления растворов. Приведите уравнение баланса моста.

Работа 14. Определение константы диссоциации слабой кислоты по электрической проводимости раствора

Задачи работы: приготовить растворы слабой кислоты заданных концентраций; их термостатировать; измерить сопротивление; рассчитать удельную и эквивалентную электрическую проводимость; степень и константу диссоциации слабой кислоты.

Теоретическое пояснение. Способность слабого электролита, например слабой одноосновной кислоты HA , к диссоциации согласно уравнению $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ количественно характеризуется константой диссоциации

$$K_c = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{c\alpha c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (9.12)$$

где α — степень диссоциации; c_{HA} — исходная концентрация кислоты; $c\alpha$ — концентрация образующихся при диссоциации ионов водорода (или анионов кислоты); $c - c\alpha = c(1 - \alpha)$ — концентрация недиссоциированной кислоты.

Константу диссоциации K_c называют концентрационной или классической константой. Она зависит от природы слабого электролита, природы растворителя и температуры, но не зависит от концентрации, хотя в некоторой степени изменяется с изменением ионной силы раствора.

В растворах слабых электролитов λ меняется с концентрацией, потому что изменяется степень диссоциации. При бесконечном разбавлении $\alpha \rightarrow 1$, $\lambda \rightarrow \lambda^\infty$. Следовательно, степень диссоциации слабого электролита может быть найдена из отношения

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}. \quad (9.13)$$

С учетом (9.13) уравнение (9.12) принимает вид

$$K_c = \frac{c\lambda^2}{\lambda^\infty(\lambda^\infty - \lambda)}. \quad (9.14)$$

Для расчета константы диссоциации по уравнению (9.14) необходимо знать концентрацию слабой кислоты c , эквивалентную электрическую проводимость λ при этой концентрации и предельную эквивалентную электрическую проводимость λ^∞ .

Предельную эквивалентную электрическую проводимость рассчитывают по уравнению (9.6), а подвижность ионов $\lambda_{\text{H}^+}^{\infty}$ и $\lambda_{\text{A}^-}^{\infty}$ находят в табл. 7 Приложения.

Эквивалентную электрическую проводимость ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) растворов заданных концентраций находят по формуле

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{c}, \quad (9.15)$$

где c — молярная концентрация эквивалента; $1000/c$ — объем раствора (м^3), приходящийся на 1 молярную массу эквивалента; κ — удельная электрическая проводимость раствора, рассчитываемая по уравнению

$$\kappa = \frac{K_a}{R} \quad (9.16)$$

(см. теоретическое пояснение к работе 13).

Литература: Учебник, § 10.1—10.8.

Оборудование и реактивы: мост переменного тока; ячейка с платиновыми платинированными электродами и известной константой; термостат, отрегулированный на $298 \pm 0,1$ К; исходные растворы исследуемой слабой кислоты в интервале концентраций 0,1—0,05 моль/л, дважды дистиллированная вода; 5—6 стаканов или колб вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

Готовят 3—5 растворов исследуемой слабой кислоты по 50 мл в пределах концентрации 0,02—0,05 моль/л. Для этого рассчитывают объем исходной кислоты ($V_{\text{H}_2\text{A,исх}}$) известной концентрации ($c_{\text{H}_2\text{A,исх}}$), который необходимо взять для приготовления 50 мл раствора с заданной концентрацией ($c_{\text{H}_2\text{A,иссл}}$):

$$50c_{\text{H}_2\text{A,иссл}} = c_{\text{H}_2\text{A,исх}}V_{\text{H}_2\text{A,исх}}$$

Тогда объем воды, который необходимо добавить к объему кислоты до 50 мл, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - V_{\text{H}_2\text{A,исх}}$.

Исходную кислоту и воду отмеривают бюретками, полученные растворы перемешивают, помещают в термостат и измеряют сопротивление растворов, как указано в работе 13, начиная с наиболее разбавленного.

Обработка экспериментальных данных

Для каждого раствора исследуемой кислоты рассчитывают κ по уравнению (9.16) и λ по уравнению (9.15). По уравнению (9.6) и табл. 7 Приложения находят λ^{∞} исследуемой кислоты. Затем рассчитывают α по уравнению (9.13) и K_c — по уравнению (9.14) или (9.12).

Поскольку концентрации исследуемых растворов находятся в узком интервале, то найденные значения K_c должны быть практически постоянными, т. е. не изменившимися под влиянием ионной силы. Поэтому их можно обработать статистически. Обработку с применением t -критерия см. в гл. 1.

В отчете представляют мостовую схему измерения сопротивления, рисунок кондуктометрической ячейки, графики $\alpha = f(c)$, $\kappa = f(c)$, $\lambda = f(c)$. Результаты экспериментов и расчетов заносят в таблицу по форме:

№ раствора	c , моль/л	κ , См/м	λ , См·м ² /моль	α	α^2	$c^2\alpha$	$1-\alpha$	K_c	pK_c

Классическая константа диссоциации $K_c = \dots \pm \dots$

Вопросы для самопроверки

1. Что характеризует константа диссоциации слабого электролита, от чего она зависит?
2. Как по электрической проводимости раствора слабой кислоты найти константу ее диссоциации?
3. Покажите, что зависимость $\lg \lambda = f(\lg c)$ для слабого электролита должна быть близка к линейной. В чем причины ее искажения?
4. Эквивалентная электрическая проводимость уксусной кислоты при концентрации $5,91 \cdot 10^{-3}$ моль/л равна $20,96 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль. Рассчитайте константу диссоциации и рН раствора кислоты. Величину λ^∞ найдите по данным табл. 7 Приложения.

Ответ: $K_c = 1,5 \cdot 10^{-5}$, рН = 3,50.

Работа 15. Исследование зависимости эквивалентной электрической проводимости от концентрации и определение λ^∞

Задачи работы: измерить сопротивление растворов; рассчитать удельную и эквивалентную электрическую проводимость; определить λ^∞ ; рассчитать коэффициент электрической проводимости.

Теоретическое пояснение. В растворах сильных электролитов происходит полная диссоциация на ионы, участвующие в хаотическом тепловом движении. Электростатическое взаимодействие ионов частично упорядочивает их расположение, так что вблизи данного иона более вероятно нахождение противоположно заряженных ионов. Вокруг центрального иона формируется симметричная ионная атмосфера с зарядом, равным по величине, но противоположным по знаку заряду центрального иона (рис. 9.3, а).

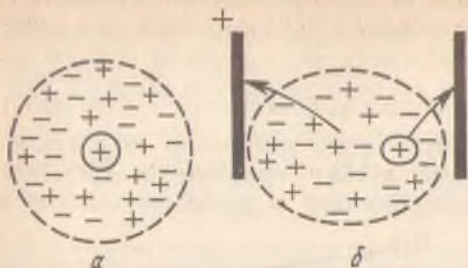


Рис. 9.3. Центральный ион и ионная атмосфера:

a — без электрического поля; *b* — при наложении электрического поля

требуется время, называемое временем релаксации. Позади движущегося иона оказывается избыток ионов противоположного знака, электростатически тормозящих центральный ион. Такое торможение называется релаксационным (*релаксационный эффект*). При движении ионная атмосфера увлекает за собой молекулы растворителя, поэтому среда, в которой движется центральный ион, перемещается ему навстречу. Этот вид торможения называется электрофоретическим (*электрофоретический эффект*).

Такие представления о структуре растворов сильных электролитов позволили П. Дебаю, Е. Хюккелю и Л. Онзагеру получить зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации:

$$\lambda = \lambda^\infty - (B_1 \lambda^\infty + B_2) c^{1/2}. \quad (9.17)$$

Первый член в скобках учитывает релаксационный, второй — электрофоретический эффект. Величины B_1 и B_2 зависят от температуры, вязкости η и диэлектрической проницаемости ϵ растворителя и заряда ионов. Если в растворе находятся однозарядные ионы, то

$$B_1 = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}}; \quad B_2 = \frac{82,4}{(\epsilon T)^{1/2} \eta}.$$

Для водных растворов одно-одновалентных электролитов при 298 К

$$\lambda = \lambda^\infty - (0,23 \lambda^\infty + 60,65 \cdot 10^{-4}) c^{1/2}. \quad (9.18)$$

Сильные одно-одновалентные электролиты описываются уравнением (9.18) в большем интервале концентраций (рис. 9.4, 1), чем многовалентные (рис. 9.4, 2), а слабые электролиты ему не подчиняются (рис. 9.4, 3). Зависимости $\lambda = f(c^{1/2})$, представленные на рис. 9.4, позволяют установить качественно, к каким электролитам (сильным или слабым) относится исследуемое вещество в данном растворителе. Линейная экстраполяция к $c \rightarrow 0$ позволяет найти λ^∞

сильного электролита, как отрезок на ординате. Дифференцирование уравнения (9.18) дает теоретическую величину наклона зависимости $\lambda = f(c^{1/2})$:

$$a_{\text{теор}} = \frac{d\lambda}{dc^{1/2}} = -(0,23\lambda^\infty + 60,65^{-4}). \quad (9.19)$$

По линейному участку графика $\lambda = f(c^{1/2})$ или методом наименьших квадратов находят экспериментальную величину наклона $a_{\text{эксп}}$ и оценивают относительную разницу:

$$\Delta a = \frac{a_{\text{эксп}} - a_{\text{теор}}}{a_{\text{теор}}}. \quad (9.20)$$

По величине Δa судят о силе электролита и его состоянии в данном растворителе. Если $\Delta a \leq 0$, вещество является сильным электролитом, а в противоположном случае — слабым. Изменение межмолекулярного взаимодействия в растворе сильного электролита при изменении концентрации обобщенно учитывает коэффициент электрической проводимости:

$$f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}. \quad (9.21)$$

Как и степень диссоциации слабых электролитов (уравнение 9.13), величина $f_\lambda \rightarrow 1$ при $c \rightarrow 0$, так как в бесконечно разбавленном растворе межмолекулярное взаимодействие практически отсутствует.

Литература: Учебник, § 10.1—10.7.

Оборудование и реактивы. Мост переменного тока; термостат, отрегулированный на $(298 \pm 0,1)$ К; кондуктометрическая ячейка с платиновыми платинированными электродами и известной константой; растворы исследуемых электролитов известной концентрации; дистиллированная вода; 4—5 мерных колб вместимостью 100 мл; 4—5 стаканов вместимостью 100 мл.

Выполнение работы

Готовят 4—5 растворов сильного электролита в интервале концентраций 0,05—0,001 М посредством последовательного разбавления. Например, если требуется приготовить из 0,1 М раствора 0,05 М раствор, то следует разбавить исходный 0,1 раствор в 2 ра-

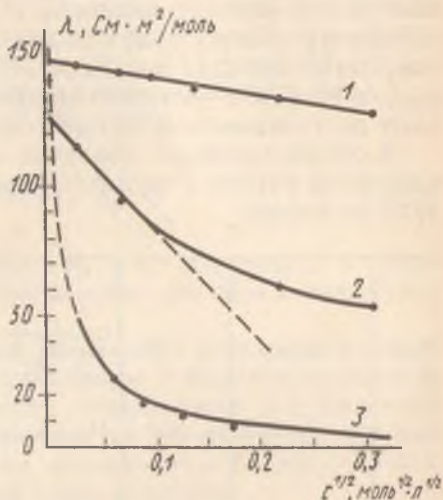


Рис. 9.4. Зависимость эквивалентной электрической проводимости от $c^{1/2}$ для сильных (1 — KCl, 2 — ZnSO₄) и слабых (3 — CH₃COOH) электролитов при 298 К

за. Измеряют электрическую проводимость растворов, начиная с наиболее разбавленного (методика измерения сопротивления и расчета проводимости описана в работе 13).

Обработка результатов эксперимента

Для каждого раствора по уравнениям (9.16) и (9.15) рассчитывают κ и λ , находят величины $c^{1/2}$ и строят график $\lambda=f(c^{1/2})$. По линейному участку графика или методом наименьших квадратов (см. гл. 1) находят $a_{\text{эксп}}$ и λ^∞ . По уравнению (9.19) определяют $a_{\text{теор}}$, а по (9.20) — относительную разницу $a_{\text{эксп}}$ и $a_{\text{теор}}$. Рассчитывают по уравнению (9.21) величины f_λ и строят график $f_\lambda=f(c)$.

В отчете приводят название исследуемого вещества, значение константы ячейки. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу по форме:

№ п/п	с, моль/л	$c^{1/2}$	Сопротивление раствора R, Ом	Электрическая проводимость		Коэффициент электрической проводимости f_λ
				удельная κ , См/м	эквивалентная λ , См·м ² /моль	

Приводят графики зависимости $\lambda=f(c^{1/2})$ и $f_\lambda=f(c)$, величины λ^∞ , $a_{\text{теор}}$, $a_{\text{эксп}}$ и Δa . По форме графика $\lambda=f(c^{1/2})$ и знаку Δa делают вывод о силе электролита, а по зависимости $f_\lambda=f(c)$ — об изменении межмолекулярного взаимодействия с концентрацией.

Вопросы для самопроверки см. работу 14.

Работа 16 (УИРС). Определение константы диссоциации и эквивалентной электрической проводимости при бесконечном разбавлении слабого электролита — лекарственного вещества в неводном растворителе — диметилформамиде (ДМФА)

Неводные растворы еще мало исследованы, и значения констант диссоциации в них, необходимые, например, для оценки условий и возможности количественного определения, как правило, отсутствуют в литературе. Величины ионных эквивалентных проводимостей при бесконечном разбавлении, достаточно полно представленные для водных растворов, для неводных растворов также мало изуче-

ны. Отсутствие данных о λ^∞ делает невозможным расчет константы диссоциации по уравнению (9.14).

К. Краус и В. Брэй предложили несложный метод обработки данных о проводимости растворов, в котором K_c и λ^∞ получают без дополнительных экспериментов.

Задачи работы. Пользуясь Учебником (§ 10.7.3), теоретическими пояснениями к работам 13—15, а также пособием Дулицкая Р. А. и Фельдман Р. И. Практикум по физической и коллоидной химии (М., Высшая школа, 1978, с. 110—111), составить теоретическое пояснение и методику эксперимента к данной работе. Самостоятельно привести уравнение (9.14) к виду

$$\kappa \cdot 10^{-3} = K_c (\lambda^\infty)^2 \frac{1}{\lambda} - K_c \lambda^\infty \quad (9.22)$$

и считать, что при $T = \text{const}$ величины K_c и λ^∞ постоянны. В этом случае равенство (9.22) является уравнением прямой в координатах $\kappa = f(1/\lambda)$.

Получить набор оборудования и реактивов: кондуктометр, закрывающуюся пробкой на шлифе стеклянную кондуктометрическую ячейку на 20—30 мл с отожженными электродами и с известной константой, термостат, отрегулированный на $298 \pm 0,1$ К, 3—4 сухих пикнометра, сухие пипетки на 25 мл, исследуемую кислоту, ДМФА с известной удельной электрической проводимостью.

Взять на аналитических весах точную навеску исследуемой кислоты для приготовления 50 мл 0,1 М раствора в ДМФА. Приготовить методом последовательного разведения 4—5 растворов в интервале концентраций 0,05—0,005 моль/л, измеряя рассчитанные объемы исходного раствора кислоты и ДМФА пипетками.

Измерить сопротивление приготовленных растворов в термостате, как указано в работе 13.

Рассчитать κ для всех растворов по уравнению $\kappa = K_n/R - \kappa_{\text{ДМФА}}$, подставив в него удельную электрическую проводимость чистого ДМФА.

По уравнению (9.15) рассчитать λ для всех растворов и построить график в координатах $\kappa \cdot 10^{-3} = f(1/\lambda)$ согласно уравнению (9.22). По отрезку на оси ординат и наклону $\text{tg } \alpha$ найти K_c и λ^∞ .

Так как $a = -K_c \lambda^\infty$ и $\text{tg } \alpha = K_c (\lambda^\infty)^2$, то $\lambda^\infty = \frac{\text{tg } \alpha}{a}$, $K_c = \frac{a}{\lambda^\infty}$.

Составить отчет согласно требованиям (гл. 1), в котором указать название исследуемого вещества, значения удельной электрической проводимости растворителя, константу кондуктометрической ячейки. Данные эксперимента и расчетов представить в виде таблицы (по аналогии с работами 13—15). Отчет должен включать вывод уравнения (9.22), график $\kappa = f(1/\lambda)$ и результаты его обработки, оценку погрешности определения λ^∞ и K_c .

Работа 17. Определение растворимости труднорастворимого вещества по удельной электрической проводимости раствора

Задачи работы: отмыть исследуемое труднорастворимое вещество; измерить сопротивление воды и насыщенного раствора этого вещества; рассчитать удельную электрическую проводимость, растворимость и произведение растворимости.

Теоретическое пояснение. Произведение растворимости труднорастворимого вещества, диссоциирующего на ν_+ катионов и ν_- анионов, выражается через активность a_K катиона и a_A аниона:

$$L_a = (a_{K^+})^{\nu_+} (a_{A^-})^{\nu_-}. \quad (9.23)$$

Активность в растворе труднорастворимого соединения можно считать равной концентрации; поэтому

$$L_c = (c_{K^+})^{\nu_+} (c_{A^-})^{\nu_-}. \quad (9.24)$$

Так как исследуемый раствор практически бесконечно разбавлен, степень диссоциации электролита близка к единице. В таком растворе концентрацию насыщенного раствора труднорастворимого электролита находят из уравнения (9.4):

$$c = S = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{\lambda_{K^+}^{\infty} + \lambda_{A^-}^{\infty}}. \quad (9.25)$$

Ионные эквивалентные электрические проводимости находят из справочных таблиц.

Измерение сопротивления сильно разбавленных растворов проводят в ячейках с гладкими платиновыми электродами или с электродами, предварительно платинированными, а затем отожженными в пламени горелки. Такие электроды называют серыми. Применение платинированных электродов для исследования плохо проводящих растворов (чистых растворителей, растворов труднорастворимых солей, неводных растворов) может привести к большим ошибкам из-за адсорбционно-десорбционных процессов на электродах. Однако на гладких платиновых электродах в концентрированных и умеренно разбавленных растворах могут идти поляризационные процессы, затрудняющие измерения. При определении κ сильно разбавленных растворов необходимо учитывать κ_{H_2O} , так как в этом случае неравенство $\kappa_{p-ра} \gg \kappa_{H_2O}$ несправедливо. Пренебрежение величиной κ_{H_2O} приводит к значительным ошибкам.

Электроды в кондуктометрической ячейке для работы 17 должны быть расположены на высоте 2—3 см от дна для исключения влияния на результаты измерений осадка и вращения магнитной мешалки.

Литература: Учебник, § 10.1—10.7.

Оборудование и реактивы. Мост переменного тока; термостат, отрегулированный на $298 \pm 0,1$ К; магнитная мешалка; кондуктометрическая ячейка с пробкой на шлифе, с гладкими платиновыми электродами, константа ячейки известна; ступка, коническая колба на 200 мл с пробкой на шлифе; дистиллированная вода ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \leq 2 \div 3 \cdot 10^{-4}$ См/м); труднорастворимая исследуемая соль.

Выполнение работы

Для очистки исследуемого вещества от водорастворимых примесей 1—2 г его растирают в ступке, переносят в коническую колбу, заливают 100 мл очищенной воды и перемешивают 10—15 мин с помощью магнитной мешалки. Мешалку выключают, дают осадку осесть и отстоявшуюся промывную воду сливают. Повторяют отмывку 2—3 раза. Параллельно измеряют сопротивление воды, как описано в работе 13. Осадок в колбе заливают водой, взбалтывают и полученную взвесь переносят в кондуктометрическую ячейку, где перемешивают 10—15 мин магнитной мешалкой. Ячейку с полученным насыщенным раствором переносят в термостат и измеряют его сопротивление, как указано в работе 13.

Обработка результатов измерений

Рассчитывают удельную электрическую проводимость воды по уравнению (9.16), раствора — по уравнению, аналогичному (9.9); растворимость — по уравнению (9.25), взяв величины λ^∞ соответствующих ионов из справочной табл. 7 Приложения. Рассчитывают произведение растворимости по уравнению (9.24).

Оценивают погрешность измерения $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$ следующим образом. Уравнение (9.24) при $\nu_+ = \nu_- = 1$ и $c = S$ превращается в $L_c = S^2$, откуда

$$\frac{\Delta L}{L} = 2 \frac{\Delta S}{S}.$$

Согласно уравнениям (9.25), (9.16) и (9.10) находим соответственно равенства:

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta \kappa}{\kappa}; \quad \frac{\Delta \kappa}{\kappa} = \frac{\Delta K_{\text{я}}}{K_{\text{я}}} + \frac{\Delta R}{R}; \quad \frac{\Delta K_{\text{я}}}{K_{\text{я}}} = \frac{\Delta R}{R}.$$

Ошибками табличных величин $\kappa_{\text{КСЛ}}$ и λ^∞ можно пренебречь. Тогда

$$\frac{\Delta L}{L} = 4 \frac{\Delta R}{R} = 4(\pm 0,01) = \pm 0,04.$$

(Относительная ошибка измерения сопротивления на кондуктометре $\pm 1\%$, т. е. $\Delta R/R = \pm 0,01$.)

Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу по форме:

Вода		Раствор исследуемого вещества		Растворимость S моль/л	Произведение растворимости L_c
сопротивление R , Ом	удельная электрическая проводимость κ , См/м	сопротивление R , Ом	удельная электрическая проводимость κ , См/м		

Приводят эквивалентные электрические проводимости при бесконечном разбавлении, величину постоянной ячейки, результаты оценки погрешности, дают схему ячейки и моста для кондуктометрических измерений.

Вопросы для самопроверки

1. Как по электрической проводимости раствора труднорастворимого вещества найти произведение растворимости?
2. В чем особенности измерения электрической проводимости сильно разбавленных растворов?
3. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора бензоата серебра при 298 К равна $9,08 \cdot 10^{-2}$ См/м, а проводимость воды, на которой приготовлен раствор, $3,8 \cdot 10^{-4}$ См/м. Рассчитайте произведение растворимости бензоата серебра (подвижности ионов см. табл. 7 Приложения)

Ответ: $9,19 \cdot 10^{-5}$.

Работа 18. Прямое кондуктометрическое определение концентрации сильных электролитов

Задачи работы: измерить сопротивление и рассчитать κ растворов известной концентрации; получить калибровочный график или его уравнение; определить концентрацию того же электролита по его удельной электрической проводимости.

Теоретическое пояснение. Методом прямой кондуктометрии измеряют удельную электрическую проводимость исследуемого раствора сильного электролита и по заранее построенному калибровочному графику или по уравнению типа

$$c = ax - b \quad (9.26)$$

находят его концентрацию. Величина a и b — постоянные для данного вещества и условий определения.

Связь между удельной электрической проводимостью и концентрацией дает уравнение (9.4). Степень диссоциации сильного электролита в разбавленном растворе равна единице, эквивалентная элек-

трическая проводимость в небольшом интервале изменений концентраций практически постоянна. Это обеспечивает линейность зависимости $\kappa = f(c)$.

Преимущества прямого кондуктометрического определения — быстрота и точность анализа, возможность автоматизации массовых однотипных анализов. Примеси неэлектролитов (крахмал, сахар, тальк), содержащиеся в таблетках, не мешают кондуктометрическому определению. Недостаток метода — примесь постороннего электролита может вызвать ошибку анализа.

Литература: Учебник, § 10.1—10.7.

Оборудование и реактивы. Мост переменного тока; термостат, отрегулированный на $298 \pm 0,1$ К; кондуктометрическая ячейка с платиновыми электродами (константа ячейки известна); 4—5 мерных колб на 100 мл; 4—5 стаканов той же вместимости; растворы сильных электролитов, применяемые в фармации: соляная кислота, бензоат, салицилат, гидрокарбонат натрия; сульфат магния или хлорид кальция, дистиллированная вода.

Выполнение работы

Разбавлением исходного раствора в мерных колбах готовят по заданию 4—5 растворов сильного электролита. Интервал изменения концентраций 5—10% от исходной. Измеряют сопротивление приготовленных растворов неизвестной концентрации, как описано в работе 13.

Обработка результатов эксперимента

Для каждого раствора по уравнению (9.16) вычисляют κ , строят график в координатах c — κ . По графику, зная κ исследуемого раствора, находят концентрацию. Можно найти коэффициенты a и b уравнения (9.26) методом наименьших квадратов (гл. 1) и по значению κ рассчитать концентрацию.

Погрешность анализа оценивают, подставив в уравнение (9.26) значения κ растворов и сопоставив концентрации приготовленных растворов с результатами расчета.

Статистическую обработку результатов см. гл. 1.

В отчете указывают название исследуемого вещества и константу кондуктометрической ячейки; приводят график $c = f(\kappa)$, результаты определения коэффициентов a и b в уравнении (9.26), вид уравнения с этими коэффициентами, расчет неизвестной концентрации и оценку погрешности анализа. Результаты заносят в таблицу по форме:

№ п/п	Концентрация c , моль/л	Сопротивление, R , Ом	Удельная электрическая проводимость κ , См/м

Вопросы для самопроверки

1. Как прямым кондуктометрическим методом определить содержание сильного электролита в растворе?

2. По данным табл. 6 Приложения построить калибровочный график $\kappa = f(c)$ для хлорида калия и найти по нему концентрацию раствора, сопротивление которого в ячейке с константой $88,4 \text{ м}^{-1}$ равно 686 Ом при 298 К .

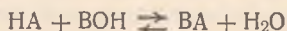
Ответ: $9,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Работа 19. Определение содержания лекарственного вещества в таблетке прямым кондуктометрическим методом с химическим воздействием на систему

Задачи работы: измерить сопротивление раствора реагента; внести точную навеску исследуемого вещества; измерить сопротивление раствора; рассчитать удельную электрическую проводимость и ее изменения; получить калибровочный график или его уравнение; определить содержание вещества в таблетке.

Теоретическое пояснение. Прямое кондуктометрическое определение слабых электролитов, как это описано в работе 18, практически невозможно. Абсолютные величины κ слабых электролитов малы, зависимость $\kappa = f(c)$ имеет нелинейный характер. Добавление анализируемого вещества в раствор реагента, с ним взаимодействующего, вызывает изменение удельной электрической проводимости раствора, которое при определенных условиях пропорционально концентрации этого вещества. Такой метод называют *прямым кондуктометрией с химическим воздействием на систему*.

Рассмотрим пример прямого кондуктометрического анализа слабых оснований. В качестве реагента применяют раствор сильной кислоты HA известной концентрации c_p ; его удельная электрическая проводимость $10^{-3} \kappa_{\text{нач}} = c_p \lambda_{\text{HA}}$. После добавления слабого основания ВОН с концентрацией c_0 при условии $c_0 < c_p$ происходит нейтрализация по реакции



В полученном растворе находятся образовавшаяся соль BA в концентрации c_0 и избыток реагента HA в концентрации $c_p - c_0$. На

основании аддитивности находим удельную электрическую проводимость полученного раствора (κ):

$$\kappa = \kappa_{\text{ВА}} + \kappa_{\text{избНА}},$$

$$\kappa \cdot 10^{-3} = c_0 \lambda_{\text{ВА}} + (c_p - c_0) \lambda_{\text{НА}}.$$

Получим изменение удельной электрической проводимости, считая, что объем раствора не меняется при добавлении анализируемого слабого основания:

$$\Delta \kappa = \kappa_{\text{НАЧ}} - \kappa, \quad (9.27)$$

$$\Delta \kappa \cdot 10^{-3} = c_0 (\lambda_{\text{Н}^+} - \lambda_{\text{В}^+}). \quad (9.28)$$

Так как по уравнению реакции вместо сильной кислоты НА образуется эквивалентная масса соли ВА, концентрация раствора не меняется. Поэтому разность ионных эквивалентных электрических проводимостей ($\lambda_{\text{Н}^+} - \lambda_{\text{В}^+}$) есть величина постоянная, а изменение удельной электрической проводимости раствора прямо пропорционально концентрации анализируемого слабого основания [уравнение (9.28)].

На практике в раствор реагента вносят массы анализируемого вещества, каждый раз определяя $\Delta \kappa$. Строят линейный график $m = f(\Delta \kappa)$, где m — масса вещества, или получают уравнение

$$m = a \Delta \kappa - b, \quad (9.29)$$

аналогичное (9.26). Коэффициенты a и b находят методом наименьших квадратов (см. гл. 1).

Прямая кондуктометрия с химическим воздействием на систему сочетает быстроту прямого кондуктометрического метода с возможностями кондуктометрического титрования. В этом методе могут использоваться не только реакции нейтрализации, но и осаждения, вытеснения из солей, комплексообразования. Примесь постороннего электролита (до 3—4%) в меньшей степени мешает проведению анализа, чем в классическом варианте прямой кондуктометрии.

Для успешного проведения анализа взаимодействие должно идти быстро и до конца, продукты реакции и реагент должны иметь максимально различающиеся эквивалентные электрические проводимости. Отношение концентраций определяемого вещества и реагента должно быть в пределах 0,5—0,95, иначе возрастает ошибка анализа из-за уменьшения $\Delta \kappa$.

Литература: Учебник, § 10.1—10.7.

Оборудование и реактивы. Те же, что и в работе 18; кроме того: аналитические весы, раствор реагента HCl концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 4—5 конических колб с пробками; объекты исследования: амидопирин, стрептоцид или бензоат натрия в виде чистых фармакопейных препаратов и таблеток.

Выполнение работы

В 4—5 конических колб вносят точные массы чистого препарата, прибавляют из бюретки по 50 мл HCl определенной концентрации. Массы рассчитывают так, чтобы отношение концентрации определяемого вещества и реагента находилось в пределах 0,5—0,95. Растворы перемешивают и измеряют сопротивление чистого реагента HCl и всех растворов при $T=298\text{ K}$, как описано в работе 13. Таблетку неизвестного содержания взвешивают, вносят в чистый раствор реагента (50 мл), полностью растворяют (допускается муть нерастворимых примесей, но таблетка должна полностью распасться). Иногда требуется подогрев раствора на водяной бане. Измеряют сопротивление полученного раствора, как описано в работе 13.

Обработка результатов эксперимента

Для каждого раствора рассчитывают κ по уравнению (9.2) и изменение удельной электрической проводимости $\Delta\kappa$ по (9.27), строят зависимость $m=f(\Delta\kappa)$ и по ней или методом наименьших квадратов (см. гл. 1) вычисляют коэффициенты a и b уравнения (9.29). Рассчитывают κ и $\Delta\kappa$ в опыте с таблеткой и по калибровочному графику или уравнению (9.29) находят массу анализируемого вещества в таблетке. Оценивают погрешность анализа, подставив в уравнение (9.29) величины $\Delta\kappa$ и сопоставив взятые навески с вычисленными по уравнению. Обработку с использованием t -критерия см. гл. 1.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу по форме:

№ п/п	Масса навески m , г	Сопротивление R , Ом	Удельная электрическая проводимость κ , См/м	Изменение удельной электрической проводимости $\Delta\kappa$, См/м

Вопросы для самопроверки

1. Назовите особенности прямой кондуктометрии и кондуктометрического титрования.

2. Напишите уравнения, по которым можно рассчитать удельную электрическую проводимость. Как связана удельная электрическая проводимость с концентрацией раствора?

3. Изменение удельной электрической проводимости 100 мл раствора HCl концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л при внесении в него стрептоцида передается уравнением: $m=0,5627\Delta\kappa-0,0190$. Определите содержание стрептоцида в навеске, если начальное сопротивление раствора кислоты 125 Ом, а после внесения навески массой 0,3433 г оно равно 524 Ом. Константа ячейки 101.

Ответ: 95,6%.

Работа 20. Кондуктометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот

Задачи работы: провести кондуктометрическое титрование; построить кондуктограмму; найти конечные точки титрования (к.т.т.) и рассчитать концентрации каждого компонента.

Теоретическое пояснение. При кондуктометрическом титровании к раствору анализируемого вещества, находящемуся в кондуктометрической ячейке, порциями по 0,1—0,2 мл из полумикробюретки приливают раствор титранта и после каждой порции измеряют сопротивление раствора. Строят кондуктограмму — график в координатах $1/R$ — объем титранта (V_T). На графике находят конечные точки титрования, представляющие собой точки пересечения отрезков прямых линий. По объему титранта, пошедшему на титрование до к. т. т., рассчитывают количество вещества в анализируемом растворе. Такой метод анализа возможен, если при химическом взаимодействии титранта и определяемого вещества изменяется концентрация ионов в растворе или ионы раствора заменяются эквивалентным количеством ионов титранта, имеющими другую величину λ , или оба процесса идут одновременно. После к. т. т. определяемое вещество израсходовано (случай, когда в растворе находится один компонент), в растворе появляется избыток титранта, что вызывает резкое возрастание электрической проводимости.

Если в процессе кондуктометрического титрования определяют два и более компонентов смеси, то на кондуктограмме имеется несколько точек пересечения прямых.

Отрезки на кондуктограмме получаются прямолинейными при соблюдении определенных условий. Реакция между определяемым веществом и титрантом должна проходить быстро и до конца. Обратимость реакций (гидролиз образующейся соли, растворение осадка, диссоциация комплекса и т. д.) мешает титрованию. Это проявляется в появлении округлений на кривой вблизи к. т. т. и сокращении прямолинейных отрезков кондуктограммы, что приводит к возрастанию ошибки анализа и ограничивает возможности метода. Увеличение концентрации определяемого раствора уменьшает степень искажения кондуктограммы. Титрант должен быть в 25—30 раз концентрированнее определяемого раствора, так как сильное разбавление раствора титрантом также искажает кондуктограмму. При этом происходит изменение электрической проводимости, не связанное с протеканием реакции.

Кондуктометрическое титрование требует больше времени, чем титрование с цветными индикаторами, поэтому применяют его только в тех случаях, когда: 1) анализируемое вещество представляет собой очень слабую кислоту или основание, 2) раствор окрашен или с осадком, 3) раствор содержит несколько определяемых веществ.

Кондуктограмма титрования смеси сильной и слабой кислот, например HCl и HAc, имеет две эквивалентные точки и дает возможность определить содержание каждой кислоты, если pK_a слабой кислоты лежит в интервале 4—10. В противоположном случае определяется общее содержание кислот.

Для объяснения формы кондуктограммы необходимо оценить удельную электрическую проводимость исходного раствора $\kappa_{и}$, в конечных точках титрования $\kappa_{к.т.1}$ и $\kappa_{к.т.2}$ и перетитрованного раствора $\kappa_{п}$.

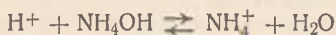
Рассмотрим случай, когда титрантом является слабое основание, например NH_4OH . В исходном растворе находится соляная кислота с концентрацией c_{HCl} и уксусная кислота с концентрацией c_{HAc} . Удельная электрическая проводимость такого раствора

$$\kappa_{и} \cdot 10^{-3} = c_{HCl} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) + c_{HAc} \alpha_{HAc} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Ac^-})$$

суммируется из проводимости HCl и HAc. Так как диссоциация слабой кислоты в присутствии сильной подавлена, α_{HAc} близка к нулю, поэтому

$$\kappa_{и} \cdot 10^{-3} = c_{HCl} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \quad (9.30)$$

Прибавляемый титрант взаимодействует с ионами водорода сильной кислоты:

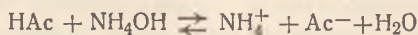


При этом аномально подвижные ионы H^+ постепенно заменяются в растворе менее подвижными ионами NH_4^+ (см. табл. 7 Приложения) и электрическая проводимость раствора падает. В первой к. т. т., когда оттитрована вся сильная кислота, раствор состоит из соли NH_4Cl , концентрация которой равна c_{HCl} , и из CH_3COOH с концентрацией c_{HAc} . Удельная электрическая проводимость такого раствора

$$\kappa_{к.т.1} \cdot 10^{-3} = c_{HCl} (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{Cl^-}) + c_{HAc} \alpha_{HAc} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Ac^-}) \quad (9.31)$$

меньше $\kappa_{и}$, так как $\lambda_{NH_4^+} < \lambda_{H^+}$.

Затем в реакцию с титрантом вступает слабая кислота:



и проводимость растет, так как вместо мало диссоциированной слабой кислоты HAc в растворе появляется хорошо диссоциированная соль NH_4Cl и увеличивается концентрация ионов NH_4^+ и Ac^- .

Во второй к. т. т. слабая кислота полностью оттитрована; удельная электрическая проводимость этого раствора

$$\kappa_{к.т.2} = c_{HCl} (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{Cl^-}) + c_{HAc} (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{Ac^-}) \quad (9.32)$$

Величина $\kappa_{\text{к.т.т.}_2}$ больше к. т. т.₁, так как $(\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}) > \alpha_{\text{HAc}} \times (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-})$.

После к. т. т.₂ химической реакции не происходит. Удельная электрическая проводимость перетитрованного раствора, состоящего из хлорида и ацетата аммония и эквивалентного количества избытка гидроксида аммония, равна:

$$\kappa_{\text{п}} \cdot 10^{-3} = c_{\text{HCl}} (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + c_{\text{HAc}} (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}) + c_{\text{NH}_4\text{OH}} \alpha_{\text{NH}_4\text{OH}} (\lambda_{\text{NH}_4^+} + \lambda_{\text{OH}^-}). \quad (9.33)$$

Несмотря на высокую подвижность гидроксид-ионов, избыток титранта практически не меняет ионный состав и концентрацию раствора, так как $\alpha_{\text{NH}_4\text{OH}}$ очень мала. Третий член уравнения (9.33) составляет около 1% суммы двух первых, поэтому кривая титрования в части, соответствующей избытку титранта, практически параллельна оси абсцисс, что облегчает нахождение к. т. т.₂.

При титровании сильным основанием, например NaOH, ход кондуктограммы на первом и втором участках не меняется. Появление в растворе свободного гидроксида натрия после к. т. т.₂ вызывает резкий рост проводимости за счет третьего члена уравнения:

$$\kappa_{\text{п}} \cdot 10^{-3} = c_{\text{HCl}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) + c_{\text{HAc}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}) + c_{\text{NaOH}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}). \quad (9.34)$$

Определив на кондуктограмме объемы титранта (мл) в к. т. т.₁ и к. т. т.₂ ($V_{\text{к.т.т.}_1}$ и $V_{\text{к.т.т.}_2}$), рассчитывают массу HCl и HAc в титруемом растворе по уравнениям:

$$m_{\text{HCl}} = V_{\text{к.т.т.}_1} c_{\text{T}} M_{\text{HCl}} \cdot 10^{-3}; \quad (9.35)$$

$$m_{\text{HAc}} = (V_{\text{к.т.т.}_2} - V_{\text{к.т.т.}_1}) c_{\text{T}} M_{\text{HAc}}, \quad (9.36)$$

где c_{T} — концентрация титранта, моль/л; M_{HCl} и M_{HAc} — молярные массы соляной и уксусной кислот.

Литература: Учебник, § 10.8.

Оборудование и материалы: кондуктометр; кондуктометрическая ячейка с платиновыми платинированными электродами; магнитная мешалка; растворы смесей соляной и уксусной кислот; раствор титранта — гидроксида аммония или натрия.

Выполнение работы

Кондуктометрическую ячейку с титруемым раствором устанавливают на магнитную мешалку и подключают к кондуктометру, набирают в бюретку титрант. Измеряют начальное сопротивление раствора. Включают магнитную мешалку. Титрант приливают пор-

циями по $\sim 0,1$ мл, каждый раз раствор перемешивают и измеряют его сопротивление. На время измерений можно включить магнитную мешалку, если она создает помехи при измерении сопротивления. Реакция нейтрализации идет практически мгновенно, и перемешивания в течение 30—40 с достаточно для выравнивания концентрации в растворе. Заканчивают титрование, когда значения сопротивления раствора становятся постоянными (при титровании раствором NH_4OH) или резко уменьшаются (при титровании раствором NaOH). По окончании титрования вынимают из ячейки якорь мешалки, а оттитрованный раствор выливают. Ячейку промывают и заполняют дистиллированной водой.

Обработка результатов измерений

Результаты измерений представляют в виде таблицы.

№ порции титранта	1	2	...	39	40
Объем титранта V , мл					
Сопротивление R , Ом					
Проводимость $1/R$, См					

Для каждого раствора рассчитывают проводимость. На миллиметровой бумаге 25×25 см строят кондуктограмму $(1/R) \cdot 10^5 = f(V_T)$. Рекомендуемые масштабы: проводимость 1 см — $50 \cdot 10^5$ См, объем 1 см — 0,2 мл. Уменьшение и увеличение размеров кондуктограммы увеличивает ошибку анализа. На каждом линейном отрезке должно быть не менее 6—8 точек. Точки на графике соединяют по линейке, находят к.т.т.₁ и к.т.т.₂ и соответствующие им $V_{\text{к.т.т.}_1}$, $V_{\text{к.т.т.}_2}$. Рассчитывают массы HCl и HAc в титруемом растворе по уравнениям (9.35) и (9.36).

Отчет представляют в соответствии с требованиями (см. гл. 1).

Вопросы для самопроверки

1. Объясните ход кондуктограммы при титровании: а) сильной кислоты основанием, б) слабой кислоты сильным и слабым основанием, в) смеси сильной и слабой кислот слабым основанием.

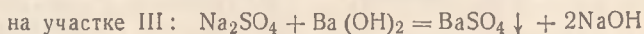
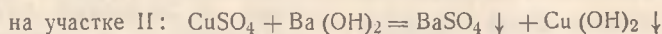
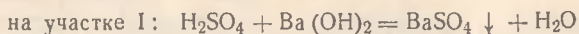
2. Рассчитайте κ в к.т.т. 50 мл 0,005 М раствора MgSO_4 0,2 М раствором хлорида бария.

Ответ: $\kappa_{\text{к.т.т.}} = 6,49 \cdot 10^{-2}$ См/м.

3. Ниже в таблице представлено изменение сопротивления 25 мл раствора, содержащего H_2SO_4 , CuSO_4 и Na_2SO_4 при кондуктометрическом титровании раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ концентрации 0,4854 моль/л.

V_T , мл	R , Ом	V_T , мл	R , Ом	V_T , мл	R , Ом	V_T , мл	R , Ом
0	1170	0,80	2250	1,60	3980	2,42	1950
0,10	1290	0,90	2370	1,71	3820	2,52	1770
0,20	1460	1,00	2520	1,80	3470	2,62	1620
0,30	1680	1,10	2710	1,91	3140	2,72	1480
0,40	1860	1,19	2900	2,01	2830	2,83	1360
0,50	1940	1,20	3140	2,11	2830	2,93	1250
0,60	2030	1,39	3420	2,22	2330		
0,70	2120	1,50	3770	2,32	2130		

Объясните форму кондуктограммы и определите по ней содержание в растворе веществ. Реакции



ГЛАВА 10

Метод ЭДС

Метод ЭДС является одним из наиболее важных методов электрохимии. Теоретическую основу его составляет учение о возникновении электродного потенциала и зависимости последнего от концентрации потенциалопределяющих ионов.

Метод ЭДС используют для определения рН растворов, констант диссоциации электролитов, ионных произведений растворителей, констант гидролиза солей, растворимости веществ, коэффициентов активности ионов, констант устойчивости комплексных соединений.

Определение физико-химических констант методом ЭДС называют *прямой потенциометрией*.

Потенциометрическим титрованием называют способ установления конечной точки титрования (к.т.т.) по резкому изменению потенциала индикаторного электрода.

Метод ЭДС широко применяют в практике, особенно при исследовании и анализе лекарственных препаратов.

Основными задачами в прямой потенциометрии и в потенциометрическом титровании являются составление гальванических элементов и измерение их ЭДС.

Работа 21. Измерение ЭДС гальванических элементов

Задачи работы: составить гальванические элементы из разных электродов; освоить методику измерения ЭДС цепей компенсационным методом, а также с помощью высокоомного потенциометра и рН-метра-милливольтметра.

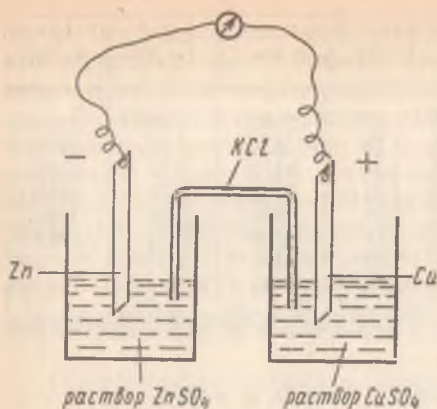


Рис. 10.1. Элемент Якоби — Даниэля

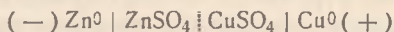
Теоретическое пояснение.
Гальванические элементы делят на химические и концентрационные.

Химическим гальваническим элементом называют устройство, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую. Примером может служить элемент Якоби — Даниэля (рис. 10.1). Он состоит из двух электродов — медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка. Соединение между

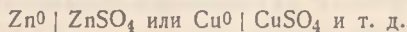
электродами осуществляется посредством солевого (электролитического) мостика, который представляет собой либо сифон, заполненный насыщенным раствором электролита, либо изогнутую стеклянную трубку, заполненную агар-агаром с каким-либо электролитом. Такой студнеобразный раствор не выливается из сифона и является хорошим проводником электричества.

Солевой мостик обеспечивает электрическую проводимость, но препятствует взаимной диффузии растворов.

Гальванический элемент принято изображать схемой:

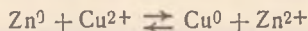


Сплошными линиями разделяют фазы, штриховой линией обозначают границы раздела двух растворов. Электрод вместе с раствором, в который он погружен, называют полуэлементом. Его условно обозначают



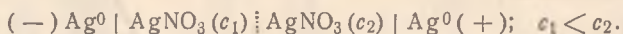
Реакцию в отдельном полуэлементе записывают так, чтобы продуктами были восстановленные формы.

Полуэлемент осуществляет связь гальванического элемента с внешней цепью и является источником или приемником электронов. При замыкании гальванического элемента в одном из полуэлементов происходит реакция окисления $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$, в другом — реакция восстановления $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^0$. Суммарная реакция, которая протекает в элементе Якоби — Даниэля (потенциалопределяющий процесс), выражается уравнением



Происходит перенос электронов во внешней цепи, т. е. в замыкающем проводнике, и ионов в растворах, т. е. во внутренней цепи.

Концентрационным гальваническим элементом называют такой элемент, в котором источником электрического тока служит работа переноса электролита из его более концентрированного в более разбавленный раствор. Примером может служить элемент:



Электродвижущая сила любого элемента равна разности потенциалов полуэлементов. Из потенциала электрода, на котором происходит восстановление (положительный электрод), вычитают потенциал электрода, на котором происходит окисление (отрицательный электрод). Например, ЭДС элемента Якоби — Даниэля

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0} \pm \varphi_{\text{дифф}}, \quad (10.1)$$

где $\varphi_{\text{дифф}}$ — диффузионный потенциал, который возникает на границе соприкосновения двух разных растворов и обусловлен неодинаковыми подвижностями ионов. Он значительно меньше потенциалов полуэлементов. При измерении ЭДС цепи потенциал $\varphi_{\text{дифф}}$ стараются уменьшить. Для этого заполняют солевой мостик насыщенным раствором KCl, у которого близки подвижности катиона (K⁺) и аниона (Cl⁻).

Уравнение для потенциала отдельного электрода вывел Нернст:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{восст}}}, \quad (10.2)$$

где $c_{\text{ок}}$ — концентрация окисленной формы вещества, моль/л; $c_{\text{восст}}$ — концентрация восстановленной формы вещества, моль/л; z — число электронов, участвующих в реакции; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; φ^0 — стандартный потенциал, В.

За стандартный потенциал принимают потенциал электрода, опущенного в смесь окисленной и восстановленной форм при равных концентрациях, т. е. при $c_{\text{ок}} = c_{\text{восст}}$, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К.

Множитель $2,3RT/zF$ в уравнении Нернста при 298 К равен $2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 / (96\,500z) = 0,0591/z$.

Если вместо концентраций пользоваться активностями, то уравнение (10.2) примет форму:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0591}{z} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{восст}}}. \quad (10.3)$$

Применительно к электродам элемента Якоби — Даниэля выражения для потенциалов электродов принимают вид:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}; \quad (10.4)$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}. \quad (10.5)$$

Активности Cu^0 и Zn^0 в металлах приняты за единицу.

После подстановки выражений (10.4) и (10.5) в уравнение (10.1) при условии, что $\varphi_{\text{дифф}}$ пренебрежимо мал, получаем:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}},$$

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}, \quad (10.6)$$

где E^0 — стандартная ЭДС цепи, равная разности стандартных потенциалов электродов:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0}^0. \quad (10.7)$$

Потенциометрические определения основаны на том, что потенциал электродов является функцией концентраций (активностей) соответствующих потенциалопределяющих ионов.

По способу применения все электроды делят на *индикаторные* и *электроды сравнения*.

Индикаторными называют такие электроды, потенциал которых однозначно зависит от концентрации определяемых ионов и изменяется при изменении концентрации этих ионов.

Электроды сравнения называют такие электроды, потенциал которых известен, точно воспроизводим и не зависит от концентрации определяемых ионов, т. е. остается постоянным во время измерений.

Из индикаторных электродов при определении рН широкое применение имеют стеклянный (рис. 10.2) и хингидронный

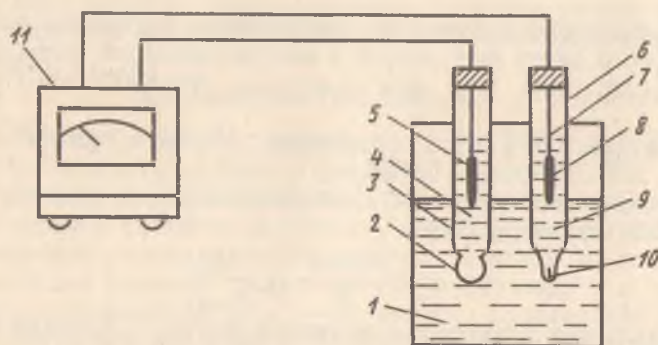


Рис. 10.2. Гальванический элемент, состоящий из стеклянного и хлорсеребряного электродов:

1 — исследуемый раствор; 2 — полый шарик из тонкостенной стеклянной мембраны; 3 — стеклянный электрод; 4 — внутренний раствор HCl (0,1 М); 5 — внутренний контактный электрод сравнения; 6 — хлорсеребряный электрод; 7 — серебряная проволока; 8 — слой AgCl ; 9 — насыщенный раствор KCl ; 10 — микрощель с пористой перегородкой; 11 — рН-метр

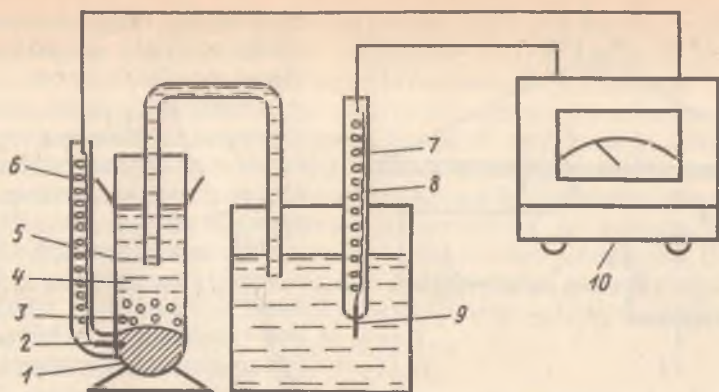


Рис. 10.3. Гальванический элемент, состоящий из хингидронного и каломельного электродов:

1 — грусть; 2 — платина, впаянная в стенку стеклянного сосуда; 3 — каломель; 4 — раствор KCl; 5 — каломельный электрод; 6 — контактный медный провод; 7 — хингидронный электрод; 8 — медная проволока; 9 — платиновая проволока; 10 — pH-метр

(рис. 10.3) электроды. Потенциалы хингидронного электрода (Pt) | $C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$, H^+ или (Pt) | X, H_2X , H^+ и стеклянного электрода $Ag^0 | AgCl | 0,1M HCl |$ стекло | H^+ однозначно зависят от концентрации ионов водорода:

$$\varphi_{X, H_2X, H^+} = \varphi_{X, H_2X, H^+}^0 + 0,0591 \lg a_{H^+}, \quad (10.8)$$

где $\varphi_{X, H_2X, H^+}^0 = 0,699$ В при $25^\circ C$,

$$\varphi_{ст} = const + 0,0591 \lg a_{H^+}, \quad (10.9)$$

где const — постоянная величина для данного электрода.

Из электродов сравнения наиболее удобными в работе и дающими воспроизводимые значения потенциалов являются хлорсеребряный (рис. 10.2) и каломельный электроды (рис. 10.3). Их потенциалы зависят от концентрации хлорид-ионов:

$$\varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-} = \varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-}^0 - 0,0591 \lg a_{Cl^-}, \quad (10.10)$$

где $\varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-}^0 = 0,222$ В при $25^\circ C$,

$$\varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-} = \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-}^0 - 0,0591 \lg a_{Cl^-}, \quad (10.11)$$

где $\varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-}^0 = 0,242$ В.

Для проведения потенциометрического измерения гальванический элемент, состоящий из индикаторного электрода и электрода

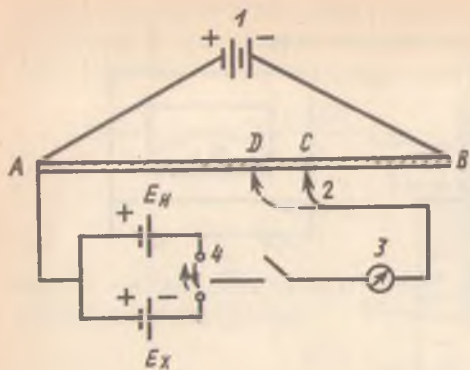


Рис. 10.4. Схема установки для измерения ЭДС компенсационным методом:

1 — аккумулятор (источник постоянного тока) на 2—4 В; 2 — подвижный контакт; 3 — нуль-гальванометр; 4 — прерыватель тока

От аккумулятора 1 (на 2—4 В) на реохорд AB подают напряжение. Подвижной контакт 2 позволяет брать от аккумулятора различные напряжения. С помощью переключателя тока (ключ 4) в цепь включают нормальный элемент Вестона с известной ЭДС ($E_n = 1,0181$ В при 298 К). Его подключают таким образом, чтобы ток от элемента Вестона шел навстречу току аккумулятора, т. е. одноименными полюсами. Передвигая контакт 2 реохорда AB , находят такое положение, при котором падение напряжения на участке AC равно ЭДС элемента Вестона (E_n). При этом стрелка гальванометра 3 не должна отклоняться от нуля. Находят цену деления реохорда E_n/AC , В/см. Затем с помощью переключателя 4 вместо элемента Вестона включают таким же образом элемент, ЭДС которого (E_x) необходимо измерить. Передвигают контакт 2 и находят положение, при котором падение напряжения на участке AD равно E_x . При этом стрелка гальванометра также не должна отклоняться от нуля. Находят

$$E_x = \frac{E_n}{AC} AD.$$

При измерении ЭДС компенсационным методом необходимо соблюдать следующие правила.

1. Замыкать цепь переключателя тока (ключом 4) только на короткое время, так как при длительной работе ЭДС изменяется вследствие поляризации, а длительное включение нормального элемента Вестона приводит к его порче.

2. Следить за тем, чтобы клеммы электродов не соприкасались с растворами.

3. После нескольких измерений ЭДС исследуемого элемента проверять постоянство ЭДС аккумулятора по нормальному элементу. Колебание показаний указывает на плохой контакт в цепи.

4. Следить, чтобы в солевом мостике не было воздушных пузырьков, так как это нарушает контакт между растворами.

сравнения, подключают к прибору (или схеме), измеряющему ЭДС.

Измерение ЭДС гальванических элементов производят компенсационным методом с помощью компенсационной схемы (рис. 10.4).

От аккумулятора 1 (на 2—4 В) на реохорд AB подают напряжение. Подвижной контакт 2 позволяет брать от аккумулятора различные напряжения. С помощью переключателя тока (ключ 4) в цепь включают нормальный элемент Вестона с известной ЭДС ($E_n =$

В настоящее время для измерений ЭДС элементов применяют высокоомные потенциометры, например ППТВ-1 или Р-307, которые включают все элементы компенсационной установки.

Гальванические элементы, в которых одним из электродов служит стеклянный электрод, имеют большое внутреннее сопротивление, достигающее десятков МОм. Для измерения ЭДС таких элементов используют специальные приборы с большим внутренним сопротивлением. Они позволяют практически исключить из измеряемой ЭДС падение напряжения в стеклянной мембране. Широкое применение для этих целей нашли электронные потенциометры, получившие название рН-метров (например, рН-метр-милливольтметр рН 121, рН 340, рН 673 М и др.).

Литература: Учебник, § 11.1—11.10.

Оборудование и реактивы: компенсационная схема; высокоомный потенциометр типа ППТВ-1 или Р-307; рН-метр-милливольтметр любой марки (рН-340, рН-673 и др.); элемент Вестона; электроды; платиновый, стеклянный, каломельный, хлорсеребряный; исследуемые растворы (целесообразно использовать растворы, рН которых необходимо измерять в работе 22); буферные растворы с известными значениями рН для калибрования шкалы рН-метра; солевой мостик; стакан (высотой ~5 см, диаметром ~3—4 см, вместимостью 50 мл); хингидрон.

Выполнение работы

Составляют гальванический элемент, изображенный на рис. 10.3. Для этого в стакан вместимостью 50 мл помещают 15 мл исследуемого раствора. Добавляют немного (на кончике ножа или скальпеля) хингидрона, опускают платиновый электрод, перемешивая с его помощью раствор. Полученный хингидронный электрод соединяют солевым мостиком с каломельным электродом. Измеряют ЭДС составленного элемента компенсационным методом (см. рис. 10.4). При этом отрицательный каломельный электрод присоединяют к отрицательному полюсу аккумулятора; к положительному полюсу (подвижному контакту) присоединяют платиновый электрод. Измерение ЭДС производят спустя ~3 мин после погружения электродов в раствор. Определение цены деления реохорда и величины E_x производят 4—5 раз.

Составляют гальванический элемент из хингидронного и хлорсеребряного электродов. Присоединяют хингидронный электрод к положительной, а хлорсеребряный электрод к отрицательной клеммам высокоомного потенциометра ППТВ-1 или Р-307. В качестве нуля-прибора, присоединяемого к высокоомному потенциометру, используют рН-метр-милливольтметр любой марки: ЛПУ-01, рН-673 М и др. Методика измерения ЭДС на потенциометре ППТВ-1 описана в инструкции к прибору. Спустя ~3 мин после погружения электродов в исследуемый раствор измеряют ЭДС. Измерение ЭДС данного элемента повторяют 4—5 раз.

Составляют гальванический элемент (см. рис. 10.2). Для этого стеклянный электрод, предварительно вымоченный в воде и в растворе 0,1 М HCl (электрод предварительно готовит к занятиям лаборант), опускают в стакан вместимостью 50 мл с раствором, для которого точно известно значение pH (стандартный буферный раствор). Опускают в буферный раствор хлорсеребряный электрод (заполненный насыщенным раствором KCl). Электроды присоединяют к соответствующим клеммам pH-метра-милливольтметра, который предварительно прогревают 20—30 мин. Выдерживают электроды в растворе ~ 10 мин для достижения равновесия. Устанавливают шкалу pH-метра на данное значение pH буферного раствора. Методика измерения ЭДС и pH на pH-метре-милливольтметре pH-673 M описана в инструкции. Далее промывают электроды водой, осушают их фильтровальной бумагой, погружают в исследуемый раствор, выдерживают 10 мин для установления равновесия, а затем измеряют ЭДС. Повторяют 4—5 раз установку шкалы pH-метра на заданное значение pH буферного раствора и измерение ЭДС элемента с исследуемым раствором.

Обработка результатов измерений

В отчете представляют рисунки используемых электродов и цепей и их условные обозначения, а также схему установки для измерения ЭДС компенсационным методом. Результаты измерения ЭДС каждого элемента обрабатывают статистически с использованием *t*-критерия, как указано в гл. 1.

Вопросы для самопроверки

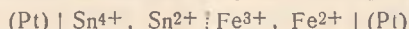
1. Чему равен потенциал медного электрода в растворе, содержащем 1,6 г CuSO_4 в 200 см³ раствора при 298 К? Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 40%.

Ответ: 0,29 В.

2. Как изменится потенциал медного электрода, если в предыдущей задаче раствор CuSO_4 разбавить в 10 раз без изменения степени диссоциации?

3. Какие ионы металлов могут восстанавливать ионы серебра?

4. Для элемента, состоящего из двух редокс-электродов



определите ЭДС, положительный полюс, направление самопроизвольного процесса.

5. Как классифицируются электроды по их устройству и применению?

Работа 22. Потенциометрическое определение pH растворов

Задачи работы: рассчитать значения водородного показателя (pH) буферных и небуферных растворов на основе измеренных в работе 21 значений ЭДС гальванических элементов; найти активную кислотность a_{H^+} .

Теоретическое пояснение. Водородным показателем (рН) называют десятичный логарифм активности водородных ионов, взятый с отрицательным знаком ($\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$). Гидроксидным показателем (рОН) называют десятичный логарифм активности гидроксид-ионов, взятый с отрицательным знаком ($\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$):

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_{\text{W}} = \text{p}K_{\text{W}} = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14, \quad (10.12)$$

где $\text{p}K_{\text{W}}$ — показатель ионного произведения, равный десятичному логарифму ионного произведения воды, взятому с отрицательным знаком. Показатель ионного произведения определяет шкалу кислотности растворителя в единицах рН. Как видно, шкала кислотности воды равна 14 единицам. Значения рН водных растворов кислот и оснований находятся в пределах $0 \div 14$. Однако в концентрированных растворах кислот и оснований они могут быть меньше нуля и больше 14.

С помощью водородного показателя выражают активную кислотность раствора (a_{H^+}). В чистой воде активная кислотность при 298 К

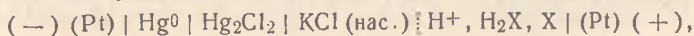
$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{\text{W}}} = \sqrt{1,008 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л (рН7)}.$$

В кислом растворе $a_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л ($\text{pH} < 7$), в щелочном — $a_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/л ($\text{pH} > 7$). В растворе сильной кислоты $a_{\text{H}^+} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$ или $a_{\text{H}^+} = c_{\pm} y_{\pm}$, где m_{\pm} , c_{\pm} — средние ионные (моляльная и молярная) концентрации, γ_{\pm} , y_{\pm} — средние ионные (моляльный и молярный) коэффициенты активности. В растворе слабой кислоты $a_{\text{H}^+} = m\alpha$ или $a_{\text{H}^+} = c\alpha$, где α — степень диссоциации; m и c — общая концентрация кислоты (общая кислотность).

В практике часто применяют растворы, способные сохранять постоянные значения рН при разбавлении или при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Такие растворы называют *буферными* (см. работу 24).

Значения рН буферных и небуферных растворов определяют колориметрическим, кондуктометрическим и потенциометрическим методами. В последнем методе рН рассчитывают по ЭДС гальванических элементов (см. рис. 10.2 и 10.3).

Если используют элемент



состоящий из хингидронного и каломельного электродов (см. рис. 10.3), то на основании уравнений (10.8) и (10.11)

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{X}, \text{H}_2\text{X}, \text{H}^+} - \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}^0, \text{Cl}^-} = \\ &= \varphi_{\text{X}, \text{H}_2\text{X}, \text{H}^+}^0 + 0,0591 \lg a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}^0, \text{Cl}^-} \end{aligned}$$

откуда

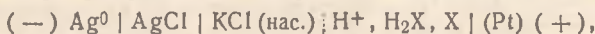
$$pH = \frac{\varphi_{X, H_2X, H^+}^0 - \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-} - E}{0,0591}, \quad (10.13)$$

где $\varphi_{X, H_2X, H^+}^0 = 0,699V$ (при 298K); $\varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-}^0 = 0,242V$ (при 298K);

E — измеренная ЭДС (В).

По найденному значению рН рассчитывают активную кислотность a_{H^+} . Например, если в растворе сильной кислоты рН 2, то $a_{H^+} = 10^{-2}$ моль/л. Если в растворе слабой кислоты рН 5,4, то $a_{H^+} = c_{H^+} = ca = 10^{-5,4} = 4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л (c — общая концентрация кислоты, c_{H^+} — концентрация ионов водорода).

Если для измерений используют элемент, состоящий из хингидронного и хлорсеребряного электродов:

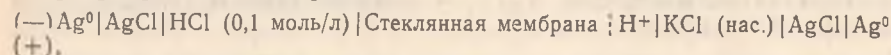


то

$$pH = \frac{\varphi_{X, H_2X, H^+}^0 - \varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-} - E}{0,0591}, \quad (10.14)$$

где $\varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-} (нас.) = 0,197V$ (при 298 K).

В случае применения элемента, состоящего из стеклянного и хлорсеребряного электродов:



$$E = \varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-} - \varphi_{стекл} = \varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-} - const - 0,0591 \lg a_{H^+},$$

а

$$pH = \frac{E - \varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-} + const}{0,0591}. \quad (10.15)$$

Если бы величина стандартного потенциала стеклянного электрода, обозначенная через символ $const$, была известна, то значение рН можно было бы рассчитать по уравнению (10.15). Поскольку эта величина неизвестна, то значение рН не рассчитывают, а находят по шкале рН-метра, градуированной в единицах рН.

Литература: Учебник, § 8.1, 8.6—8.10; 9.1, 9.2; 11.1—11.10.

Оборудование и реактивы такие же, как в работе 21.

Выполнение работы

Составляют гальванический элемент из хингидронного и каломельного электродов, как указано в методике выполнения работы 21.

В качестве исследуемого раствора используют раствор слабой кислоты (например, раствор CH_3COOH с молярной концентрацией $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01-0,1$ моль/л). Измеряют ЭДС элемента компенсационным методом (см. работу 21). Определение цены деления реохорда и измерение ЭДС производят 4—5 раз.

Составляют гальванический элемент из хингидронного и хлор-серебряного электродов, как указано в методике выполнения работы 21. В качестве исследуемого раствора используют раствор сильной кислоты (например, раствор HCl с молярной концентрацией $c_{\text{HCl}} = 0,01-0,1$ моль/л). Измеряют ЭДС на потенциометре ППТВ-1 или Р-307 4—5 раз (методику работы на приборе см. в инструкции к прибору).

Составляют гальванический элемент из стеклянного и хлорсеребряного электродов, как указано в методике выполнения работы 21. В качестве исследуемого раствора используют раствор слабого основания (например, раствор NH_4OH с молярной концентрацией $c_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,1$ моль/л). Предварительно производят калибровочные шкалы потенциометра по трем буферным растворам с точно известными значениями рН. Строят график в координатах ЭДС—рН. Зависимость между ЭДС и рН раствора должна быть линейной. Значение рН исследуемого раствора находят по калибровочной кривой, зная среднее арифметическое значение ЭДС из 4—5 измерений.

Обработка результатов эксперимента

Результаты измерения ЭДС компенсационным методом заносят в таблицу по форме:

Длина участков реохорда АВ при включении		Цена деления реохорда, В/см	Значения E_x , В
E_n	E_x		

Значение ЭДС элемента ($E \pm \Delta E$), В (ΔE — отклонение от среднего арифметического E). По уравнению (10.13) рассчитывают значение рН, а затем a_{H^+} раствора слабой кислоты. Результат измерения рН записывают в форме $\text{pH} \pm \Delta \text{pH}$.

По среднему арифметическому значению измеренной ЭДС, пользуясь уравнением (10.14), рассчитывают значение рН, а затем a_{H^+} сильной кислоты.

Строят калибровочный график в координатах ЭДС—рН. Измеряют рН исследуемого раствора 4—5 раз и результаты обрабаты-

основания, а также a_{H^+} и a_{OH^-} . Отчет оформлять с учетом требований, перечисленных в работе 21.

Вопросы и задачи для самопроверки

1. ЭДС гальванического элемента, составленного из водородного и насыщенного каломельного электродов, при 298 К равна 0,760 В. Вычислите водородный показатель раствора.

Ответ: рН 8,76.

2. Почему нельзя применять хингидронный электрод для определения рН щелочных растворов?

3. Определите рН и c_{H^+} желудочного сока, если ЭДС элемента, состоящего из хингидронного и насыщенного каломельного электродов, равна 0,330 В.

Ответ: рН 2,15; $c_{\text{H}^+} = 7,08 \cdot 10^{-3}$.

4. Как измерить ЭДС элемента, состоящего из стеклянного и хлорсеребряного электродов?

Работа 23. Потенциометрическое титрование слабой кислоты и смеси сильной и слабой кислот

Задачи работы: протитровать слабую кислоту (CH_3COOH) и смесь сильной (HCl) и слабой (CH_3COOH) кислот. Определить конечные точки титрования; рассчитать количества титруемых веществ.

Теоретическое пояснение. Титрование — это процесс контролируемого постепенного прибавления раствора с известной концентрацией (титранта) к раствору вещества, концентрацию или количество которого необходимо определить. Добавляют титрант малыми порциями, пока реакция с определяемым веществом не закончится, а для получения кривой титрования раствор перетитровывают на 30—50%. Цель титрования заключается в добавлении титранта в количестве, химически эквивалентном количеству реагирующего с ним вещества. Это условие достигается в точке эквивалентности (т.э.).

Точка эквивалентности — это понятие теоретическое. Чтобы определить ее положение, наблюдают за изменением какого-то физического свойства. Это изменение становится заметным лишь в конечной точке титрования (к.т.т.). Полагают, что разность объемов в т.э. и к.т.т. мала. Обычно при определении к.т.т. используют соединение, способное изменять свою окраску при изменении концентрации титруемого вещества вблизи т.э. Такое вещество называют *индикатором*, а титрование — *индикаторным*.

Потенциометрическое титрование — это способ определения концентрации или количества вещества, в котором к.т.т. находят по резкому изменению потенциала индикаторного электрода (скачку потенциала).

Потенциометрическое титрование точнее индикаторного и осо-

бенно удобно при титровании разбавленных, окрашенных и непрозрачных растворов, при определении лекарственных веществ в присутствии наполнителей, при анализе смесей кислот и смесей оснований.

При кислотно-основном потенциометрическом титровании наибольшее применение имеет гальванический элемент, состоящий из стеклянного и хлорсеребряного электродов (см. рис. 10.2). ЭДС такого элемента выражается уравнением (10.15) и однозначно зависит от активности ионов H^+ . Кривая титрования в координатах ЭДС — объем титранта показывает ясную картину изменений, происходящих в растворе. Стандартными растворами (титрантами) при кислотно-основном титровании служат сильные кислоты и сильные основания.

При титровании сильной кислоты (HCl) раствором NaOH получается кривая, симметричная относительно к.т.т. и с большим скачком потенциала ($\sim 0,360$ В). Значение pH в к.т.т. совпадает с линией нейтральности.

При титровании слабой кислоты (CH_3COOH) сильным основанием скачок потенциала составляет $\sim 0,120$ В. Кривая титрования несимметрична относительно т.э. Буферная часть кривой располагается выше кривой титрования сильной кислоты и поднимается круче. Значение pH в т.э. находится выше линии нейтральности и равно примерно 9.

При титровании смеси HCl и CH_3COOH получается два скачка потенциала. Первый скачок соответствует нейтрализации HCl, второй — нейтрализации CH_3COOH .

Экспериментальное осуществление потенциометрического титрования включает измерение и запись ЭДС (или pH) после каждого прибавления стандартного раствора из бюретки при достижении равновесия.

В табл. 10.1 приведены типичные данные потенциометрического титрования.

Таблица 10.1. Данные потенциометрического титрования

Объем титранта V , мл	ЭДС элемента, мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$, мВ/мл	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
2	250	50	2	25	15
4	300	20	0,5	40	60
4,5	320	10	0,1	100	50
4,6	330	15	0,1	150	400 (a)
4,7	345	55	0,1	550	350 (a)
4,8	400	20	0,1	200	100
4,9	420	10	0,1	100	
5,0	430				

$$V_{к.т.т.} = 4,7 + 0,1 \frac{400}{400 + 350} = 4,7 + 0,057 = 4,76 \text{ мл.}$$

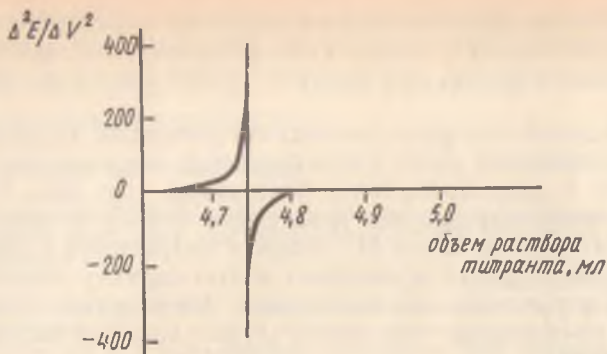


Рис. 10.5. Определение к.т.т. по второй производной потенциала по объему

Для определения к.т.т. используют различные способы. Наиболее простой состоит в построении графика зависимости E (или pH) от объема титранта (интегральной кривой). Затем определяют среднюю точку участка, соответствующего вертикальному подъему кривой. Принимают ее за к.т.т.

Второй способ, применяемый в случае получения несимметричных кривых, состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема титранта (т. е. нахождение $\Delta E/\Delta V$), как это сделано в табл. 10.1. График, построенный с использованием этого параметра как функции относительно объема (дифференциальная кривая), имеет острый максимум в к.т.т. при титровании одной кислоты и два максимума — при титровании смеси кислот.

Более точно объем титранта в к.т.т. можно зафиксировать, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объему (т. е. $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$) равна нулю. Эта функция должна обратиться в нуль в некоторой точке между двумя объемами, где происходит перемена знака (рис. 10.5). Соответствующий этой точке объем получают интерполированием.

Например, если скачок потенциала возникает при n добавлениях $0,1$ мл титранта, то в точке эквивалентности объем титранта $n \cdot 0,1$. В предыдущих точках, начиная от т.э., объем можно выразить как $(n-1) 0,1$; $(n-2) 0,1$ и т. д., а в последующих точках $(n+1) 0,1$; $(n+2) 0,1$ и т. д. Объем титранта в к.т.т. ($V_{к.т.т.}$) находится в пределах $n \cdot 0,1 \div (n-1) 0,1$ мл. Он отличается от $n \cdot 0,1$ на $< 0,1$ мл. Для нахождения этой величины делят $0,1$ мл на сумму величин a и b , которые представляют собой вторые разности. Узнают, какая часть объема приходится на изменение ЭДС в 1 мВ. Умножив полученное число на a , находят долю объема, соответствующую изменению ЭДС в a мВ. Отсюда $V_{к.т.т.} = V_{n-1} + \Delta V \frac{a}{a+b}$ (см.

менению ЭДС в a мВ. Отсюда $V_{к.т.т.} = V_{n-1} + \Delta V \frac{a}{a+b}$ (см.

табл. 10.1). Массу (г) слабой кислоты рассчитывают по уравнению

$$m = V_{\text{к.т.т}} c_T M \cdot 10^{-3}, \quad (10.16)$$

где $V_{\text{к.т.т}}$ — объем раствора титранта (стандартного раствора NaOH), пошедший на титрование, мл; c_T — концентрация титранта, моль/л; M — молярная масса титруемой кислоты, г/моль.

Массу сильной (m_1) и слабой (m_2) кислот в смеси рассчитывают соответственно по уравнениям (10.16) и

$$m_2 = (V_{\text{к.т.т.2}} - V_{\text{к.т.т.1}}) c_T M \cdot 10^{-3}, \quad (10.17)$$

где $V_{\text{к.т.т.1}}$, $V_{\text{к.т.т.2}}$ — объемы титранта, пошедшие на титрование до первой и второй к.т.т., мл.

Литература: Учебник, § 11.9; 11.10; 11.12.

Приборы и реактивы: рН-метр-милливольтметр; электроды стеклянный и хлорсеребряный; стакан для титрования вместимостью ~ 50 мл; магнитная мешалка и якорь магнитной мешалки; бюретка на 25 мл; анализируемый раствор слабой кислоты и раствор смеси сильной и слабой кислот; стандартный раствор NaOH.

Выполнение работы

Включают рН-метр для прогрева. Анализируемый раствор слабой кислоты в стакане для титрования ставят на магнитную мешалку. Опускают в раствор электроды и якорь магнитной мешалки, подключают электроды к соответствующим клеммам рН-метра. Заполняют бюретку титрантом и устанавливают ее так, чтобы носик бюретки находился на 2—3 см выше уровня титруемого раствора. Титрование начинают с измерения ЭДС элемента с раствором кислоты (методику измерения ЭДС на рН-метре 673-М см в инструкции). Затем добавляют по 2 мл титранта (приблизительно до 15 мл), после чего переходят на порции в 1 мл. После прибавления каждой порции раствора титруемой жидкость перемешивают и выжидают некоторое время (~ 2 мин) для достижения равновесия. Измеряют ЭДС и записывают результат в таблицу типа 10.1. Указывают объем добавленного титранта. Когда после добавления порций в 1 мл изменение ЭДС станет более существенным, переходят на порции в 0,2 мл. В области точки эквивалентности значение ЭДС изменяется скачкообразно. После достижения т.э. делают еще 3—4 измерения, добавляют титрант по 0,2 мл.

Возможен другой способ титрования. Сначала раствор титруют порциями реагента в 1—2 мл, при этом ориентировочно определяют область скачка потенциала. Затем проводят более точное титрование, при котором в области скачка титрант добавляют по 0,2 мл.

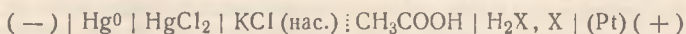
Аналогичным способом титруют смесь сильной и слабой кислот. Находят две к.т.т.

Обработка результатов эксперимента

В отчете представляют схемы используемых электродов и гальванических элементов, а также их условные записи. Результаты измерений оформляют в виде таблиц типа 10.1. Кривые титрования представляют в интегральной и дифференциальной формах в виде рисунков на миллиметровой бумаге. Находят к.т.т. и рассчитывают найденные количества кислот по уравнениям (10.16) и (10.17). Если проводят несколько титрований, то результаты обрабатывают статистически с применением t -критерия (см. гл. 1).

Вопросы для самопроверки

1. Напишите реакции, протекающие на электродах при титровании раствора уксусной кислоты раствором гидроксида натрия с применением гальванического элемента:



2. Рассчитайте величину скачка потенциала при титровании 20 мл раствора NH_4OH ($c_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,1$ моль/л) раствором HCl ($c_{\text{HCl}} = 0,1$ моль/л).

Ответ: 120 мВ.

3. Каково значение рН в т.э. при титровании 10 мл раствора муравьиной кислоты ($c_{\text{НСООН}} = 0,1$ моль/л; $K_c = 1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л) раствором гидроксида натрия ($c_{\text{NaOH}} = 0,05$ моль/л).

Ответ: рН 8,12.

Работа 24. Буферные растворы, определение буферной емкости

Задачи работы: приготовить буферный раствор с заданным значением рН; экспериментально измерить рН приготовленного и разбавленного раствора; оценить буферную емкость раствора путем добавления известного объема сильного основания; получить кривую титрования слабой кислоты и использовать ее для изучения зависимости буферной емкости от соотношения $c_{\text{HA}}/c_{\text{BA}}$.

Теоретическое пояснение. Буферным называют раствор, рН которого не изменяется при добавлении небольших объемов сильной кислоты или сильного основания.

Буферный раствор состоит из слабой кислоты и ее соли ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$) или слабого основания и его соли ($\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$). Из слабых многоосновных кислот и их солей также можно приготовить буферные растворы, например $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$. Поскольку константа диссоциации H_2PO_4^- меньше константы диссоциации H_3PO_4 , то рН раствора $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ выше, чем рН раствора $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$.

Значение рН буферного раствора, состоящего из кислоты и его соли, рассчитывают по уравнению

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} - \lg \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{BA}}} \quad (10.18)$$

где c_{HA} и c_{BA} — молярные концентрации кислоты и соли в буферном растворе, моль/л; K_c — классическая константа диссоциации кислоты, моль/л.

Из уравнения (10.18) следует, что рН зависит только от отношения общих концентраций компонентов раствора и не зависит от разбавления (в определенных пределах). При изменении объема раствора концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз.

Для буферного раствора, состоящего из слабого основания ВОН и его соли ВА, значение рН рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{свон}} + \lg \frac{c_{\text{вон}}}{c_{\text{ва}}} \quad (10.19)$$

Величину буферного действия характеризуют с помощью *буферной емкости, равной числу молярных масс эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы рН изменился на единицу.*

Буферная емкость зависит от природы и общих концентраций компонентов буферного раствора, а также от соотношения их концентраций. Чем больше концентрация компонентов буферного раствора и чем ближе отношение $c_{\text{кисл}}/c_{\text{соли}}$ к единице, тем больше буферная емкость. При $c_{\text{кисл}}/c_{\text{соли}}$, равном единице, буферная емкость максимальна. Если B — буферная емкость, a и b — число молярных масс эквивалентов соответственно кислоты (HCl) и основания (NaOH), то

$$B = \frac{a}{\Delta \text{pH}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_6 \cdot \Delta \text{pH}} \quad \text{или} \quad B = \frac{b}{\Delta \text{pH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{V_6 \cdot \Delta \text{pH}}, \quad (10.20)$$

где ΔpH — изменение рН при добавлении данного количества кислоты или основания к объему (V_6) буферного раствора.

Из выбранной пары кислоты и соли (или основания и соли) можно приготовить буферные растворы, значения рН которых лежат в пределах $\text{p}K_{\text{снa}} \pm 1$ ($\text{p}K_{\text{свон}} \pm 1$).

Если концентрации кислот, оснований и солей, из которых готовят буферные растворы, одинаковы, то в уравнениях (10.18) и (10.19) концентрации можно заменить на соответствующие объемы. Например, из пары HCOOH и HCOONa можно приготовить буферные растворы в объеме (V_6) с заданным значением рН в пределах $\text{p}K_{\text{с}} \pm 1 = 3,75 \pm 1 = 2,75 \div 4,75$ и рассчитать его по формуле

$$\text{pH} = 3,75 - \lg \frac{V_{\text{HA}}}{V_{\text{BA}}} = 3,75 - \lg \frac{V_{\text{HA}}}{V_6 - V_{\text{HA}}}$$

Зависимость буферной емкости от соотношения $c_{\text{HA}}/c_{\text{BA}}$ или $c_{\text{вон}}/c_{\text{ва}}$ изучают обычно по интегральным кривым потенциометрического титрования. Например, на буферной части кривой титрования

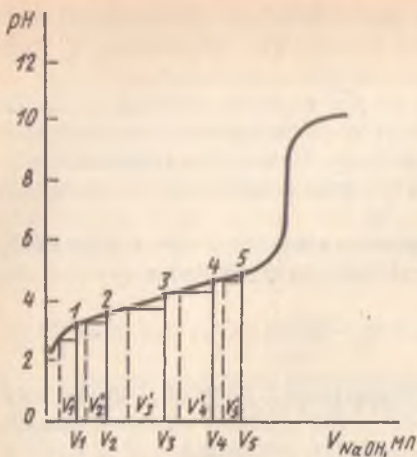


Рис. 10.6. Интегральная кривая титрования слабой кислоты и использование ее для изучения зависимости буферной емкости от соотношения $c_{\text{кисл}}/c_{\text{соли}}$

емкость для всех выбранных точек по уравнению (10.20), в котором $\Delta \text{pH} = 0,2$ ед. Строят график в координатах $B - \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{BA}}}$. Расчет молярных концентраций (моль/л) кислоты и соли в титруемом растворе производят по формулам:

$$c_{\text{BA}} = \frac{V_{\text{T}} c_{\text{T}}}{V_{\text{общ}}}, \quad (10.21)$$

$$c_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{HA}} V_{\text{HA}} - c_{\text{T}} V_{\text{T}}}{V_{\text{общ}}}, \quad (10.22)$$

где V_{T} — объем стандартного раствора NaOH (титранта), пошедший на титрование до соответствующих точек 1—5, мл; c_{T} — концентрация стандартного раствора NaOH, моль/л; $V_{\text{общ}}$ — общий объем титруемого раствора в данной точке кривой, т. е. в точках 1—5 ($V_{\text{общ}} = V_{\text{HA}} + V_{\text{T}}$), мл; V_{HA} и c_{HA} — объем (мл) и концентрация (моль/л) исходного раствора титруемой кислоты.

Если c_{HA} неизвестна, то находят ее путем титрования стандартным раствором NaOH (см. работу 23) и расчетом по формуле

$$c_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{T}} V_{\text{T}}}{V_{\text{HA}}}. \quad (10.23)$$

По графику определяют, какому соотношению $c_{\text{HA}}/c_{\text{BA}}$ соответствует максимальная буферная емкость.

Литература: Учебник, § 8.1, 8.8, 8.10, 11.9, 11.10, 11.12.

Приборы и реактивы: рН-метр, милливольтметр; индикаторный электрод и электрод сравнения; магнитная мешалка и якорь магнитной мешалки; стандартные растворы HCl и NaOH (c_{HCl} и $c_{\text{NaOH}} \sim 0,2$ моль/л); растворы кислот и их солей, оснований и их солей для приготовления буферных растворов и бюретки для них; стакан вместимостью 50 мл для титрования, цилиндр на 25 мл.

Выполнение работы

Готовят 20 мл буферного раствора с заданным значением рН. Для этого выбирают соответствующую пару кислоты и соли (или основания и соли) с таким условием, чтобы значение рК кислоты (основания) было ближе к заданному значению рН. Если растворы кислоты и соли (основания и соли) имеют одинаковую концентрацию, то в уравнениях (10.18) и (10.19) заменяют концентрации на соответствующие объемы и, как указано в пояснении к работе, рассчитывают $V_{\text{кисл}}$ и $V_{\text{соли}}$, которые необходимы для приготовления 20 мл буферного раствора. Объемы растворов измеряют с помощью бюреток. Растворы смешивают в стакане для титрования.

Измеряют рН приготовленного раствора, как указано в работе 22, с применением гальванического элемента, состоящего из индикаторного электрода, обратимого относительно ионов водорода, и электрода сравнения (см. рис. 10.2 и 10.3). Необходимо при этом помнить, что для измерения $\text{pH} > 8$ хингидронный электрод не применяют. Измеренная и расчетная величины рН не должны расходиться более чем на $\pm 0,2$ ед. Повторяют измерение рН 4—5 раз. К испытуемому раствору прибавляют 10 мл дистиллированной воды и после перемешивания раствора снова измеряют рН. Делают вывод относительно влияния разбавления на рН буферного раствора.

Оценивают буферную емкость раствора. С этой целью снова готовят 20 мл буферного раствора в стакане для титрования, измеряют его рН (pH_1). Затем добавляют из бюретки стандартный раствор NaOH (или HCl) известной концентрации. Принимая во внимание, что буферная емкость определяется уравнением (10.20), добавляют малые количества сильной кислоты или сильного основания, чтобы рН изменился не более чем на 0,1—0,3 ед. Измеряют рН (pH_2). Находят $\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$.

Изучают зависимость буферной емкости от соотношения $c_{\text{HA}}/c_{\text{BA}}$, для чего титруют потенциометрически 20 мл раствора слабой кислоты (по заданию) стандартным раствором NaOH (см. работу 23). Стандартный раствор щелочи помещают в бюретку на 25 мл и добавляют его по 2 мл до рН 6, а затем по 0,2 мл до достижения к.т.т.

Обработка результатов эксперимента

В отчете приводят состав буферного раствора, а также расчеты $V_{\text{кисл}}$ и $V_{\text{соли}}$ для его приготовления. Результаты 4—5 измерений рН

обрабатывают статистически с применением t -критерия (см. гл. 1). Делают вывод относительно влияния разбавления на рН буферного раствора.

По уравнению (10.20) рассчитывают буферную емкость B .

Результаты титрования заносят в таблицу типа 10.1 (см. работу 23). На миллиметровой бумаге строят дифференциальную кривую титрования в координатах $(\Delta\text{pH}/\Delta V) - V_{\text{T}}$. Определяют $V_{\text{к.т.т.}}$, т. е. V_{T} . По уравнению (10.23) рассчитывают начальную концентрацию титруемой кислоты (c_{HA}). Строят интегральную кривую титрования. Рекомендуемый масштаб: по оси ординат 1 см = 0,4 ед. рН, по оси абсцисс 1 см = 0,1 мл NaOH. Обрабатывают кривую, как указано в теоретическом пояснении. Рассчитывают по уравнениям (10.21) и (10.22) концентрации c_{BA} и c_{HA} в каждой точке (1—5), по уравнению (10.20) — буферную емкость, используя V_{NaOH} , равные $V_1 - V_1'$, $V_2 - V_2'$, $V_3 - V_3'$ и т. д. Результаты заносят в таблицу:

Степень нейтрализации, %	Объем титранта, соответствующий данному % нейтрализации, мл	Объем титранта, добавленный для изменения рН на 0,2 ед, мл	B , моль/л	c_{HA} , моль/л	c_{BA} , моль/л

Строят график в координатах $B - \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{BA}}}$.

Кроме таблиц и графиков в отчете представляют рисунки применяемых электродов, гальванических элементов и схему измерения ЭДС компенсационным методом. В отчете должны быть выводы

относительно зависимости B от $\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{BA}}}$.

Вопросы для самопроверки

1. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из раствора NH_3 ($c_{\text{NH}_3} = 0,2$ моль/л) и NH_4Cl ($c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1$ моль/л).

Ответ: 9,56.

2. Опишите приготовление 1 л буферного раствора с рН 5,55 из раствора ацетата натрия ($c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,3$ моль/л) и раствора соляной кислоты ($c_{\text{HCl}} = 0,3$ моль/л).

3. Какую массу (г) ацетата натрия нужно добавить к 2 л раствора уксусной кислоты ($c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,3$ моль/л), чтобы получить буферный раствор с рН 4,87?

Ответ: 65,6 г.

Работа 25. Определение константы диссоциации слабого электролита методом ЭДС

Задачи работы: определение стандартной ЭДС гальванического элемента; расчет классической и термодинамической константы диссоциации кислоты.

Теоретическое пояснение. Термодинамическую константу диссоциации K_a слабой кислоты HA , диссоциирующей на ионы по уравнению: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, выражают равенством

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+] \gamma_{H^+} [A^-] \gamma_{A^-}}{[HA] \gamma_{HA}} \quad (10.24)$$

Определение величины K_a связано с трудностями нахождения коэффициентов активности, поэтому обычно определяют концентрационную константу диссоциации K_c . Согласно (10.18)

$$pK_{сНА} = pH + \lg \frac{c_{HA}}{c_{BA}} \quad (10.25)$$

Для определения $pK_{сНА}$ используют смеси исследуемой кислоты и ее соли приблизительно в равных концентрациях. Измеряют для каждой смеси ЭДС гальванического элемента (см. рис. 10.3) и рассчитывают pH по (10.13), а затем $pK_{сНА}$ (по 10.25).

Если определение K_c проводят при температуре, не равной 298 К, то определяют сначала условную стандартную ЭДС применяемой цепи:

$$E^{0*} = \varphi_{x, H_2x, H^+}^0 - \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-} = \varphi_{x, H_2x, H^+}^0 - \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0, Cl^-}^0 + 0,0591 \lg a_{Cl^-}$$

(см. уравнение 10.13). Она отличается от стандартной ЭДС цепи E^0 тем, что включает постоянный член $0,0591 \lg a_{Cl^-}$. С введением величины E^{0*} уравнение для ЭДС применяемого элемента принимает вид

$$E = E^{0*} + 0,0591 \lg a_{H^+} = E^{0*} + 0,0591 \lg c_{\pm} + 0,0591 \lg \gamma_{\pm}, \quad (10.26)$$

где c_{\pm} и γ_{\pm} — средние ионные молярность и коэффициент активности. Для определения величины E^{0*} готовят серию (5—6) растворов HCl разной концентрации, для каждого раствора измеряют ЭДС того же элемента, который применяют для определения pH буферных растворов, рассчитывают для каждого раствора значения $E^{0*'}$ из (10.26):

$$E^{0*' } = E - 0,0591 \lg c_{\pm} - 0,0591 \lg \gamma_{\pm}. \quad (10.27)$$

Значения γ_{\pm} находят с помощью предельного закона Дебая

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,508 \sqrt{c_{HCl}} \quad (10.28)$$

Строят график в координатах $E^{0*' } - \sqrt{c_{\pm} \gamma_{\pm}}$ и экстраполяцией на $\sqrt{c_{\pm} \gamma_{\pm}} = 0$ находят величину E^{0*} как отрезок, отсекаемый на оси ординат (рис. 10.7).

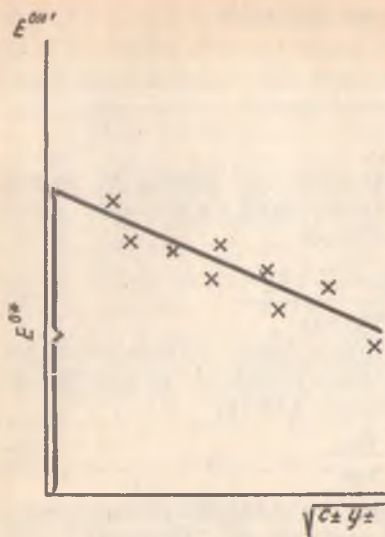


Рис. 10.7. Экстраполяционное определение условной стандартной ЭДС элемента E^{0*}

По рассчитанным значениям pK_c' (уравнение 10.25) находят среднее значение pK_c .

Для определения термодинамической константы (K_a) рассчитывают ионную силу буферных растворов. Например, для раствора состава $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$

$$I = \frac{1}{2} c_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + c_{\text{Ac}^-} z_{\text{Ac}^-}^2 = c_{\text{NaAc}}$$

Поскольку кислота слабая, при ее диссоциации образуется ничтожная концентрация ионов, поэтому их в расчет не принимают. Строят график зависимости pK_c' от \sqrt{I} . Получается, как правило, линейная зависимость, которая на оси ординат отсекает отрезок, равный pK_a . При $I=0$ $y_{\pm}=1$, а $pK_c=pK_a$.

Литература: Учебник, § 8.1, 8.6, 8.8, 8.10; 9.1, 9.2; 11.1—11.11.

Приборы и оборудование: потенциометр типа ППТВ-1 или Р-307, элемент Вестона; электроды хингидронный и хлорсеребряный; 12 сухих колб вместимостью 100 мл и 13 сухих пипеток на 25 мл; стакан вместимостью 50 мл для измерения ЭДС и pH; исходный раствор HCl точной концентрации для приготовления серии растворов HCl разной концентрации (или готовые растворы HCl); исходные растворы уксусной кислоты и ацетата натрия точной концентрации для приготовления буферных растворов.

Выполнение работы

Определяют условную стандартную ЭДС элемента E^{0*} , состоящего из хингидронного и хлорсеребряного электродов. Для этого получают или готовят методом последовательного разбавления 5—6 растворов HCl в интервале концентраций 0,1—0,005 моль/л из исходного раствора HCl концентрации 0,1 моль/л. Например, в сухую колбу вносят сухой пипеткой 25 мл раствора HCl с $c_{\text{HCl}}=0,1$ моль/л и добавляют пипеткой 25 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивают и считают его исходным для приготовления таким же способом следующего раствора. Измеряют ЭДС каждого раствора, как указано в работе 21, используя потенциометр ППТВ-1 или Р-307. Измерения производят после установления равновесия, о котором судят по воспроизводимости значения ЭДС. Окончательное значение ЭДС находят для каждого раствора как среднее арифметическое из трех измеренных значений.

Готовят буферный раствор, смешивая в сухой колбе по 25 мл исходных растворов уксусной кислоты ($c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2$ моль/л) и ацетата натрия ($c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,2$ моль/л). Полученный раствор тщательно перемешивают, а затем 25 мл с помощью сухой пипетки переносят в другую сухую колбу, в которую добавляют пипеткой 25 мл дистиллированной воды. После перемешивания раствора 25 мл его переносят в третью сухую колбу, добавляя в нее 25 мл воды. Таким способом готовят 5—6 буферных растворов с различной концентрацией кислоты и соли. Измеряют по 3 раза ЭДС каждого раствора, как указано в работе 21, рассчитывают значения рН, как указано в работе 22. Находят средние значения рН для каждого буферного раствора.

Обработка результатов эксперимента

Используя измеренные значения ЭДС для каждого раствора НСI и коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (10.28), находят E^{0*} и соответствующие значения $a_{\pm}^{1/2}$. Результаты заносят в таблицу по форме:

№ п/п	Концентрация НСI c_{\pm} , моль/л	Коэффициент активности γ_{\pm}	$a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm}$, моль/л	$a_{\pm}^{1/2}$	E , В	$E^{0*} = E - 0,0591 \lg(c_{\pm} \gamma_{\pm})$

Экстраполяционное значение $E^{0*} = \dots$ В.

Строят график в координатах $E^{0*} - a_{\pm}^{1/2}$. Экстраполяцией на $a_{\pm}^{1/2} = 0$ находят E^{0*} , как отрезок на оси ординат. Используя E^{0*} и E для буферных растворов, по уравнению (10.13) рассчитывают значения рН, а затем по уравнению (10.25) — значения pK_c' . Результаты определения pK_c' заносят в таблицу по форме:

№ п/п	Концентрация кислоты c_{HA} , моль/л	Концентрация соли, c_{BA} , моль/л	$\lg \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{BA}}}$	E , В	рН	pK_c'	I	$I^{1/2}$

Строят график в координатах $pK_c' - I^{1/2}$ на миллиметровой бумаге. Отчет оформляют с учетом требований, изложенных в гл. 1 и работах 21 и 22.

Вопросы для самопроверки

1. Можно ли для определения констант диссоциации кислот и оснований использовать гальванический элемент, состоящий из стеклянного и хлорсеребряного электродов?

2. Какова ионная сила раствора, состоящего из салициловой кислоты концентрации 0,01 моль/л и салицилата натрия концентрации 0,2 моль/л?

Ответ: 0,2 моль/л.

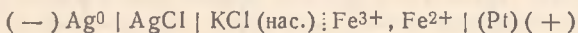
3. Чему равно значение pK_a кислоты, если pH раствора при $c_{HA} = c_{A^-}$ равен 4,74?

Работа 26. Измерение редокс-потенциала

Задачи работы: определить стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $Fe^{3+}-Fe^{2+}$; освоить методику окислительно-восстановительного потенциометрического титрования; определить концентрацию исходных растворов $FeCl_2$ и $FeCl_3$.

Теоретическое пояснение. Если в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного и того же вещества, например Fe^{3+} и Fe^{2+} , опустить платиновый электрод, то он приобретает определенный редокс-потенциал. Возникновение редокс-потенциала у индифферентного платинового электрода связано со способностью ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} присоединять или отдавать электроны, находящиеся на платине — передатчике электронов. Происходит обмен электронами между инертным электродом и ионами. Если, например, окисленная форма Fe^{3+} получает от платинового электрода электроны, восстанавливаясь до ионов Fe^{2+} , то электрод заряжается положительно, а раствор — отрицательно за счет избыточной концентрации анионов, например Cl^- , если в растворе соль $FeCl_3$. Присоединение электрона ионом Fe^{3+} становится постепенно более затруднительным и, наконец, устанавливается равновесие между положительно заряженным электродом и слоем анионов, определяющее величину редокс-потенциала. В конечном итоге происходит реакция: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$. Направление данной реакции зависит от соотношения $a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}$ (см. уравнение 10.3) и природы второго электрода. В паре с каломельным и хлорсеребряным электродом платиновый электрод положительный.

Значение ЭДС элемента



согласно уравнениям (10.3) и (10.10) определяется выражением

$$E = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-} = \varphi_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} - \varphi_{AgCl, Ag^0, Cl^-}^0 + 0,0591 \lg a_{Cl^-}. \quad (10.29)$$

При исследовании разбавленных растворов ($c < 0,05$ моль/л) актив-

ности можно заменить на концентрации. Тогда, согласно уравнению (10.29), стандартный редокс-потенциал

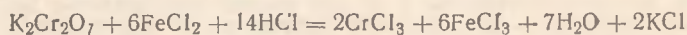
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 = E - 0,0591 \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}} + \varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}^0, \text{Cl}^-} \quad (10.30)$$

Для определения стандартного редокс-потенциала готовят серию (5—6) растворов, содержащих FeCl_3 и FeCl_2 в различных соотношениях. Измеряют ЭДС вышеуказанного элемента с каждым раствором, а затем рассчитывают $\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$ по уравнению (10.30). Находят среднее значение или обрабатывают результаты статистически, поскольку интервал значений $\lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$ небольшой и влияние

изменения ионной силы пренебрежимо мало.

Содержание Fe^{3+} и Fe^{2+} в исследуемых растворах определяют окислительно-восстановительным потенциометрическим титрованием. Оно подобно кислотно-основному потенциометрическому титрованию (см. работу 23). В качестве титранта используют стандартный раствор дихромата калия.

При титровании раствора, содержащего FeCl_2 , протекает реакция



В процессе титрования соотношение концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} непрерывно меняется, а поэтому ЭДС элемента, состоящего из платинового и хлорсеребряного электродов, также меняется. В конечной точке титрования (к.т.т.) ЭДС изменяется скачкообразно. По зависимости $\Delta E/\Delta V = f(V_T)$ находят к.т.т. и рассчитывают концентрацию FeCl_2 (моль/л):

$$c_{\text{FeCl}_2} = \frac{V_{\text{к.т.т.}} \cdot c_T}{V_{\text{FeCl}_2}} \quad (10.31)$$

где $V_{\text{к.т.т.}}$ — объем стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедший на титрование до к.т.т., мл; V_{FeCl_2} — объем титруемого раствора, мл; c_T — молярная концентрация эквивалента стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, т. е. c ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), моль/л.

Определение концентрации FeCl_3 основано на предварительном восстановлении Fe^{3+} до Fe^{2+} с помощью SnCl_2 , взятого в небольшом избытке ($2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$) с последующим дифференцированным титрованием стандартным раствором дихромата калия смеси Fe^{2+} и Sn^{2+} . Дифференцированное определение Fe^{2+} и Sn^{2+} в растворе при их совместном присутствии возможно благодаря тому, что значения $\varphi_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^0$ (0,15 В) и $\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$ (0,77 В) сильно различаются между собой (см. водородную шкалу потенциалов). При титровании в первую очередь окисляется Sn^{2+} как более силь-

ный восстановитель (по реакции $3\text{SnCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} = 3\text{SnCl}_4 + 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$), а затем Fe^{2+} . На кривой титрования наблюдаются два скачка потенциала. Концентрацию FeCl_3 (моль/л) рассчитывают по уравнению

$$c_{\text{FeCl}_3} = \frac{(V_{\text{к.т.т.2}} - V_{\text{к.т.т.1}}) c_T}{V_{\text{FeCl}_3}}, \quad (10.32)$$

где $V_{\text{к.т.т.2}}$ и $V_{\text{к.т.т.1}}$ — объемы титранта, пошедшие на титрование до 2-й и до 1-й конечных точек титрования, мл; V_{FeCl_3} — объем раствора FeCl_3 , мл; c_T — концентрация титранта $c(1/6 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7)$, моль/л.

Для ускорения окислительно-восстановительной реакции титрования проводят при нагревании.

Если известны исходные концентрации растворов FeCl_3 и FeCl_2 , то концентрация ионов в приготовленных окислительно-восстановительных системах находят по уравнению

$$c_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{c_{\text{FeCl}_2} V_{\text{FeCl}_2}}{V_{\text{общ}}} \quad \text{или} \quad c_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{c_{\text{FeCl}_3} V_{\text{FeCl}_3}}{V_{\text{общ}}}, \quad (10.33)$$

где $V_{\text{общ}} = V_{\text{FeCl}_2} + V_{\text{FeCl}_3} + V_{\text{HCl}}$.

Оборудование и реактивы: потенциометр, магнитная мешалка, электроды: платиновый и хлорсеребряный; стакан для титрования вместимостью 50 мл; две полумикробюретки на 5 мл для насыщенного раствора SnCl_2 и титранта; 4—5 сухих колб на 100 мл; 3 пипетки на 10 мл; растворы FeCl_3 и FeCl_2 приблизительной концентрации (0,1 моль/л); разбавленный раствор HCl (1:1); стандартный раствор дихромата калия $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,5$ моль/л; насыщенный раствор SnCl_2 .

Выполнение работы

Определяют концентрацию исходного раствора FeCl_2 методом окислительно-восстановительного титрования. Потенциометрическое титрование описано в работе 23. В стакан для титрования помещают 2 мл раствора FeCl_2 , добавляют 10 мл разведенной (1:1) HCl , нагревают раствор на водяной бане до 70—80°C и ставят его на магнитную мешалку. Опускают в титруемый раствор платиновый и хлорсеребряный электроды, а также якорь магнитной мешалки, подключают электроды к соответствующим клеммам рН-метра. Заполняют полумикробюретку на 5 мл стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и производят ориентировочное титрование, прибавляя титрант по 0,5 мл. Установив приблизительно место скачка потенциала, производят точное титрование. С этой целью снова берут 2 мл испытуемого раствора FeCl_2 и 10 мл HCl , разбавленной 1:1, в стакан для титрования, предварительно промытый дистиллированной водой. Перед началом второго точного титрования электроды также промывают водой и осушают их фильтровальной бумагой. После получения скачка потенциала добавляют еще 3—4 порции титранта и титрование заканчивают.

Определяют концентрацию раствора FeCl_3 . С этой целью переносят в стакан 1 мл исследуемого раствора, добавляют 10 мл разведенной HCl . Раствор нагревают на водяной бане до $80-90^\circ\text{C}$, прибавляют в него из полумикробюретки по каплям насыщенный раствор SnCl_2 до полного обесцвечивания. Затем снова добавляют 10 мл разведенной (1:1) HCl и нагревают до $80-90^\circ\text{C}$. Опускают в титруемый раствор электроды и якорь магнитной мешалки, производят титрование из полумикробюретки на 5 мл, добавляя титрант по 0,1 мл на протяжении всего титрования. Находят две к.т.т.

В сухих колбах вместимостью 50—100 мл готовят 4—5 растворов, содержащих FeCl_3 и FeCl_2 в разных соотношениях. Например, смешивают: 1) по 10 мл растворов FeCl_3 и FeCl_2 ; 2) 10 мл раствора FeCl_3 и 5 мл раствора FeCl_2 ; 3) 5 мл раствора FeCl_3 и 10 мл раствора FeCl_2 ; 4) 8 мл раствора FeCl_3 и 10 мл раствора FeCl_2 . Ко всем растворам добавляют по 10 мл разведенной (1:1) HCl . Соотношение объемов растворов FeCl_3 и FeCl_2 можно изменять. Измеряют ЭДС каждого раствора, как указано в работе 21, применяя тот же гальванический элемент, что и для потенциометрического титрования; каждое измерение производят после установления равновесия.

Обработка результатов эксперимента

Результаты титрования растворов FeCl_2 и FeCl_3 (после восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} с помощью Sn^{2+}) заносят в таблицу, подобную 10.1. Одним из указанных в работе 23 способов нахождения к.т.т. находят $V_{\text{к.т.т.}}$. Рассчитывают концентрации растворов FeCl_2 и FeCl_3 по уравнениям (10.31) и (10.32) до четвертой значащей цифры.

Рассчитывают концентрации ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в приготовленных окислительно-восстановительных системах по уравнению (10.33). По уравнению (10.30) рассчитывают значения φ^0 и обрабатывают их статистически с применением t -критерия (см. гл. 1). Данные представляют в виде таблицы.

Объем раствора, мл		Концентрация раствора, моль/л		$V_{\text{общ}}$, мл	$c_{\text{Fe}^{2+}}$, моль/л	$c_{\text{Fe}^{3+}}$, моль/л	E , В	$\varphi^0_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}$, В
FeCl_2	FeCl_3	FeCl_2	FeCl_3					

Записывают результат в форме ($\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 \pm \Delta\varphi^0$), В. Отчет оформляют в соответствии с требованиями, изложенными в гл. 1 и работах 21 и 23.

Вопросы для самопроверки

1. Вычислите $\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0$ в растворе состава $c_{\text{Fe}^{3+}} = 0,001$ моль/л и $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,002$ моль/л, если E элемента, состоящего из платинового и каломельного электрода, равна 0,5 В.

Ответ: 0,76 В.

2. Чему равна концентрация ионов Fe^{2+} в окислительно-восстановительной системе, если на титрование 10 мл раствора FeCl_2 пошло 15,07 мл раствора дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,1012$ моль/л?

Ответ: 0,1525 моль/л.

3. Определите направление реакции $2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2$ на основании стандартных электродных потенциалов.

ГЛАВА 11

Неводное потенциметрическое титрование

По способности изменять относительную силу электролитов растворители делят на два класса: *нивелирующие* и *дифференцирующие*. К нивелирующим относят такие растворители, в которых сила электролитов уравнивается. К дифференцирующим относят растворители, в которых сила электролитов изменяется по сравнению с таковой в водных растворах. Например, кислоты HClO_4 , H_2SO_4 , HCl являются одинаково сильными в воде, а в среде CH_3COOH величины pK этих кислот соответственно равны 3,4; 6,5; 8,3. Как видно, в уксусной кислоте сила HClO_4 примерно в 1000 раз больше силы H_2SO_4 и в 100 000 раз больше силы HCl . В связи с этим вода по отношению к минеральным кислотам является нивелирующим растворителем, а CH_3COOH — дифференцирующим растворителем.

По химическим свойствам растворители делят на четыре основные группы: протофильные, протогенные, амфипротные и апротонные. Растворители, обладающие большим сродством к протону, называют *протофильными* (аммиак, амины, пиридин, гидразин и др.). В их среде облегчается процесс диссоциации кислот. Растворители с явно выраженной тенденцией в передаче протона называют *протогенными* (уксусная, муравьиная кислоты и др.). В таких растворителях облегчается процесс диссоциации оснований. Если растворители могут и отдавать, и присоединять протон в зависимости от природы растворенного вещества, то их называют *амфипротными* (вода, спирты). В амфипротных растворителях воз-

возможности для диссоциации кислот и оснований примерно одинаковы. Растворители, которые не могут ни присоединять, ни отдавать протон, называют *апротонными* (бензол, хлороформ и др.). В их среде электролиты не диссоциируют. Выделяют иногда еще одну группу растворителей, которые называют *апротонными диполярными*. Они не содержат в своем составе активных ионов водорода, поэтому слабо проявляют склонность к образованию водородных связей (ацетон, диметилформамид и др.). В связи с этим кислоты и основания в этих растворителях являются весьма слабыми и дифференцированными по силе.

Кислотно-основное титрование в неводных растворителях широко применяют в анализе лекарственных препаратов, представляющих собой слабые и очень слабые кислоты и основания, а также смеси кислот, оснований, солей. Анализ таких соединений и смесей в водной среде невозможен.

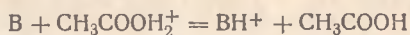
Потенциометрическое неводное титрование подобно титрованию в воде. Особенности его заключаются в том, что его проводят под тягой, титранты готовят в неводных растворителях и электроды сравнения заполняют насыщенным раствором KCl в том растворителе, в котором титруют, или в спирте.

Работа 27. Потенциометрическое титрование слабого основания (кофеина) в ледяной уксусной кислоте

Задачи работы: определить точную концентрацию стандартного раствора HClO_4 в ледяной уксусной кислоте (ЛУК); количественно определить кофеин.

Теоретическое пояснение. При неводном титровании решающее значение имеет правильный выбор растворителя. Подходящим является тот растворитель, в среде которого наиболее легко и глубоко протекает данная реакция нейтрализации. Глубину реакции в первую очередь характеризует константа равновесия.

При титровании слабого основания В раствором сильной кислоты HClO_4 в ЛУК согласно реакции



константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}] [\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]} = \frac{[\text{BH}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}] K_S} = \frac{K_{св}}{K_S}, \quad (10.34)$$

где $K_{св}$ — константа диссоциации титруемого основания в ЛУК; K_S — ионное произведение ЛУК:

$$K_S = [\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-]. \quad (10.35)$$

Чем меньше K_S и больше $K_{св}$, тем лучше условия титрования. Улучшение условий титрования оснований в ЛУК обуславливается уве-

личением $K_{св}$ и уменьшением K_S по сравнению с K_W ($K_S = 3,6 \cdot 10^{-15}$).

Титрантом для титрования оснований в ЛУК служит хлорная кислота, которая в данном растворителе является наиболее сильной. Точную концентрацию раствора $HClO_4$ устанавливают по дифталату калия $KHC_8H_4O_4$, который является негигроскопичным кристаллическим веществом с высокой молярной массой и выпускается промышленностью химически чистым.

Концентрацию раствора рассчитывают по формуле

$$c_T = \frac{c_{ст} V_{ст}}{V_T}, \quad (10.36)$$

где $c_{ст}$ и $V_{ст}$ — концентрация (моль/л) и объем (мл) раствора стандартного вещества; c_T и V_T — концентрация (моль/л) и объем (мл) раствора титранта.

Содержание основания в анализируемом растворе (г) рассчитывают по формуле

$$m = c_T V_{к.т.т.} M \cdot 10^{-3}. \quad (10.37)$$

Вода в ледяной уксусной кислоте ведет себя как слабое основание и конкурирует за протоны с титруемым основанием, ослабляя его силу и затрудняя фиксацию конечной точки титрования. Допустимая концентрация воды зависит от вида титрования. При титровании очень слабых оснований требуется полное отсутствие воды.

Безводную кислоту можно получить введением уксусного ангидрида. Вода реагирует с ним, образуя уксусную кислоту: $(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH$. Для обнаружения к.т.т. в ледяной уксусной кислоте пригодны индикаторы кристаллический фиолетовый и метиловый фиолетовый. Оба обладают сходным переходом окраски: от фиолетовой через зеленую до желтой. К.т.т. определяют по исчезновению фиолетовой окраски. Однако при титровании очень слабого основания, каким является кофеин, визуальная фиксация к.т.т. нецелесообразна. Ее определяют потенциометрически (потенциометрическое титрование описано в работе 23).

Литература: Учебник, § 8.2, 8.3, 8.4; 11.12, раздел 4.

Оборудование и посуда: рН-метр-милливольтметр; магнитная мешалка и якорь мешалки; электроды стеклянный и хлорсеребряный, заполненный насыщенным раствором KCl в безводной уксусной кислоте (БУК); стакан для титрования вместимостью 50 мл с крышкой из фторопласта, в которой сделаны отверстия для электродов и носика полумикробюретки; 3 сухие конические колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка на 5 мл; раствор установочного вещества (дифталата калия) в безводной УК с точной концентрацией; стандартный раствор $HClO_4$ в безводной УК: 1%-ный раствор кристаллического фиолетового в БУК; анализируемый раствор кофеина в БУК.

Выполнение работы

Устанавливают точную концентрацию стандартного раствора хлорной кислоты (титранта) по раствору дифталата калия извест-

ной концентрации. Вместо раствора дифталата калия можно использовать раствор ацетата калия.

Точные объемы раствора установочного вещества (по 10 мл) помещают в 3 сухие конические колбы вместимостью 50 мл, добавляют по 2 капли раствора индикатора кристаллического фиолетового. Заполняют полумикробюретку на 5 мл стандартным раствором HClO_4 и титруют поочередно растворы дифталата калия, прибавляя по 1 капле в области к.т.т.; находят $V_{\text{к.т.т.}}$ по изменению окраски индикатора от фиолетовой к голубой. При параллельных титрованиях $V_{\text{к.т.т.}}$ не должны отличаться более чем на $\pm 0,8\%$.

Определяют содержание кофеина в анализируемом растворе. С этой целью раствор, содержащий не более 0,0004 моль кофеина, помещают в стакан для титрования, который ставят на магнитную мешалку. Опускают якорь магнитной мешалки, а также электроды: стеклянный и хлорсеребряный, укрепленные в отверстиях крышки стакана. Подключают электроды к соответствующим клеммам рН-метра-милливольтметра. Заполняют полумикробюретку на 5 мл стандартным раствором HClO_4 . Титрование осуществляют так же, как описано в работе 23, с той лишь разницей, что титрант добавляют сначала по 0,5 мл, а в области к.т.т. по 0,1 мл.

Обработка результатов эксперимента

Требования к оформлению отчета по этой работе такие же, как в работе 23. Концентрацию титранта и содержание кофеина в анализируемом растворе рассчитывают по формулам (10.36) и (10.37).

Вопросы для самопроверки

1. Напишите уравнения для ионных произведений: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 , HCOOH .

2. Рассчитайте рН раствора CH_3COOH в воде и этаноле, полагая, что в этаноле $\text{pH} = \lg c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+}$. Константа диссоциации CH_3COOH в безводном этаноле равна $5,6 \cdot 10^{-11}$, в воде $1,8 \cdot 10^{-5}$, $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1$ моль/л.

Ответ: рН в воде 2,87; в этаноле 5,62.

3. Рассчитайте содержание амидопирина в мас. долях, %, если на потенциометрическое титрование 0,1 г амидопирина затрачено 4,32 мл стандартного раствора HClO_4 ($c_{\text{HClO}_4} = 0,1000$ моль/л.) Молярная масса амидопирина равна 231 г/моль.

Ответ: 99,8 мас. доли, %.

Работа 28. Потенциометрическое титрование слабой кислоты (сульфадимезина) в апротонном диполярном растворителе — диметилформамиде

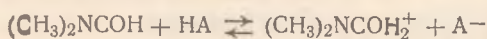
Задачи работы: определить точную концентрацию стандартного раствора КОН в этанольно-бензольной смеси 1:5; количественно определить сульфадимезин.

Теоретическое пояснение. Для титрования очень слабых кислот применяют протофильный растворитель этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (ЭДА). Он является лучшим растворителем с точки зрения увеличения силы титруемой кислоты. Ионное произведение ЭДА (K_S) равно $5 \cdot 10^{-16}$, т. е. приблизительно в 100 раз меньше ионного произведения воды (K_W). Однако, поскольку ЭДА, как и ЛУК, обладает низкой диэлектрической проницаемостью ϵ ($\epsilon_{\text{ЭДА}}=14,2$), титрование очень слабых кислот иногда успешнее проходит в апротонном диполярном растворителе — диметилформамиде (ДМФА) с $\epsilon=36,7$. Улучшение условий титрования слабых и очень слабых кислот в ДМФА обуславливается не очень сильным уменьшением кислотности титруемых соединений и резким уменьшением $K_S (2 \cdot 10^{-26})$. В целом константа равновесия реакции $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$K = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{A}^-] [\text{SH}_2^+]}{[\text{HA}] K_S} = \frac{K_{\text{сНА}}}{K_S} \quad (10.38)$$

увеличивается в значительной степени.

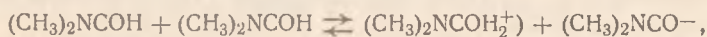
В уравнении (10.38) $K_{\text{сНА}}$ — константа диссоциации титруемой кислоты HA в ДМФА; согласно реакции



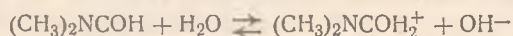
(или в общем виде $\text{HA} + \text{HS} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{A}^-$), где K_S — ионное произведение смешанного растворителя ДМФА — вода:

$$K_S = [(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}_2^+] [\text{OH}^-] \text{ или } K_S = [\text{SH}_2^+] [\text{OH}^-]. \quad (10.39)$$

Смешанный растворитель получается при титровании, так как одним из продуктов реакции нейтрализации является вода. Она ведет себя в среде ДМФА как кислота и легче отдает протон, чем ДМФА. В связи с этим вместо реакции автопротолиза ДМФА



которой соответствует $K_S = c_{(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}_2^+} c_{(\text{CH}_3)_2\text{NCO}^-}$, протекает реакция



Отсюда ионное произведение растворителя ДМФА — вода определяется уравнением (10.39).

В качестве стандартного основания (титранта) для титрования кислот в ДМФА применяют растворы KOH , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в этанольно-бензольной смеси (1 : 5) концентрации $\sim 0,1$ моль/л. Все сильные основания в воде, которые применяют в качестве титрантов, в чистом ДМФА не растворяются.

Для обнаружения к.т.т. пригоден индикатор тимоловый синий. Переход окраски в к.т.т. от желтой к синей. Однако для количест-

венного определения очень слабой кислоты применяют потенциометрическое титрование.

Литература: Учебник, § 8.2, 8.3, 8.4; 11.12.

Оборудование и реактивы: рН-метр-милливольтметр; магнитная мешалка и якорь магнитной мешалки; электроды стеклянный и хлорсеребряный, заполненный насыщенным раствором КСl в этаноле; стакан для титрования вместимостью 50 мл с крышкой из фторопласта, в которой сделаны отверстия для электродов и носика полумикробюретки; 3 сухие конические колбы вместимостью 50 мл; полумикробюретка на 5 мл; раствор установочного вещества (бензойной кислоты) в ДМФА с точной концентрацией; стандартный раствор КОН в этанольно-бензольной смеси 1:5; 1%-ный раствор тимолового синего в этаноле; анализируемый раствор сульфадимезина в ДМФА.

Выполнение работы

Устанавливают точную концентрацию стандартного раствора КОН по раствору бензойной кислоты известной концентрации. С этой целью точные объемы раствора бензойной кислоты (по 10 мл) помещают в 3 сухие конические колбы вместимостью 50 мл, добавляют по 2 капли раствора тимолового синего. Заполняют полумикробюретку на 5 мл стандартным раствором КОН и титруют растворы бензойной кислоты, прибавляя титрант в области к.т.т. по 1 капле. Находят $V_{к.т.т.}$ по изменению окраски из желтой в синюю. При параллельных титрованиях $V_{к.т.т.}$ не должны отличаться более чем на 0,5%.

Определяют содержание сульфадимезина в анализируемом растворе. С этой целью раствор, содержащий не более 0,0004 моль сульфадимезина, помещают в стакан для титрования, который ставят на магнитную мешалку. Опускают в раствор якорь магнитной мешалки, а также электроды стеклянный и хлорсеребряный, укрепленные в отверстиях крышки стакана. Подключают электроды к соответствующим клеммам рН-метра-милливольтметра. Заполняют полумикробюретку на 5 мл стандартным раствором NaOH. Титрование осуществляют так же, как в работе 23, с той лишь разницей, что титрант добавляют сначала по 0,5 мл, а в области к.т.т. — по 0,1 мл.

Обработка результатов эксперимента

Требования к оформлению отчета такие же, как в работе 23. Концентрацию титранта и содержание сульфадимезина в анализируемом растворе рассчитывают по формулам (10.36) и (10.37).

Вопросы для самопроверки

1. Напишите выражения для ионных произведений этилендиамина $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, жидкого аммиака NH_3 и диметилсульфоксида $(CH_3)_2SO$.
2. Рассчитайте рН раствора NH_3 в воде и этаноле, полагая, что в этаноле по реакции $NH_3 + C_2H_5OH \rightleftharpoons NH_4^+ + C_2H_5O^-$ образуется ион лиония NH_4^+ и ион

лиата $C_2H_5O^-$. Поэтому $pOH = -\lg [C_2H_5O^-]$. Константа диссоциации NH_3 в этаноле равна $1,6 \cdot 10^{-10}$, в воде $1,7 \cdot 10^{-5}$; $c_{NH_3} = 0,2$ моль/л; $pK_w = 14$, а pK_a этансида $= 18,5$.

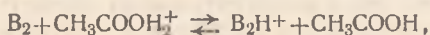
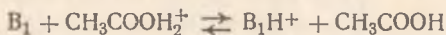
Ответ: 11,27 и 13,23.

3. Рассчитайте содержание фенобарбитала (мас. доли, %), если на потенциометрическое титрование 0,1 г фенобарбитала затрачено 4,205 мл стандартного раствора КОН ($c_{кон} = 0,1000$ моль/л). Молярная масса фенобарбитала 232 г/моль.

Ответ: 97,5 мас. долей, %.

Работа 29. Потенциометрическое титрование смеси кофеина и бензоата натрия в уксусном ангидриде

Если в растворе находятся сильное (B_1) и слабое (B_2) основания, то до первой к.т.т. (к.т.т.1) нейтрализуется только сильное основание, а после первой к.т.т. до второй (к.т.т.2) нейтрализуется слабое основание. Указанным ступеням нейтрализации соответствуют уравнения:



согласно которым константы равновесия имеют вид:

$$K_1 = \frac{c_{B_1H^+}}{c_{B_1} c_{CH_3COOH_2^+}} = \frac{c_{B_1H^+} c_{CH_3COO^-}}{c_{B_1} K_S} = \frac{K_{cB_1}}{K_S}, \quad (10.40)$$

$$K_2 = \frac{c_{B_2H^+}}{c_{B_2} c_{CH_3COOH_2^+}} = \frac{c_{B_2H^+} c_{CH_3COO^-}}{c_{B_2} K_S} = \frac{K_{cB_2}}{K_S}. \quad (10.41)$$

В точке начала первого скачка потенциала состояние системы определяется уравнением (10.40), а в точке конца первого скачка — уравнением (10.41). Следовательно, величина скачка потенциала определяется общей константой равновесия K , которая равна отношению K_1/K_2 . Это отношение находят путем деления уравнения (10.40) на уравнение (10.41):

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_{cB_1}}{K_{cB_2}}. \quad (10.42)$$

Отсюда следует, что возможность получения первого скачка потенциала и его величина зависят от отношения констант диссоциации титруемых оснований. Чем больше это отношение, тем больше разница в силе оснований и лучше условия титрования.

Компоненты лекарственной смеси кофеина и бензоата натрия в воде не титруются, так как кофеин является очень слабым основанием ($K_{cB} = 10^{-13}$), а бензоат натрия как соль кислоты средней си-

лы ($K_{сНА}=10^{-5}$) не титруется по методу вытеснения сильной кислотой. Тем более невозможно дифференцированное титрование данной смеси.

В уксусном ангидриде бензоат натрия подвергается сольволизу практически полностью. Бензойная кислота, как и другие органические кислоты, не проявляет кислотных свойств в этом растворителе. Образуется эквивалентное бензоату количество ацетата натрия, который является одним из наиболее сильных оснований ($K_{сВ}=\approx 10^{-2}$). Сила слабого основания кофеина значительно увеличивается в уксусном ангидриде ($K_{сВ}=10^{-6}$), поэтому становится возможным его титрование. Отношение констант диссоциации ацетата натрия и кофеина ($K_{сВ1}/K_{сВ2}$), характеризующее различие в силе этих двух соединений, равно 10^4 . В связи с достаточно большой величиной $K_{сВ1}/K_{сВ2}$, в уксусном ангидриде становится возможным дифференцированное титрование смеси бензоата натрия и кофеина. В первую очередь титруется хлорной кислотой бензоат натрия, во вторую очередь — кофеин. На кривой титрования обнаруживаются два скачка потенциала.

Задачи работы. На основе теоретических пояснений и методик выполнения работ 23 и 27 провести потенциметрическое титрование раствора, содержащего не более 0,0002 моль кофеина и 0,0002 моль бензоата натрия, стандартным раствором HClO_4 в безводной уксусной кислоте (оборудование и реактивы см. работу 27). Обработку результатов эксперимента см. работу 23.

ГЛАВА 12

Полярография и амперометрическое титрование

В настоящее время количественный полярографический анализ нашел широкое применение в фармации. В ГФ X насчитывается более 20 соединений, для количественного определения которых используют полярографический метод.

Преимуществами этого метода являются: 1) высокая чувствительность, позволяющая определять соединения в малых концентрациях (10^{-4} — 10^{-6} моль/л); 2) возможность исследования малых объемов (0,03—0,06 мл); 3) анализ смесей без предварительного разделения, выделения и очистки компонентов; 4) применимость к анализу смесей веществ, близких по строению и свойствам (изомеров); 5) возможность использования различных растворителей.

Полярографический метод позволяет изучить механизм процесса восстановления и его кинетику, найти число электронов, участвующих в реакции, и т. д.

В качестве одного из электродов (того, на котором изучают процесс восстановления) используют ртутный капаящий электрод (РКЭ). В качестве вспомогательного электрода применяют кало-

мельный, ртутно-сульфатный или просто ртуть, налитую на дно электролизера.

Полярографический анализ осуществляют с помощью прибора — полярографа.

Работа 30. Изучение кинетики полярографического восстановления иона Cd^{2+} на РКЭ

Задачи работы: определить характер процесса восстановления Cd^{2+} и число электронов, участвующих в процессе.

Теоретическое пояснение. Если к электродам гальванического элемента приложить извне напряжение, то на электродах начинают протекать электрохимические процессы, и равновесное состояние нарушается — возникает поляризация.

Минимальное напряжение, которое необходимо извне приложить к электродам, чтобы электролиз шел непрерывно, называют *потенциалом разложения* (Φ_p).

Полярографический метод основан на изучении кривых зависимости силы тока от напряжения, называемых полярограммами (рис. 12.1). Участок полярограммы (BC) с характерным изгибом называют волной. При низких значениях напряжения (участок AB) через электролизер проходит очень слабый (остаточный) ток. Когда все ионы, находя-

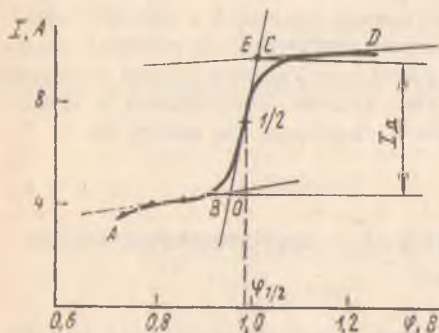


Рис. 12.1. Типичная поляризационная кривая

щиеся у поверхности РКЭ, восстановлены и ток зависит лишь от скорости диффузии вещества из отдаленных слоев раствора, возникает предельный ток (участок CD).

Величина предельного тока пропорциональна высоте полярографической волны. Определение высоты волны (h) проводят по способу Хона: к участкам CD , BC и AB (рис. 12.1) проводят касательные до пересечения в точках E и O . Расстояние между этими точками и будет высотой волны.

Очень важным параметром волны является потенциал в точке, отвечающей половине предельного тока. Величину этого потенциала называют потенциалом полуволны ($\Phi_{1/2}$). Эта величина характерна для каждого вещества и может служить мерой его электрохимического восстановления или окисления.

Величину предельного диффузионного тока (I_d , мкА) выражает уравнение Ильковича:

$$I_d = 0,62zFcD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}, \quad (12.1)$$

где z — число электронов, участвующих в электродном процессе; c — концентрация, моль/л; m — масса ртути, вытекающей из капилляра в секунду, мг/с; t — период капания ртути, с; D — коэффициент диффузии, м²/с; F — постоянная Фарадея, Кл/моль.

Наиболее важным выводом из уравнения (12.1), на котором основан количественный полярографический анализ, является пропорциональность между предельным диффузионным током и концентрацией определенного вещества в растворе.

Полярографическое восстановление проводят в интервале от 0,4 до 2,0 В (по насыщенному каломельному электроду) на фоне солей KCl, LiCl, Na₂SO₄, NH₄Cl и др. Фон уменьшает сопротивление раствора и расширяет возможности полярографического анализа.

Полярографические волны бывают обратимые, необратимые и квазиобратимые.

Если константа скорости электрохимического процесса велика ($k > 10^{-4}$ м/с), то процесс полностью лимитируется диффузией ионов из отдаленных слоев раствора. Полярографическую волну в этом случае называют обратимой. Примером может служить волна реакции восстановления Cd²⁺. Если $k < 5 \cdot 10^{-4}$ м/с, то волну называют необратимой. Если константа скорости лежит в пределах $2 \cdot 10^{-4} > k > 5 \cdot 10^{-7}$ м/с, то полярографическая волна квазиобратимая.

Для выяснения природы предельного тока строят графические зависимости $I_d = f(c)$ и $I_d = f(h^{1/2})$. Линейная зависимость на графиках подтверждает диффузионную природу тока.

Уравнение обратимой полярографической волны для реакции на катоде имеет вид

$$\varphi_k = \varphi_k^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_d - I}, \quad (12.2)$$

где φ_k — потенциал катода, В; φ_k^0 — стандартный потенциал катода, В; I — ток при потенциале φ_k , мкА; I_d — предельный ток, мкА.

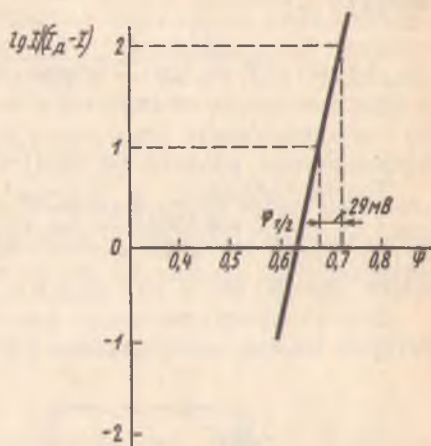


Рис. 12.2. Определение $\varphi_{1/2}$ и φ^0 катода относительно насыщенного каломельного электрода

Анализ полярографических волн удобно проводить в координатах $\lg [I/(I_d - I)] = f(\varphi)$ (рис. 12.2). Если $I = I_{1/2}$, то $\lg [I/(I_d - I)] = 0$ и $\varphi_{1/2} = \varphi_k^0$.

Как видно из уравнения (12.2), потенциал полуволны в случае обратимого процесса в первом приближении равен стандартному потенциалу катода. Если в уравнение (12.2) подставить значения констант при $T = 298$ К ($R = 8,314$ Дж/(моль·К); $F = 96\,500$ Кл/моль) и записать его в виде зависимости $\lg [I/(I_d - I)] = f(\varphi)$:

$$\lg \frac{I}{I_d - I} = \frac{z}{0,0591} [\varphi_{1/2} - \varphi_k^0] = \frac{z}{0,0591} \Delta\varphi,$$

то эта зависимость представит собой прямую линию с угловым коэффициентом, равным $z/0,0591$.

Таким образом, в случае обратимой реакции отношение $\frac{\Delta\varphi}{\lg [I/(I_d - I)]} = \frac{0,0591}{z}$ составляет 58—60 мВ для однозарядных ионов, 29—30 мВ и 19—20 мВ — для двух- и трехзарядных ионов.

Для полярографического анализа пригодна любая установка, на которой можно поляризовать РКЭ до желаемого потенциала и из-

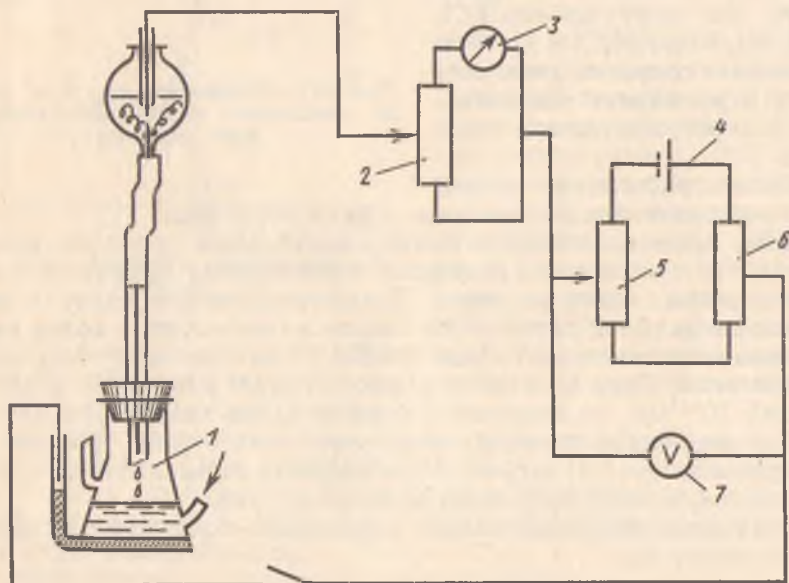


Рис. 12.3. Принципиальная схема полярографической установки:

1 — электролитическая ячейка; 2 — переменное сопротивление, подключаемое к гальванометру 3 для изменения его чувствительности; 5 и 6 — переменные сопротивления, регулирующие подаваемое напряжение на р.к.э. от аккумулятора 4; 7 — вольтметр

мерять силу тока. На рис. 12.3 приведена принципиальная схема простейшей полярографической установки. В настоящее время промышленность выпускает полярографы, автоматически регистрирующие силу тока в зависимости от приложенного напряжения. Одним из таких самопишущих полярографов отечественного производства является универсальный полярограф ПУ-1.

Важной частью полярографической установки является электролитическая ячейка 1 (рис. 12.3). Она состоит из сосуда, в который наливают раствор исследуемого вещества, капилляра, присоединенного к резервуару со ртутью эластичной трубкой. Внешний диаметр капиллярной трубки 3—7 мм, внутренний — 0,05—1 мм. Наиболее пригодные капилляры имеют скорость вытекания ртути ~ 2 мл/с и период капания 3—5 с.

Литература: Учебник, § 12.1—12.11.

Оборудование и реактивы: полярограф любой марки; электролизер; РКЭ; чистая ртуть; три мерные колбы вместимостью 100 мл; 50 мл раствора желатин 0,2 мас. доли, %; баллон с любым инертным газом; 50 мл раствора CdSO_4 концентрации 0,025 моль/л; 500 мл раствора KCl концентрации 0,5 моль/л; пипетки вместимостью 10 и 2 мл.

Выполнение работы

Готовят растворы CdSO_4 с концентрацией 0,0005, 0,0015 и 0,0025 М, для чего в три мерные сухие колбы на 100 мл вносят пипеткой 2, 6 и 10 мл раствора CdSO_4 с концентрацией, равной 0,025 М. Прибавляют по 2 мл раствора желатин 0,02 мас. доли, %, и доводят объем до метки раствором KCl концентрации 1,0 М. Затем в полярографическую ячейку поочередно наливают растворы CdSO_4 , начиная с наиболее разбавленного; продувают через растворы в течение 15—20 мин газ (азот, водород, аргон или гелий) для удаления растворенного кислорода. Ячейку термостатируют и подключают к полярографу.

Снимают полярограммы: 1) растворов CdSO_4 различной концентрации при фиксированной высоте ртутного столба; 2) одного из растворов, при изменении высоты ртутного столба в пределах от 300 до 700 мм (300, 500 и 700).

Обработка результатов эксперимента

1. На полученных полярограммах определяют величину предельного тока.

2. Строят на миллиметровой бумаге графические зависимости $I_d = f(c)$, $I_d = f(h^{1/2})$, $\lg[I/(I_d - I)] = f(\varphi)$.

3. Данные по обработке полярограммы, снятой с $t = 3-5$ с при обычной высоте ртутного столба, заносят в таблицу по форме:

№ п/п	φ	I	I_d	$I_x - I$	$\frac{I}{I_x - I}$	$\lg \left(\frac{I}{I_x - I} \right)$

4. На графике (см. рис. 12.2) находят величину $\varphi_{1/2}$ (точку пересечения прямой с осью абсцисс) и угловой коэффициент прямой, равный $z/0,0591$.

5. Делают выводы относительно числа электронов, участвующих в электрохимическом процессе, и обратимости реакции.

6. В отчете приводят рисунок электролизера и схему полярографической установки.

Вопросы для самопроверки

1. Что называют поляризацией электродов, потенциалом разложения, полярографической волной, потенциалом полуволны?

2. Какие электроды применяют в полярографическом методе?

3. Определите потенциал разложения сульфата кадмия по следующим данным:

φ , В . . .	0,5	1,0	1,5	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	3,0
I , мкА . .	1	2	3	3,5	4	14	34,5	55	96

Работа 31. Полярографическое определение никотинамида методом стандартного раствора

Задачи работы: получить полярограммы и их обработать, рассчитать содержание никотинамида.

Теоретическое пояснение. Определение концентрации вещества сводится к изменению высоты полярографической волны. Полярографически активное вещество определяют методами стандартных растворов, добавок и калибровочных кривых.

Сущность метода стандартных растворов заключается в сравнении высоты волны исследуемого раствора с высотой волны стандартного раствора, содержащего определяемое вещество в известной концентрации. Концентрацию исследуемого вещества (c_x) рассчитывают по формуле

$$c_x = c_{ст} \frac{h_x}{h_{ст}}, \quad (12.3)$$

где $c_{ст}$ — концентрация стандартного раствора; h_x , $h_{ст}$ — высоты полярографических волн анализируемого и стандартного растворов.

Содержание определяемого вещества находят по формуле

$$x = \frac{h_x m_2 \cdot 100}{h_{ст} m_1}, \quad (12.4)$$

где m_1 — масса исследуемого вещества, г; m_2 — масса стандартного вещества, г.

Оборудование и реактивы: оборудование такое же, как и в работе 30; никотинамид, отвечающий требованиям ГФХ; две мерные колбы на 50 мл; две пипетки на 5 мл; 0,2 М NaOH.

Выполнение работы

Точную навеску (0,05 г) препарата растворяют в 40 мл воды в мерной колбе вместимостью 50 мл, объем доводят водой до метки и перемешивают. Аналогично готовят стандартный раствор, содержащий 1 мг никотинамида в 1 мл. В полярографическую ячейку переносят пипеткой 2,5 мл исследуемого раствора и 2,5 мл раствора гидроксида натрия концентрации 0,2 моль/л (фон). Продувают азот в течение 5—8 мин, затем полярографируют, начиная с 1,4 В ($\varphi_{1/2} = -1,86$ В). Полярографирование повторяют несколько раз с новыми порциями раствора. Аналогично в тех же условиях снимают полярограмму стандартного раствора.

Обработка результатов эксперимента

К отчету прилагают полярограммы на миллиметровой бумаге, приводят схему полярографической установки, результаты обрабатывают статистически с применением t -критерия (см. гл. 1).

Полярограммы строят на миллиметровой бумаге, приводят схему полярографической установки. Содержание никотинамида рассчитывают по формуле (12.4). Результаты обрабатывают статистически с применением t -критерия (см. гл. 1).

Вопросы для самопроверки

1. На чем основан количественный полярографический анализ и какие у него преимущества?
2. Какие существуют методы количественного полярографического определения лекарственных соединений, утвержденные ГФХ?

Работа 32. Амперометрическое титрование иода и иодида калия при совместном присутствии

Задачи работы: провести амперометрическое титрование смеси I_2 и KI (1:1) с двумя индикаторными электродами; рассчитать содержание I_2 и KI по результатам титрования.

Теоретическое пояснение. Амперометрическое титрование является одной из разновидностей количественного полярографического

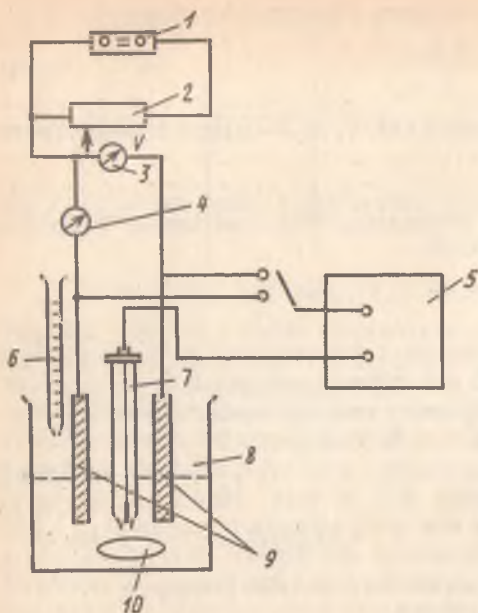


Рис. 12.4. Принципиальная схема установки для амперометрического титрования:

1 — источник питания; 2 — резистор; 3 — вольтметр; 4 — микроамперметр; 5 — высокоомный милливольтметр; 6 — бюретка; 7 — хлорсеребряный электрод; 8 — стакан; 9 — графитовые электроды; 10 — магнитная мешалка

менять любые полярографы или специальную установку (рис. 12.4).

Методика амперометрического определения I_2 и KI при совместном присутствии разработана А. А. Сахаровым. Ее можно использовать для определения иода и иодида калия в спиртовом растворе и растворе Люголя (1 часть I_2 , 2 части KI , 3 части воды, 94 части глицерина).

В качестве индикаторного электрода используют два графитовых электрода из спектрально-чистого угля, пропитанные расплавленным парафином. Их преимущество перед платиновыми электродами состоит в том, что графит не адсорбирует иодид-ионы и поверхность таких электродов легко очищается с помощью тонкой наждачной бумаги. Нерабочая поверхность электродов покрыта парафином. В качестве электрода сравнения применяют хлорсеребряный электрод. Исследуемый раствор, содержащий I_2 и KI , титруют раствором аскорбиновой кислоты точной концентрации при напряжении 0,05 В.

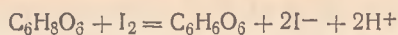
До начала титрования в цепи протекает ток, обусловленный наличием в растворе обеих форм системы I_2/I^- , который по мере про-

анализа. Оно основано на получении графической зависимости предельного диффузионного тока от концентрации определяемого вещества при постоянном потенциале. Величина потенциала несколько больше, чем $\phi_{1/2}$ анализируемого соединения.

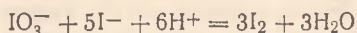
Метод амперометрического титрования имеет ряд преимуществ перед классической полярографией: нет необходимости измерять высоту волны, в ряде случаев можно не удалять кислород, возможно определение полярографически неактивного соединения (в этом случае полярографически активным соединением является титрант или оно образуется в результате взаимодействия титранта и исследуемого вещества).

Для амперометрического титрования можно при-

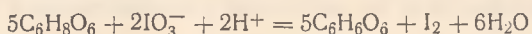
текания реакции



убывает. В точке эквивалентности, соответствующей полному оттитрованию иода, ток становится равным нулю. После завершения этого титрования добавляют в избытке по отношению к иодиду (имеющемуся в исследуемом растворе и образовавшемуся за счет восстановления иода) раствор иодата калия с точной концентрацией. Благодаря реакции.



ток опять отсутствует, так как в растворе нет иона I^- , обуславливающего анодный процесс. Продолжают титрование аскорбиновой кислотой; при этом избыток иодата восстанавливается до иода:



Тока в цепи нет на всей стадии титрования ввиду отсутствия в растворе иодида. Когда оттитрован весь IO_3^- , ток появляется за счет последующего восстановления иода до иодида (2-я точка эквивалентности), растет по ходу титрования, достигает максимального значения и затем падает до нуля (3-я точка эквивалентности).

Зная концентрацию и объем раствора KIO_3 , по объемам титранта, соответствующим конечным точкам титрования (V_1, V_2, V_3), с учетом стехиометрии приведенных выше реакций рассчитывают содержание m_{I_2} и m_{KI} (г) по уравнениям:

$$m_{I_2} = 3c_{KIO_3} V_{KIO_3} \frac{V_1 V_{м.к.} \cdot 253,8}{(V_2 - V_1) V_{п.} \cdot 1000}, \quad (12.5)$$

$$m_{KI} = c_{KIO_3} V_{KIO_3} \left(5 - 6 \frac{V_2}{V_3 - V_1} \right) \frac{V_{м.к.} \cdot 166,2}{V_{п.} \cdot 1000}, \quad (12.6)$$

где 253,8 и 166,2 — молярные массы I_2 и KI ; $V_{м.к.}$ — объем мерной колбы; $V_{п.}$ — объем пипетки.

Литература: Мискиджьян С. П., Кравченко Л. П. Полярграфия лекарственных препаратов. Киев, 1976. С. 48—53. Учебник, § 12.12.

Оборудование и реактивы: высокоомный вольтметр (можно использовать блок высокоомного вольтметра потенциостата П5827 М или рН-милливольтметр рН-673), хлорсеребряный электрод; два графитовых электрода с рабочей поверхностью 1 см^2 ; микроамперметр на 200 мкА с ценой деления 1 мкА; бюретка на 25 мл; магнитная мешалка; мерная колба на 100 мл; пипетка на 10 мл; раствор H_2SO_4 концентрации 10 моль/л; кристаллический I_2 ; KI ; раствор аскорбиновой кислоты концентрации 0,01 моль/л в H_2SO_4 концентрации 2,5 моль/л, раствор KIO_3 концентрации 0,012 моль/л.

Выполнение работы

Полученный в мерной колбе на 100 мл исследуемый раствор доводят водой до метки и перемешивают. 10 мл этого раствора поме-

щают в стакан для титрования, добавляют 3—3,5 мл H_2SO_4 с концентрацией 10 моль/л. Не замыкая электрическую цепь, титруют до слабо-желтой окраски раствором аскорбиновой кислоты с концентрацией 0,01 моль/л в H_2SO_4 с концентрацией 2,5 моль/л. Затем, замкнув электрическую цепь, подают на электроды напряжение 0,05 В и продолжают титрование до исчезновения тока в цепи. Записывают значение объема V_1 и разъединяют цепь. Добавляют 5 мл раствора KIO_3 точной концентрации (0,012 моль/л), вновь замыкают цепь и продолжают титрование до появления тока. Записывают значение объема V_2 . Разъединяют электрическую цепь и вновь продолжают титрование до слабо-желтой окраски, обусловленной выделением иода. Снова замыкают цепь и заканчивают титрование, когда ток практически станет равным нулю.

Записывают значение объема V_3 . Разъединение электрической схемы необходимо во избежание зашкаливания микроамперметра.

Результаты этого титрования являются ориентировочными, так как в процессе опыта возможны потери иода за счет его летучести.

После проведения ориентировочного опыта приступают к точному титрованию. Сначала быстро сливают раствор аскорбиновой кислоты в объеме, меньшем на 0,5 мл, чем получен в предыдущем титровании. Затем его добавляют по каплям (V_1). Приливают раствор KIO_3 и титрование аскорбиновой кислотой продолжают по каплям (V_2). После этого быстро добавляют титрант в объеме, несколько меньшем V_3 , лишь в конце титруя по каплям (V_3).

Обработка результатов эксперимента

Зная V_1 , V_2 , V_3 , по формулам (12.5) и (12.6) рассчитывают содержание I_2 и KI в граммах.

Рассчитывают относительные ошибки определения содержания:

а) иода в пробе:

$$\frac{\Delta m_{I_2}}{m_{I_2}} = \frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{\Delta V_2}{V_3 - V_1} + \frac{\Delta V_3}{V_3 - V_1},$$

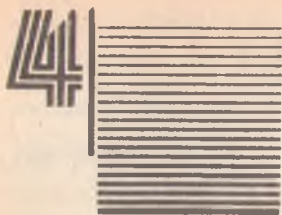
б) иодида калия в пробе:

$$\frac{\Delta m_{KI}}{m_{KI}} = \frac{6\Delta V_3}{5(V_3 - V_1) - 6V_2} + \frac{6\Delta V_1 V_2}{(V_3 - V_1)[5(V_3 - V_1) - 6V_2]} + \frac{6\Delta V_3 V_3}{(V_3 - V_1)[5(V_3 - V_1) - 6V_2]}.$$

В отчете приводят принципиальную схему установки для амперометрического титрования и таблицу с результатами титрования.

Вопросы для самопроверки

1. На чем основано определение полярографически неактивного соединения методом амперометрического титрования?
2. Какие электроды можно использовать в качестве индикаторных при проведении амперометрического титрования?
3. В чем заключается особенность определения I_2 и KI при совместном присутствии методом амперометрического титрования?



Молекулярная спектроскопия

Оптические свойства растворов

ГЛАВА 13

Рефрактометрия

Рефрактометрический метод основан на измерении показателя преломления (n) при переходе света из одной среды (обычно воздуха) в другую (исследуемую) и использовании его для решения практических задач — определения структуры и чистоты вещества, концентрации растворов и т. д.

Рефрактометрический метод обеспечивает быстроту и высокую точность выполнения анализа, требует минимальной затраты анализируемого раствора (2—3 капли). По этим причинам рефрактометрический метод широко используют в контрольно-аналитических лабораториях и аптеках.

Работа 33. Определение концентрации спирта в растворе

Задачи работы: приготовить серию (5—6) растворов этилового спирта в воде разной концентрации (по заданию); измерить показатель преломления приготовленных растворов; построить калибровочную прямую; определить концентрацию исследуемого раствора по измеренному значению показателя преломления.

Теоретическое пояснение. Если луч света пересекает границу раздела двух прозрачных однородных сред 1 и 2 (рис. 13.1), то направление луча изменяется в соответствии с законом преломления: отношение синусов углов падения (φ_1) и преломления (φ_2) есть величина постоянная:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = n_{2-1}. \quad (13.1)$$

Константу n_{2-1} называют показателем (или коэффициентом) преломления второй среды по отношению к первой:

$$n_{2-1} = \frac{n_2}{n_1},$$

где n_2 и n_1 — показатели преломления этих сред по отношению к воздуху.

Значение показателя преломления зависит от природы вещества, температуры, длины волн света и концентрации раствора. С ростом температуры значение показателя преломления уменьшается, так как уменьшается плотность раствора. Обычно показатель преломления измеряют при 20°C. При температурах, отличающихся от 20°C на 5—7 градусов, призмы рефрактометра не термостатируют, а вводят поправку по формуле

$$n_D^t = n_D^{20} - (20 - t) 0,0002.$$

Показатель преломления измеряют в натриевом свете. D — длина волн натриевой линии спектра равна 589,3 нм. В обозначении показателя преломления длину волны указывают подстрочным индексом, а температуру — надстрочным индексом (n_D^{20}). Для простоты эти обозначения в дальнейшем изложении опущены.

Зависимость показателя преломления от концентрации выражается степенным рядом

$$n = n_0 + a\omega + b\omega^2 + \dots,$$

где n — показатель преломления раствора; n_0 — показатель преломления растворителя; ω — концентрация, мас. доли, %; a , b и c — эмпирические коэффициенты.

Показатель преломления определяют на рефрактометрах различных типов, которые, как правило, основаны на измерении угла полного внутреннего отражения на границе жидкость — стекло. Согласно закону преломления света отношение $\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \text{const}$ и, следовательно, с ростом угла падения (φ_1) растет и угол преломления (φ_2).

Максимальное значение угла преломления может быть равным 90°, когда луч скользит по границе раздела сред. Предельный угол падения, отвечающий углу преломления 90°, называют *углом полного внутреннего отражения* и обозначают φ . При больших углах падения φ луч не преломляется, а полностью отражается от поверхности (рис. 13.1).

Предельный угол зависит только от показателей преломления данных сред. Следовательно, если известен показатель преломления одной среды, то показатель преломления другой среды можно определить, измерив предельный угол φ :

$$\frac{\sin \varphi}{\sin 90^\circ} = \frac{n_2}{n_1}; \quad n_2 = n_1 \sin \varphi. \quad (13.2)$$



Рис. 13.1. Преломление луча на границе двух прозрачных сред

Принцип работы рефрактометра основан на равенстве (13.2).
Литература: Учебник, гл. 15.

Оборудование и реактивы: рефрактометр; 5—6 пробирок с пробками на шлифах вместимостью по 10 мл; две полумикробюретки вместимостью 5 мл; этиловый спирт.

Выполнение работы

Строят калибровочную прямую в координатах показатель преломления — концентрация спирта. С этой целью готовят по 5 мл 5—6 стандартных растворов этилового спирта в интервале концентраций от 5 до 25 об. доли, %. Рассчитанные объемы воды и спирта вносят с помощью полумикробюреток в пробирки с пробками на шлифах. Полученные растворы тщательно перемешивают и определяют показатели преломления каждого из них не менее трех раз. Методику измерения показателя преломления на рефрактометре см. в инструкции к прибору.

Измеряют показатель преломления исследуемого раствора.

Обработка результатов эксперимента

Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме:

№ п/п	Объем		Содержание спирта в растворе, об. доли, %	Показатель преломления			
	спирта, мл	воды, мл		1	2	3	средн.

Строят на миллиметровой бумаге калибровочную прямую в координатах показатель преломления — содержание спирта, %. Если какие-либо точки резко отклоняются от прямой, определение преломления этих растворов повторяют. Определяют концентрацию исследуемого раствора по калибровочной прямой.

В отчете указывают марку рефрактометра и представляют схему преломления светового луча.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается закон преломления света?
2. Объясните принцип рефрактометрических определений.
3. Какие преимущества имеет рефрактометрический метод?

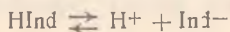
Фотометрией называют метод анализа, основанный на определении содержания вещества путем измерения светопоглощения.

Содержание поглощающего свет вещества можно определять визуально или при помощи фотоэлектроколориметров, в которые входят фотоэлементы, превращающие световую энергию в электрическую. Визуальное определение содержания окрашенного вещества называют *колориметрией*. Определение содержания окрашенного соединения с использованием фотоэлементов называют *фотометрией*. Фотометрический метод по сравнению с колориметрическим более точный. Способность к избирательному поглощению лучистой энергии является одним из физических свойств веществ, которое широко используют для исследования строения, идентификации веществ и количественного анализа. В фармации метод фотометрии применяют для определения значений pK кислот и оснований, pH растворов, содержания лекарственных веществ.

Работа 34. Фотометрическое определение константы диссоциации слабой кислоты (или слабого основания)

Задачи работы: приготовить серию буферных смесей; измерить pH и оптические плотности растворов индикатора в приготовленных буферных смесях и растворе щелочи концентрации 0,01 моль/л; выбрать светофильтр для фотометрических измерений; изучить зависимость оптической плотности раствора от pH ; рассчитать степень диссоциации индикатора при разных значениях pH ; найти значение константы диссоциации.

Теоретическое пояснение. Фотометрическим методом определяют константы диссоциации кислот и оснований, у которых молекулярная и ионная формы имеют различную окраску. Такие соединения применяют в качестве индикаторов. Перемена окраски связана с диссоциацией. Положим, что индикатор является слабой кислотой, при этом молекулы $HInd$ бесцветны, а анионы Ind^- окрашивают раствор. Реакция диссоциации выражается уравнением



В кислой среде равновесие сдвинуто влево и окраска раствора определяется цветом молекул, т. е. раствор бесцветный. В щелочной среде равновесие сдвинуто вправо, и окраска раствора определяется цветом анионов. Таким образом, окраска раствора зависит от водородного показателя.

Термодинамическая константа диссоциации индикатора выражается уравнением

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{Ind^-}}{a_{HInd}} \quad (14.1)$$

Считая $Q_{\text{HInd}} = c_{\text{HInd}}$ и учитывая, что средний ионный коэффициент активности $y_{\pm \text{Ind}^-}$ не равен единице, уравнение (14.1) можно представить в форме

$$K_a = \frac{\alpha_{\text{H}^+} c_{\text{Ind}^-} y_{\pm \text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}} \quad (14.2)$$

Если α — степень диссоциации индикатора, а c_{HInd} — его концентрация (моль/л), то концентрация диссоциированной формы $c_{\text{HInd}\alpha}$, а недиссоциированной формы будет $(1-\alpha)c_{\text{HInd}}$.

Учитывая, что $-\lg K_a = pK_a$, $a = -\lg \alpha_{\text{H}^+} = \text{pH}$, можно записать:

$$pK_a = \text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \lg y_{\pm \text{Ind}^-} \quad (14.3)$$

Рассуждая аналогично, можно получить формулу для pK_a индикатора — основания. Согласно реакции диссоциации $\text{IndOH} = \text{Ind}^+ + \text{OH}^-$

$$pK_a = pK_w - \text{pH} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \lg y_{\pm \text{Ind}^+} \quad (14.4)$$

Из уравнений (14.3) и (14.4) следует, что определение констант диссоциации индикатора сводится к нахождению степени диссоциации в растворах с известными значениями pH (определение pH см. работу 25).

Степень диссоциации индикатора можно определить фотометрическим методом, измеряя оптическую плотность растворов.

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения, концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора:

$$A = \epsilon_{\lambda} c l \quad (14.5)$$

При $l = 1$ см, т. е. при толщине исследуемого слоя раствора 1 см,

$$A = \epsilon_{\lambda} c \quad (14.6)$$

Зависимость A от концентрации при постоянной величине l представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат.

Величина молярного коэффициента светопоглощения ϵ_{λ} зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора, природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации раствора.

Так как молярный коэффициент светопоглощения окрашенного вещества и оптическая плотность раствора различны для разных длин волн, то для полной характеристики поглощающего вещества пользуются их спектрами поглощения в координатах $A = f(\lambda)$ или $\epsilon = f(\lambda)$. Длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света, обозначают через $\lambda_{\text{макс}}$. В этой области измерение

оптической плотности производится с наибольшей точностью и чувствительностью.

Измерение оптической плотности при $\lambda_{\text{макс}}$ обеспечивают с помощью светофильтров, которые пропускают лучи только в определенном интервале длин волн и практически полностью поглощают лучи других длин волн. Спектры пропускания светофильтров приводятся в руководствах к фотоколориметрам.

Светофильтры для фотометрирования выбирают таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал максимуму пропускания светофильтра. На рис. 14.1 показаны спектральные характеристики окрашенного раствора (кривая 1) и правильно подобранного к нему светофильтра (кривая 2). При правильно подобранном светофильтре раствор показывает наибольшую оптическую плотность.

При выбранном светофильтре на фотоэлектроколориметре измеряют оптическую плотность A_i раствора индикатора HInd одной и той же концентрации в буферных растворах с возрастающими значениями рН и в растворе щелочи концентрации 0,01 моль/л. В последнем произойдет полная диссоциация индикатора и оптическая плотность раствора будет наибольшей ($A_{\text{макс}}$). Дальнейшее повышение рН не вызовет увеличения оптической плотности. Минимальная оптическая плотность ($A_{\text{мин}}$) будет соответствовать исходному раствору индикатора (без добавления щелочи).

Степень диссоциации для каждого раствора рассчитывают по формуле

$$\alpha = \frac{A_i - A_{\text{мин}}}{A_{\text{макс}} - A_{\text{мин}}} \quad (14.7)$$

Подставляя найденное значение α и соответствующее значение рН в уравнение (14.3), находят величину pK_a .

Литература: Учебник, § 8.1, 8.6, 8.8, 11.11, 14.5.

Оборудование и реактивы: фотоколориметр или фотоэлектроколориметр; рН-метр-милливольтметр; электроды стеклянный и хлорсеребряный; стакан вместимостью 50 мл для измерения рН; 7 пробирок вместимостью 20 мл; две бюретки вместимостью 25 мл; пипетка вместимостью 1 мл; буферные растворы с известными значениями рН для калибровки шкалы рН-метра-милливольтметра; растворы для приготовления буферных смесей; буферная кривая; раствор гидроксида натрия концентрации 0,01 моль/л; исследуемый электролит — индикатор.

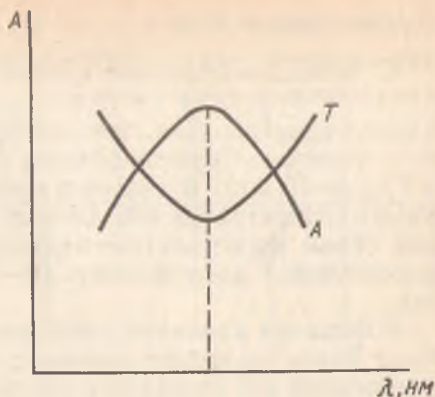


Рис. 14.1. Кривые зависимости оптической плотности A и светопоглощения T от длины волны (выбор светофильтра)

Выполнение работы

С помощью буферной кривой для заданной буферной системы готовят 6 буферных растворов по 10 мл с рН, отличающимися на 0,2—0,4 единицы. Для этого в 6 пронумерованных пробирок отмеряют с помощью бюреток объемы раствора соли и кислоты ($V_{\text{кисл}} + V_{\text{соли}} = 10$ мл). В седьмую пробирку наливают 10 мл раствора NaOH концентрации 0,01 моль/л. Во все пробирки вносят одинаковый объем электролита — индикатора (0,1—0,2 мл). Растворы перемешивают и дают постоять 10—15 мин для установления равновесия.

Измерения начинают с исходного раствора индикатора: находят $A_{\text{млн}}$. Далее исследуют раствор с наименьшим значением рН. Перед измерением рН очередного раствора электроды ополаскивают дистиллированной водой. Каждый раствор после измерения рН выливают обратно в ту же пробирку, а затем используют для измерений оптической плотности.

Для выбора светофильтра одну из смесей среднего состава наливают в кювету и измеряют оптическую плотность при всех светофильтрах (методику работы на фотоэлектроколориметре см. в инструкции к прибору). Для каждого светофильтра измерения повторяют три раза и вычисляют среднее значение A . Результаты измерений заносят в таблицу, строят график, показанный на рис. 14.1. Светофильтр, при котором наблюдается максимальная оптическая плотность, является наилучшим.

С выбранным светофильтром определяют оптические плотности всех остальных растворов. Каждое определение повторяют 2—3 раза. Для раствора в седьмой пробирке находят $A_{\text{макс}}$. Экспериментальные данные заносят в табл. 1—3.

Таблица 1

№ светофильтра	1	2	3	4	5	6	7	8
A								

Строят графическую зависимость в координатах A —рН. На средней линейной части графика выбирают 4—5 точек (A_i) при разных значениях рН, вычисляют степень диссоциации α по уравнению (14.7), рассчитывают ионную силу растворов, как указано в работе 25, и коэффициенты активности γ_{\pm} по уравнению (10.28), а затем pK_a по уравнению (14.3). Из полученных значений pK_a находят среднее значение или обрабатывают результаты определения pK_a статистически (см. гл. 1).

Таблица 2

№ раствора	Состав буферного раствора		Измеренные значения pH буферного раствора	Оптическая плотность A				A _{макс}
	объем раствора соли, мл	объем раствора кислоты, мл		1	2	3	среднее	

Таблица 3

№ точки	pH	A _г	A _{мин}	pH _{Инд}	I	lg y _±	y _±	pK _a	K _a	$\alpha = \frac{A_I - A_{\text{мин}}}{A_{\text{мин}} - A_{\text{макс}}}$

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается принцип определения констант диссоциации электролитов фотометрическим методом?
2. Какой фильтр считается подходящим для фотометрических измерений?
3. Как зависит степень диссоциации индикатора от pH раствора?

Работа 35. Колориметрическое определение pH

Задачи работы: определить pH испытуемого раствора приблизительно при помощи универсального индикатора; выбрать индикатор для данной области pH; приготовить буферные растворы с заданными значениями pH; определить pH буферным методом.

Теоретическое пояснение. Колориметрическое определение pH основано на измерении интенсивности окраски, которая зависит от pH раствора (см. теоретическое пояснение к работе 34).

Если индикатор одноцветный (окраска обусловлена ионами Ind⁻ или Ind⁺, а молекулы HInd или Ind OH бесцветны), то максимальная окраска наблюдается в щелочной (индикатор — кислота) или в кислой среде (индикатор — основание).

Если индикатор двухцветный (ионы Ind⁻, Ind⁺ и молекулы HInd, IndOH имеют разную окраску), то максимальная переходная (промежуточная) окраска наблюдается в том случае, когда в уравне-

ниях (14.1) и (14.3) $c_{\text{HInd}} = c_{\text{Ind}^-}$ и $c_{\text{IndOH}} = c_{\text{Ind}^+}$, а $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}}$ и $\text{pOH} = \text{p}K_{\text{IndOH}}$.

Значение pH раствора, при котором индикатор ионизирован наполовину, называют *точкой перехода индикатора*. Чем больше отличается pH раствора от pH точки перехода, тем больше отношение концентраций обеих окрашенных форм отличается от единицы и тем менее чувствителен индикатор к изменению pH раствора.

Интервал величин pH , в пределах которого изменение окраски можно уловить простым глазом, называют *интервалом перехода* окраски. Он обычно равняется двум единицам: pH и равен $\text{pH}_{\text{Ind}\pm 1}$ $\text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1$.

Колориметрическое определение pH можно производить с помощью универсального индикатора, а также буферным и безбуферным методами.

Универсальный индикатор (см. Приложение) представляет собой смесь индикаторов с интервалами перехода, последовательно охватывающими широкую область pH от низких до высоких значений. При помощи универсального индикатора определяют, в каком интервале pH находится значение pH испытуемого раствора. По этому значению pH выбирают индикатор и состав буферного раствора. При этом предполагаемое истинное значение pH должно попасть в центральную часть интервала перехода окраски индикатора, т. е. должна приблизительно равняться $\text{p}K$ индикатора. Допустим, что pH исследуемого раствора по шкале универсального индикатора находится в пределах 4—5. Тогда в качестве индикатора используют метиловый красный с интервалом перехода 4,4—5,2. В качестве буферного раствора выбирают формиатную смесь.

После приближенного определения pH испытуемого раствора, выбора индикатора и состава буферной смеси приступают к точному определению pH буферным методом. Буферный метод определения pH основан на сравнении интенсивности окраски индикатора в испытуемом растворе и стандартных буферных растворах с известными величинами pH , к которым добавлен тот же индикатор и в том же количестве. Значение pH испытуемого раствора равно pH того буферного раствора, окраска которого совпадает с окраской испытуемого раствора.

Безбуферный метод отличается от буферного тем, что вместо буферных растворов готовится ряд стандартных растворов щелочи с разной концентрацией. Прибавленный к данным растворам индикатор полностью диссоциирует, поэтому окраска пропорциональна количеству индикатора. Совпадение окраски испытуемого раствора и стандартного раствора щелочи указывает на то, что в обоих растворах содержится одинаковое количество ионов и, как следует из уравнений (14.1) и (14.3), равны значения pH .

Литература: Учебник, § 8.8, 8.10, 14.5.

Оборудование и реактивы: испытуемый раствор; универсальный индикатор; индикаторы для буферного метода определения рН; исходные растворы в бюретках для приготовления буферных растворов; 9 пробирок одинакового диаметра; карандаш для записи по стеклу; две пипетки вместимостью 2 мл и 5 мл; фарфоровая чашка.

Выполнение работы

Определяют приближенное значение рН испытуемого раствора. Для этого 2 мл раствора помещают в фарфоровую чашку, добавляют 2 капли универсального индикатора, перемешивают, а затем по табл. 8—9 Приложения находят значение рН, которому соответствует полученная окраска.

Определяют более точное значение рН буферным методом. С этой целью по ориентировочному значению рН выбирают индикатор и состав буферного раствора. Готовят по 5 мл 6—8 буферных растворов выбранного состава со значениями рН, отличающимися на 0,2 единицы, из исходных растворов кислоты и соли или основания и соли, как указано в работе 24. Помещают буферные растворы в пробирки одинакового диаметра и прибавляют в каждую по 2—3 капли выбранного индикатора. Растворы тщательно перемешивают и записывают на пробирках значения рН. В отдельную пробирку такого же диаметра помещают 5 мл испытуемого раствора, добавляют 2—3 капли выбранного индикатора, тщательно перемешивают и сравнивают окраску с окраской буферных растворов на фоне белой бумаги. Одинаковая окраска указывает на равные значения рН этих растворов.

Обработка результатов эксперимента

Результаты эксперимента заносят в таблицу по форме:

№ буферного раствора	1	2	3	4	5	6	6	7	Испытуемый раствор
рН									

В отчете приводят приближенное и точное значения рН испытуемого раствора, а также обоснование к выбору состава буферных растворов и расчета при их приготовлении.

Вопросы для самопроверки

1. В каком соотношении необходимо смешать растворы уксусной кислоты и ацетат натрия для получения раствора с рН 4,0, если концентрации исходных растворов равны 0,1 моль/л? $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

2. Каково значение рН раствора, если при добавлении универсального индикатора появляется желтая окраска?

3. Определите значение рН раствора метилового оранжевого, если $\epsilon_{\text{Hind}} = \epsilon_{\text{Ind}^-}$.

Работа 36. Фотоколориметрическое определение концентрации иода методом калибровочной прямой

Задачи работы: приготовить 5—6 растворов иода различных концентраций в хлороформе или тетрахлориде углерода; измерить оптическую плотность полученных растворов; построить калибровочную прямую в координатах; оптическая плотность — концентрация, мг/10 мл; определить концентрацию исследуемого раствора по калибровочной прямой.

Теоретическое пояснение. Растворы иода в органическом растворителе (хлороформе, тетрахлориде углерода) имеют устойчивую малиновую окраску. В соответствующей области концентраций эти растворы подчиняются закону Бугера (см. пояснение к работе 34) и могут быть определены фотоколориметрическим методом.

Фотоколориметрически можно определять концентрацию вещества методом сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов, методом добавок, дифференциальным методом, методом калибровочной прямой. Последний из перечисленных методов наиболее широко применяется при серийных анализах. Суть его заключается в предварительном построении калибровочной прямой по стандартным растворам известной концентрации с последующим определением концентрации исследуемого раствора с использованием этой прямой.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр; 2 бюретки вместимостью 25 мл; 4—5 колб вместимостью 25 мл с пробками на шлифах; раствор иода в органическом растворителе концентрации 0,01 моль/л; органический растворитель: хлороформ или тетрахлорид углерода.

Выполнение работы

Готовят 5—6 растворов иода в CHCl_3 или CCl_4 разбавлением из исходного раствора концентрации 0,01 моль/л (по заданию). Для этого в колбы с пробками на шлифах помещают различные (точные) объемы исходного раствора иода и доводят их до 20 мл соответствующим растворителем. Полученные растворы тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию каждого раствора в мг/10 мл.

Подбирают светофильтр по раствору средней концентрации, как указано в работе 34.

С выбранным светофильтром и кюветами с $l = 1$ см измеряют оптические плотности приготовленных растворов, начиная с наиболее разбавленного. Измерение оптической плотности для каждого раствора повторяют не менее трех раз; находят среднее значение.

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора с тем же светофильтром не менее трех раз, предварительно промыв кювету органическим растворителем и ополоснув ее исследуемым раствором.

Обработка результатов эксперимента

Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме:

№ раствора	Объем (мл) исходного раствора иода концентрацией 0,01 моль/л	Объем органического растворителя, мл	Концентрация раствора иода, мг/10 мл	Оптическая плотность			
				A_1	A_2	A_3	$A_{\text{средн}}$

Калибровочную прямую строят на миллиметровой бумаге в координатах оптическая плотность (A) — концентрация иода (мг/10 мл).

Зная среднее значение оптической плотности, по калибровочной прямой определяют концентрацию исследуемого раствора.

В отчете указывают тип прибора и его принципиальную схему.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается подчинение закону Бугера?
2. Как зависит оптическая плотность от концентрации раствора?
3. Какие методы фотометрического анализа вы знаете?

Работа 37. Экстракционно-фотометрическое определение гидрохлорида папаверина в лекарственной форме

Задачи работы: провести реакцию образования окрашенного комплекса в 4—5 растворах гидрохлорида папаверина известных концентраций с последующим экстрагированием; построить калибровочный график; определить содержание гидрохлорида папаверина в лекарственной форме.

Теоретическое пояснение. Экстракционно-фотометрический метод заключается в подборе соответствующего реагента-красителя, который переводит определяемое вещество в окрашенное, в экстрагировании этого соединения подходящим органическим растворителем и измерении интенсивности окраски полученного раствора.

Окрашенные соединения в большинстве случаев являются комплексами. Интенсивность окраски комплексных соединений зависит от их свойств и состава среды. Чтобы получить прочные комп-

лексы с постоянным составом и устойчивые во времени, процесс комплексообразования проводят в жестких условиях: при определенном избытке реагента, строго заданном значении рН и постоянной температуре.

Подбором подходящего реагента и условий проведения эксперимента можно определить неокрашенное соединение в многокомпонентной системе, не выделяя его предварительно в чистом виде.

Гидрохлорид папаверина в лекарственных формах находится в сочетании с другими близкими по свойствам соединениями: дибазолом, платифиллином, сальсолином, эфедрином и др. При титровании лекарственной формы, например раствором NaOH в водно-спиртовой среде, определяются гидрохлорид папаверина и сопутствующие вещества.

Селективное определение гидрохлорида папаверина в лекарственных формах возможно при использовании в качестве реактанта-красителя кислотного хром темно-синего (КХТС). Этот краситель образует с гидрохлоридом папаверина комплекс фиолетового цвета в соотношении 1:2, который количественно экстрагируется хлороформом (теоретические и экспериментальные основы экстракции описаны в работе 10).

Оптимальные условия образования комплекса: рН водной фазы в пределах 1,7—2,2; соотношение объемов водной и органической фаз 2:1, количество красителя — 2÷4-кратный избыток; максимальная оптическая плотность при длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 562 \div 566$ нм; подходящий светофильтр № 6. Закон Бугера выполняется в интервале 180—420 мкг/25 мл. (Метод фотометрии описан в работе 34.) Сопутствующие вещества и наполнители в таблетках не мешают количественному определению папаверина.

Литература: Учебник, § 7.1, 7.2, 14.5.

Оборудование и реактивы: фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56 М; делительная воронка на 100 мл; три бюретки вместимостью 25 мл; пипетка вместимостью 5 мл; 5 мерных колб вместимостью 25 мл; одна мерная колба вместимостью 50 мл; хлороформ; водный раствор красителя КХТС концентрации 0,005 моль/л; водный раствор HCl концентрации 0,1 моль/л; хлороформный раствор гидрохлорида папаверина концентрации 0,03 мас. доли, %; лекарственная форма.

Выполнение работы

Строят калибровочный график. Для этого в делительную воронку поочередно вносят 5 мл водного раствора КХТС концентрации 0,005 моль/л, 2 мл водного раствора HCl концентрации 0,1 моль/л и различные объемы (по заданию) хлороформного раствора гидрохлорида папаверина концентрации 0,03 мас. доли, %. Объем водной фазы доводят водой до 20 мл, добавляют 12 мл хлороформа и взбалтывают ~30 с. Хлороформный слой сливают в мерную колбу вместимостью 25 мл. К первоначальной водной фазе добавляют еще 12 мл хлороформа, взбалтывают ~30 с и сливают в ту же

колбу. Объем вытяжек доводят до 25 мл хлороформом. Полученный раствор перемешивают и измеряют оптическую плотность в кюветах с $l=2$ см с помощью фотоэлектроколориметра со светофильтром № 6 относительно стандарта — чистого хлороформа (методику работы на фотоэлектроколориметре см. в инструкции к прибору). Измерение оптической плотности каждого раствора проводят не менее трех раз. Находят среднее значение.

Определяют содержание гидрохлорида папаверина в лекарственной форме. С этой целью берут точную навеску (0,01—0,02 г), помещают ее в мерную колбу на 50 мл, прибавляют хлороформ до растворения навески, а затем до метки.

В делительную воронку вносят 5 мл водного раствора КХТС концентрации 0,005 моль/л, 2 мл водного раствора HCl концентрации 0,1 моль/л, 1 мл приготовленного хлороформного раствора гидрохлорида папаверина и далее поступают так же, как при построении калибровочного графика.

Обработка результатов эксперимента

Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме:

Таблица 1

№ п/п	Содержание папаверина, мкг/25 мл	Оптическая плотность A			
		1	2	3	$A_{\text{средн}}$

По полученным данным строят калибровочный график в координатах оптическая плотность — концентрация гидрохлорида папаверина в мкг/25 мл или рассчитывают калибровочную прямую методом наименьших квадратов и представляют в виде $y=a+bx$ (см. гл. 1).

Таблица 2

Взято лекарственной формы, г	Оптическая плотность A				Найдено гидрохлорида папаверина, мкг/25 мл
	1	2	3	$A_{\text{средн}}$	

Найденную по графику концентрацию гидрохлорида папаверина пересчитывают на общий объем приготовленного раствора. Рассчитывают ошибку определения.

В отчете указывают название использованного прибора, приводят его схему, прилагают калибровочный график, выполненный на миллиметровой бумаге.

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды экстракции вы знаете?
2. Какими оптическими свойствами обладают окрашенные растворы? Подчиняются ли они основному закону светопоглощения?
3. Укажите схему фотоэлектроколориметра и принцип его работы.

ГЛАВА 15

Спектрофотометрия

Спектрофотометрия, как и фотометрия, относится к абсорбционному анализу, основанному на поглощении света определяемым веществом в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Она также основана на законе Бугера, т. е. на принципе существования пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества. Однако в спектрофотометрии анализ осуществляется по светопоглощению монохроматического света, т. е. света определенной длины волны.

Спектрофотометрические определения производят на спектрофотометрах, работающих в узкой области оптимального светопоглощения, а это значительно увеличивает точность определения веществ. Спектрофотометрия применима как для анализа одного вещества, так и для анализа систем, содержащих несколько поглощающих компонентов. Спектрофотометры разных марок позволяют работать не только с окрашенными растворами, которые поглощают свет в видимой области спектра (400—760 нм), но и с бесцветными, которые поглощают излучение в ультрафиолетовой (200—400 нм) или ближней инфракрасной (760—1100 нм) областях. Спектрофотометрию широко применяют при анализе комбинированных лекарственных препаратов и субстанций.

Работа 38. Спектрофотометрический анализ двухкомпонентной лекарственной смеси кофеин — фенацетин

Задачи работы: исследовать УФ-спектры кофеина и фенацетина; выбрать длины волн λ_1 и λ_2 , при которых наблюдается максимальное поглощение; определить молярные коэффициенты поглощения кофеина и фенацетина при λ_1 и λ_2 ; измерить оптическую плотность исследуемого раствора при λ_1 и λ_2 ; рассчитать концентрации кофеина и фенацетина в лекарственной форме.

Теоретическое пояснение. Спектрофотометрический анализ индивидуального компонента производят одним из способов, применяющихся в фтоколориметрии (см. пояснение к работе 36). Разница заключается лишь в том, что спектрофотометрическое определение осуществляют при длине волны, соответствующей максимуму поглощения света. Например, при определениях по молярному коэффициенту светопоглощения измеряют сначала несколько раз оптическую плотность раствора известной концентрации при длине волны $\lambda_{\text{макс}}$, а затем рассчитывают ϵ_{λ} по формуле

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{\bar{A}_{\text{станд}}}{c_{\text{станд}} l}, \quad (15.1)$$

где $\bar{A}_{\text{станд}}$ — среднее значение оптической плотности стандартного раствора; $c_{\text{станд}}$ — концентрация стандартного раствора, моль/л; l — толщина слоя раствора, см.

Далее измеряют оптическую плотность исследуемого раствора при $\lambda_{\text{макс}}$ и вычисляют неизвестную концентрацию

$$c_x = \frac{\bar{A}_x}{\epsilon_{\lambda} l}. \quad (15.2)$$

Анализ смеси веществ основан на принципе аддитивности: оптическая плотность смеси нескольких компонентов равна сумме оптических плотностей компонентов смеси при той же длине волны:

$$A_{\lambda} = A_{1\lambda} + A_{2\lambda} + A_{3\lambda} + \dots + A_{n\lambda} = \epsilon_{1\lambda} l c_1 + \epsilon_{2\lambda} l c_2 + \epsilon_{3\lambda} l c_3 + \dots + \epsilon_{n\lambda} l c_n.$$

Если при определении двух компонентов при их совместном присутствии кривые светопоглощения не накладываются друг на друга, то определение концентрации каждого из них (c_1 и c_2) рассчитывают по формулам:

$$c_1 = \frac{A_{\lambda_1}}{\epsilon_{1\lambda_1} l}, \quad c_2 = \frac{A_{\lambda_2}}{\epsilon_{2\lambda_2} l},$$

где A_{λ_1} и A_{λ_2} — оптические плотности растворов компонентов при $\lambda_{1\text{макс}}$ и $\lambda_{2\text{макс}}$; $\epsilon_{1\lambda_1}$ и $\epsilon_{2\lambda_2}$ — молярные коэффициенты светопоглощения первого и второго компонентов при соответствующих $\lambda_{\text{макс}}$.

Если кривые светопоглощения обоих компонентов накладываются друг на друга по всему спектру, как, например, в случае кофеина и фенацетина, то концентрации c_1 и c_2 находят по уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} A_{\lambda_1} &= \epsilon_{1\lambda_1} c_1 l + \epsilon_{2\lambda_1} c_2 l \\ A_{\lambda_2} &= \epsilon_{1\lambda_2} c_1 l + \epsilon_{2\lambda_2} c_2 l \end{aligned} \right\}, \quad (15.3)$$

где A_{λ_1} и A_{λ_2} — оптические плотности смеси при λ_1 и λ_2 . Длины волн λ_1 и λ_2 выбирают, исходя из спектров отдельных компонентов. Находят участки, где разница в светопоглощении определяемых компонентов наибольшая, а отношения $\epsilon_{1\lambda_1}/\epsilon_{2\lambda_1}$ и $\epsilon_{2\lambda_2}/\epsilon_{1\lambda_2}$ максимальны.

Значения молярных коэффициентов светопоглощения определяют экспериментально следующим образом. Приготавливают стандартный раствор исследуемого компонента 1 и измеряют его оптические плотности при λ_1 и λ_2 , а затем по формуле (15.1) рассчитывают ϵ_1 при λ_1 и λ_2 . Аналогичным образом определяют значения ϵ_2 при λ_1 и λ_2 . Значения ϵ_1 и ϵ_2 находят также методом наименьших квадратов. Полученные значения $\epsilon_{1\lambda_1}$ и $\epsilon_{1\lambda_2}$; $\epsilon_{2\lambda_1}$ и $\epsilon_{2\lambda_2}$ подставляют в систему уравнений (15.3) и решают ее относительно двух неизвестных c_1 и c_2 :

$$c_1 = \frac{\epsilon_{2\lambda_2} \frac{A_{\lambda_1}}{l} - \epsilon_{2\lambda_1} \frac{A_{\lambda_2}}{l}}{\epsilon_{1\lambda_1} \epsilon_{2\lambda_2} - \epsilon_{2\lambda_1} \epsilon_{1\lambda_2}}, \quad (15.4)$$

$$c_2 = \frac{\epsilon_{1\lambda_1} \frac{A_{\lambda_2}}{l} - \epsilon_{1\lambda_2} \frac{A_{\lambda_1}}{l}}{\epsilon_{1\lambda_1} \epsilon_{2\lambda_2} - \epsilon_{1\lambda_2} \epsilon_{2\lambda_1}}. \quad (15.5)$$

Литература: Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа.—Л.: Химия, 1976. С. 151—205; Учебник, § 14.5.

Оборудование и реактивы: спектрофотометр; две полумикробюретки для исходных растворов кофеина и фенаcetина; бюретка вместимостью 25 мл для воды; 6 мерных колб вместимостью 100 мл; исходные растворы кофеина и фенаcetина концентрации 0,5 мг/мл; исследуемый раствор, содержащий смесь кофеина и фенаcetина в концентрациях $(0,8-1,0) \cdot 10^4$ моль/л.

Выполнение работы

Исследуют спектры поглощения кофеина и фенаcetина с целью выбора длин волн λ_1 и λ_2 , при которых наблюдается максимум поглощения и наибольшее расхождение в спектрах поглощения компонентов. С этой целью готовят растворы кофеина и фенаcetина следующим образом. В мерную колбу вместимостью 100 мл при помощи полумикробюретки вводят 4 мл исходного раствора кофеина, содержащего 0,5 мг/мл кофеина, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают и записывают УФ-спектр поглощения от 220 до 300 нм (см. пояснение к работе 34).

В мерную колбу вместимостью 100 мл при помощи полумикробюретки вводят 3 мл исходного раствора фенаcetина, содержащего 0,5 мг/мл фенаcetина, доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор перемешивают и записывают УФ-спектр поглощения от 220 до 300 нм.

Строят график в координатах оптическая плотность A — длина волны λ . Выбирают две длины волны λ_1 и λ_2 , которым соответствуют наибольшие значения A и при которых наблюдается наибольшая разница в поглощении кофеина и фенаcetина.

Определяют коэффициенты молярного поглощения. Для этого готовят два стандартных раствора кофеина концентраций 0,0175 и 0,0225 мг/мл в мерных колбах вместимостью 100 мл из исходного раствора, содержащего 0,5 мг/мл кофеина, а также два стандартных раствора фенацетина концентраций 0,01 и 0,0175 мг/мл из исходного раствора, содержащего 0,5 мг/мл фенацетина. В качестве третьего стандартного раствора используют растворы кофеина и фенацетина, применяемые для снятия спектров. Измеряют оптические плотности стандартных растворов при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 .

Измеряют 2—3 раза оптические плотности исследуемого раствора, содержащего кофеин и фенацетин, при λ_1 и λ_2 .

Обработка результатов эксперимента

Результаты эксперимента записывают по форме:

Длина волны λ , нм						
Оптическая плотность A						

$$\lambda_1 = \dots \text{ нм}; \lambda_2 = \dots \text{ нм}.$$

Концентрация раствора c , мг/мл	Оптическая плотность A								Коэффициент молярного поглощения	
	при λ_1				при λ_2				при λ_1	при λ_2
	1	2	3	$A_{\text{средн}}$	1	2	3	$A_{\text{средн}}$		

Если ε_λ находят методом наименьших квадратов, т. е. по уравнению $y = ax$, где $y \equiv A$, а $x \equiv c$, то расчетные данные сводят в таблицу по форме (см. гл. 1):

Оптическая плотность исследуемого раствора								Концентрация	
при λ_1				при λ_2				кофеина	фенацетина
1	2	3	$A_{\text{средн}}$	1	2	3	$A_{\text{средн}}$		

В отчете указывают марку спектрофотометра и приводят принципиальную схему, а также спектры поглощения и расчеты концентраций c_1 и c_2 (кофеина и фенацетина) по уравнениям (15.4) и (15.5).

Вопросы для самопроверки

1. Что представляет собой спектр исследуемого вещества и по какому принципу выбирают $\lambda_{\text{макс}}$?

2. Сравните способы нахождения молярного коэффициента поглощения путем расчета по формуле (15.1) и методом наименьших квадратов (см. гл. 1). Какой из этих способов точнее?

3. Какой принцип положен в основу анализа смесей веществ спектрофотометрическим методом? В чем он заключается?

4. Найдите оптимальную толщину поглощаемого слоя (кювету) для фотометрирования раствора с молярным коэффициентом светопоглощения $\epsilon_{\text{макс}}$, равным $4 \cdot 10^3$ при концентрациях: 1) 2 мг железа в 50 мл и 2) 0,05 мг железа в 50 мл. Оптимальное значение оптической плотности равно 0,43.

Ответ: 2 мм и 6 см.



Кинетика химических реакций и катализ

ГЛАВА 16

Кинетика химических реакций в растворах

Работа 39. Изучение кинетики реакции гидролиза тростникового сахара (сахарозы)

Задачи работы: определить константы скорости при двух различных температурах с последующим расчетом энергии активации.

Теоретическое пояснение. По кинетической обратимости реакции подразделяют на односторонние — практически необратимые, и двусторонние, которые заканчиваются при достижении равновесия.

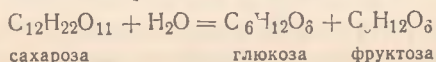
По сложности реакции делят на простые (протекающие в одну стадию) и сложные (протекающие в несколько стадий). Во многих случаях скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, возведенных в соответствующие степени, например, для реакции $nA + mB = lD$ скорость равна:

$$v = kc_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}, \quad (16.1)$$

где k — константа скорости реакции. Константа скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени. При $c_A = c_B = 1$ скорость реакции численно равна константе скорости. Скорость реакции зависит не только от концентрации, но и от температуры, катализатора, рН среды и других факторов. Сумму $\nu_A + \nu_B$ называют общим порядком реакции. Показатель степени ν_i , в которую возводят концентрацию реагирующего вещества в уравнении скорости реакции (16.1), определяет порядок реакции по i -му компоненту. В простых реакциях ν_i — целое положительное число, равное 1, 2 и иногда 3. В сложных химических реакциях ν_i может быть равным нулю, больше и меньше единицы.

Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, в результате которого образуются новые частицы, называют молекулярностью реакции. Молекулярность — целое положительное число 1, 2, реже 3. В простых реакциях порядок и молекулярность совпадают.

Реакция гидролиза сахарозы



является практически односторонней бимолекулярной реакцией, так как в элементарном акте участвуют две молекулы. Следовательно, скорость ее может быть рассчитана по уравнению

$$v = kc_{\text{сахарозы}}c_{\text{воды}} \quad (16.2)$$

Для изучения скорости гидролиза обычно берут водный раствор сахарозы концентрации 10—20 мас. долей, %. 1 л такого раствора содержит 0,3—0,6 моль сахарозы и 50,0—44,4 моль воды. Когда реакция пройдет до конца, воды израсходуется 0,6 моль, что весьма незначительно скажется на изменении концентрации воды в процессе реакции. В связи с этим концентрацию воды можно считать постоянной. Выражение (16.2) принимает вид

$$v = k'c_{\text{сахарозы}}, \quad (16.3)$$

где $k' = kc_{\text{воды}}$.

Процесс идет по кинетическому уравнению реакции первого порядка, и константа скорости гидролиза сахарозы может быть рассчитана по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - c}, \quad (16.4)$$

где c_0 — начальная концентрация сахарозы; c — концентрация сахарозы, прореагировавшей за время t ; $c_0 - c$ — концентрация сахарозы в данный момент; t — время от начала реакции до момента измерения.

Скорость гидролиза сахарозы в нейтральной среде очень мала. Чтобы сделать реакцию доступной для наблюдения, ее ускоряют введением в качестве катализатора сильной кислоты (например, HCl). Скорость реакции увеличивается пропорционально увеличению концентрации ионов водорода в растворе.

Сахароза и продукты ее гидролиза имеют асимметрический атом углерода, поэтому являются оптически активными, способными изменять положение плоскости поляризации проходящего через раствор поляризованного света.

Угол смещения плоскости колебаний поляризованного света называют *углом вращения плоскости поляризации* (α). Угол вращения α прямо пропорционален концентрации оптически активного вещества (при постоянной толщине слоя раствора) и может служить мерой концентрации сахарозы в растворе. При концентрациях $c = 1$ г/мл, толщине слоя раствора $l = 10$ см и $T = 293$ К водный раствор сахарозы вращает плоскость поляризации вправо ($\alpha = 66,55^\circ$), глюкоза — также вправо ($\alpha = 52,5^\circ$), а фруктоза — влево ($\alpha = -91,9^\circ$). По мере протекания реакции угол вращения уменьшается до нуля и становится отрицательным, т. е. правое вращение меняется на левое, поэтому данную реакцию называют инверсией (обращением).

В выражение (16.4) вместо концентраций сахарозы можно подставить пропорциональные им разности соответствующих углов вра-

щения. Обозначим через x долю сахарозы, не прореагировавшей к данному моменту времени, а через α_0 угол вращения в момент начала реакции. Тогда угол вращения в момент времени t равен $\alpha_0 x$. Доля продуктов гидролиза составляет $1-x$. В конце реакции угол вращения этих продуктов равен α_∞ , а в момент t он равен $\alpha_\infty(1-x)$. В силу аддитивности угол вращения в момент t равен: $\alpha_t = \alpha_0(x) + \alpha_\infty(1-x)$, откуда $x = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}$. Уравнение (16.4) принимает вид

$$K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{1}{x} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}. \quad (16.5)$$

Для измерения угла вращения используют специальные оптические приборы поляриметры (чаще всего полутеневые). Устройство поляриметра и методику работы на нем см. в инструкции к прибору. Если известны значения константы скорости реакции при двух температурах (k_{T_2} и k_{T_1}), то рассчитывают энергию активации E_a по уравнению

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{2,3RT_2R_1}. \quad (16.6)$$

где газовая постоянная $R=8,314$ Дж/моль, а E_a выражается в Дж/моль. Энергия активации — это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы соударение было результативным.

Литература: Учебник, § 17.1—17.15.

Оборудование и реактивы: поляриметр полутеневой; водяной термостат вместимостью 1 л; три колбы вместимостью 50 мл; одна колба вместимостью 50 мл с длинной узкой шейкой; одна мерная колба вместимостью 50 мл; куски фильтровальной бумаги размером (10×10) см²; две бюретки вместимостью 25 мл; термометр от 273 К до 323 К с ценой деления 0,1 град; электрическая плитка; раствор сахарозы концентрации 10—20 мас. доли, %; раствор NaCl концентрации 1 моль/л.

Выполнение работы

Устанавливают заданную температуру водяного термостата и поддерживают ее в пределах $\pm 0,5$ град добавлением теплой или холодной воды.

Из исходного раствора или сухого препарата готовят раствор сахарозы заданной концентрации 10—20 мас. доли, %. Если раствор мутный, его фильтруют.

Определяют α_0 . Для этого 20 мл исходного раствора сахарозы наливают в сухую колбу вместимостью 50 мл и выдерживают в термостате 10 мин. Затем чистую поляриметрическую трубку ополаскивают и наполняют этим раствором. При наполнении трубки следят за тем, чтобы в нее не попал воздух, так как его присутствие

мешает определению угла вращения. Трубку держат вертикально, заполняя ее так, чтобы образовался выпуклый мениск, после этого осторожно сбоку надвигают покровное стекло и навинчивают прижимную обойму. При этом проверяют, не подтекает ли трубка. Заполненную трубку помещают в поляриметр в положение, ближайшее к окуляру, и измеряют угол вращения α_0' , а $\alpha_0 = \alpha_0'/2$, так как при определениях α_t раствор сахарозы разбавляется в два раза.

Определяют α_t . В сухую колбу вместимостью 50 мл отмеряют из бюретки 25 мл сахарозы. В другую такую же колбу помещают 25 НСI концентрации 1 моль/л. Обе колбы выдерживают в термостате 10—15 мин при температуре опыта, после чего сливают вместе оба раствора и перемешивают, переливая из колбы в колбу. Момент смешения — время начала реакции — отмечают по часам с точностью до 1 мин. Этому моменту соответствует α_0 .

Поляриметрическую трубку, освобожденную от раствора сахарозы, ополаскивают полученным раствором, заполняют им и термостатируют через заданные интервалы времени (в начале реакции через 5—10 мин, в конце — через 15 мин) трубку вынимают из термостата, вытирают фильтровальной бумагой, особенно тщательно — покровные стекла, и измеряют угол вращения α_t . Всего проводят 6—8 измерений.

Определяют α_∞ . Для этого оставшуюся смесь переливают в колбу с длинной шейкой, на которой отмечают уровень жидкости. Колбу ставят на плитку и нагревают до появления первых признаков кипения. Затем раствор охлаждают, доводят объем до метки дистиллированной водой и выдерживают в термостате в течение 10 мин. Этим раствором ополаскивают поляриметрическую трубку и заполняют ее. Измеряют угол вращения α_∞ , который должен быть отрицательной величиной.

Проводят аналогичный эксперимент при другой температуре, отличной от первой на 10—15 град.

Обработка результатов эксперимента

Результаты измерений заносят в таблицу по форме:

№ измерения	Время астрономическое	Время от начала реакции t , мин	Угол вращения α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k

$$\alpha_0 = \dots; \alpha_\infty = \dots; T = \dots$$

Величину α_0 можно также определить графическим методом: на миллиметровой бумаге строят график в координатах $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ и экстраполируют полученную зависимость на $t=0$. Определяют на оси ординат отрезок, равный $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$, и рассчитывают α_0 .

Величины k рассчитывают по уравнению (16.5) для каждого момента времени. Расхождения в значениях констант не должны превышать $\pm 10\%$. В начале реакции определяющую роль играет погрешность в отсчете времени. Например, если $\Delta t = 1$ мин, а $t = 10$ мин, то относительная ошибка $\frac{\Delta t \cdot 100}{t} = 10\%$; при $\Delta \alpha = 0,2$ и $\alpha = 0,12$ относительная ошибка $\frac{\Delta \alpha \cdot 100}{\alpha} = \frac{0,2 \cdot 100}{12} \approx 2\%$. По мере течения реакции t увеличивается, а α уменьшается, растет относительная ошибка определения угла вращения. Поэтому нет оснований ожидать расхождения в найденных значениях констант, меньшего $\pm 10\%$.

Результаты определения k обрабатывают статистически с применением t -критерия (см. гл. 1) или ошибку измерения оценивают по формуле, которую получают логарифмированием и дифференцированием уравнения (16.5):

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0 - \alpha_\infty) 2,3 \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_t - \alpha_\infty) 2,3 \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)}, \quad (16.7)$$

где $\Delta t \sim 1$ мин, $\Delta \alpha = 0,2$ деления.

Энергию активации рассчитывают по уравнению (16.6), указывают ее размерность.

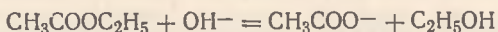
В отчете приводят принципиальную схему поляриметра.

Вопросы для самопроверки

1. Почему рекомендуют постепенно увеличивать промежутки времени между измерениями α_t по ходу реакции?
2. Начальный угол вращения плоскости поляризации раствора сахарозы концентрации 20 мас. долей, %, составляет $+24^\circ$; конечный -11° . Средняя константа скорости инверсии сахарозы $11,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определите угол вращения через 120 мин после начала реакции.

Работа 40 (УИРС). Изучение кинетики реакции омыления этилацетата гидроксид-ионами

Омыление этилацетата в щелочных водных растворах протекает как реакция второго порядка:



При комнатной температуре реакция идет с измеримой скоростью и может быть изучена методом измерения электрической проводимости. Если начальные концентрации реагентов равны, то ки-

нетическое уравнение реакции второго порядка имеет вид

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{(c_0 - c)}{c_0 c}, \quad (16.8)$$

где c_0 — начальная концентрация; c — концентрация в момент времени t . Для разбавленных растворов в выражение (16.8) можно подставить соответствующие им сопротивления растворов:

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{(R_t - R_0) R_\infty}{(R_\infty - R_t) R_0}, \quad (16.9)$$

где R_0 — сопротивление исходного 0,01 М раствора NaOH; a — его активность; R_∞ — сопротивление 0,01 М раствора CH_3COONa ; R_t — сопротивление реакционной смеси в момент времени t .

Литература: Учебник, § 10.1, 10.6, 17.1—17.4.

Задачи работы: 1. Получить приборы, посуду, реактивы, кондуктометр, термостат, три мерные колбы вместимостью 100 мл, бюретки вместимостью 5 мл, 15 мл и 50 мл; 100 мл 0,01 М раствора CH_3COONa ; 100 мл 0,05 н. раствора NaOH и 100 мл 0,2 М раствора этилацетата. 2. Измерить сопротивления R_0 , R_t , R_∞ . Для этого необходимо установить термостат на заданную температуру; приготовить исходные растворы; поместить в ячейку 10 мл 0,05 н. раствора NaOH и 40 мл воды (измерить R_0); затем в ячейку налить 50 мл 0,01 н. раствора CH_3COONa (измерить R_∞); из бюретки налить в ячейку 12 мл 0,05 н. NaOH, 45 мл воды через 1, 2, 3, 4, 6, 10, 15 мин измерить сопротивление R_t . 3. Рассчитать константу скорости реакции второго порядка. 4. Написать подробное теоретическое обоснование к работе и отчет.

ГЛАВА 17

Катализ

Катализ — это ускорение или замедление скорости химической реакции веществами (катализаторами), которые не входят в стехиометрическое уравнение и остаются после реакции химически неизменными.

Если в присутствии катализатора скорость реакции замедляется, его называют *ингибитором*. Иногда катализатором может быть один из продуктов реакции. Такую реакцию называют *автокаталитической*.

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе, их часто используют в промышленности. В фармации широко применяют и ингибиторы для замедления реакций разложения лекарственных препаратов.

Работа 41. Изучение кинетики реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода, катализируемой молибдатом аммония

Задачи работы: определить константу скорости реакции $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2$ в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при двух различных температурах; рассчитать энергию активации.

Теоретическое пояснение. Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор образуют единую фазу. В гетерогенном катализе химическая реакция протекает на поверхности раздела фаз. В этом случае в качестве катализаторов используют металлы, оксиды, соли, кислоты и другие вещества, нанесенные на носители. Реакции протекают на поверхности катализаторов.

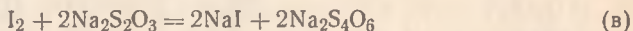
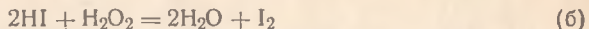
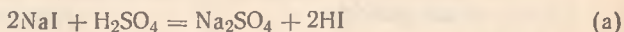
Реакция окисления иодоводородной кислоты в присутствии молибдата аммония является примером гомогенного катализа.

Применяемые в практике катализаторы имеют общие свойства; они не влияют на величину константы химического равновесия, а изменяют лишь скорость реакции; обладают избирательным действием, т. е. могут ускорять только некоторые реакции; небольшие количества катализатора могут в сильной степени увеличивать скорость, так как снижают энергию активации, которая в уравнении для константы скорости реакции входит в показатель степени:

$$k = z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (17.1)$$

где z_0 — общее число двойных соударений.

Для ускорения реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ достаточно ввести 5—7 капель раствора молибдата аммония с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л. Протекают следующие процессы:



Расход H_2O_2 определяют по эквивалентному количеству выделившегося иода, который титруют раствором тиосульфата натрия. Реакции (а) и (в) протекают практически мгновенно, поэтому скорость суммарного процесса определяется скоростью более медленной реакции (б).

Поскольку иодид натрия в процессе титрования иода тиосульфатом натрия регенерируется, концентрации NaI и HI практически постоянны и, следовательно, скорость реакции (в) определяется только концентрацией H_2O_2 .

Процесс окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода идет по кинетическому уравнению реакции первого порядка (см. теоретическое пояснение к работе 39).

Экспериментально реакцию осуществляют следующим образом. К реакционной смеси $\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ при заданной температуре добавляют определенные объемы растворов пероксида водорода ($V_{\text{H}_2\text{O}_2}$) и тиосульфата натрия ($V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$) одинаковых концентраций, а затем раствор крахмала в качестве индикатора. Смесь тщательно перемешивают и отмечают момент появления синего окрашивания (t_0). В этот момент весь тиосульфат прореагировал с выделившимся иодом и пероксида водорода осталось $V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, так как к этому времени прореагировал объем раствора пероксида, эквивалентный $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$. Добавляют еще раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$) и снова отмечают момент появления синего окрашивания (t_1). Такую операцию повторяют 5—6 раз.

Кинетическое уравнение можно представить в форме

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - x} \quad (17.2)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем раствора H_2O_2 в момент времени t_0 , мл; x — объем прореагировавшего раствора H_2O_2 (для $t_1 x = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, для $t_2 x = 2V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ и т. д.).

Литература: Учебник, § 18.1—18.5.

Оборудование и реактивы: секундомер; колба вместимостью 200 мл; колба вместимостью 50 мл; бюретка вместимостью 25 мл; растворы NaI (0,4 мас. доли, %) и H_2SO_4 , $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л; водяной термостат объемом 1 л; термометр от 273 до 323 К с ценой деления 0,1 град; раствор крахмала концентрации 0,5 мас. доли, %; растворы H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией 0,025 моль/л; катализатор — раствор молибдата аммония с молярной концентрацией 1 моль/л.

Выполнение работы

В колбу вместимостью 200 мл наливают 100 мл раствора NaI концентрации 0,4 мас. доли, %, и 5 мл раствора H_2SO_4 с концентрацией 1 моль/л. Во вторую колбу вместимостью 50 мл помещают 15 мл раствора H_2O_2 с концентрацией 0,025 моль/л. Обе колбы помещают в водяной термостат, настроенный на заданную температуру.

Бюретку вместимостью 25 мл заполняют титрованным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией 0,025 моль/л.

Через 10 мин, когда растворы примут заданную температуру, их сливают вместе, добавляют из полумикробюретки 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 5 капель раствора крахмала концентрации 0,5 мас. доли, %. Содержимое колбы тщательно перемешивают, включают секундомер и отмечают время появления синего окрашивания (t_0).

Добавляют (быстро) еще 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, раствор перемешивают и снова отмечают момент появления синего окрашивания (t_1).

Не выключая секундомер, операцию добавления раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по 1 мл повторяют 6 раз. Добавляют в реакционную смесь 5 капель раствора молибдата аммония для быстрого доведения реакции до конца. Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом из той же бюретки до обесцвечивания раствора. Общий объем израсходованного тиосульфата натрия эквивалентен взятому объему раствора H_2O_2 для доведения реакции до конца.

Аналогично проводят опыт при другой температуре.

Обработка результатов эксперимента

Результаты измерений заносят в таблицу по форме:

№ измерения	Время от начала опыта t	Объем добавленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ x , мл	$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2} - V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} - x}$	k

Для каждого момента времени вычисляют константы скорости реакции. Расхождение в значениях констант не должно превышать $\pm 10\%$. Рассчитывают $k_{\text{средн}}$ или результаты обрабатывают статистически с применением t -критерия.

Рассчитывают энергию активации реакции по уравнению (16.6), указывают ее размерность.

Вопросы для самопроверки

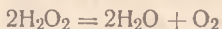
1. Что такое катализ?
2. Назовите особенности гомогенного катализа.
3. В чем сущность гетерогенного катализа?
4. В чем причина ускорения реакций в присутствии катализаторов?

Работа 42. Каталитическое разложение пероксида водорода на платиновой черни

Задачи работы: аналитически определить константу скорости реакции разложения пероксида водорода на платине; построить графическую зависимость в координатах: объем выделенного кислорода (V_{O_2}) — время t и определить период полупревращения.

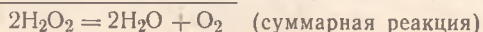
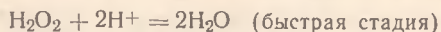
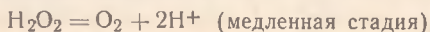
Теоретическое пояснение. Пероксид водорода имеет применение в фармации в качестве дезинфицирующего и дезодорирующего

средства. Это действие H_2O_2 связано с его способностью разлагаться с выделением кислорода:



Ускоряющее действие на разложение пероксида водорода оказывают свет, температура, твердые катализаторы (платиновая чернь, стекло, многие металлы, соли, оксиды металлов). Каталитическое разложение H_2O_2 на платиновой черни является примером гетерогенного катализа. Видимо, лимитирующей стадией в данном случае является диффузия молекул H_2O_2 к поверхности платины. Стадии адсорбции и десорбции, а также отвод продуктов в глубинную фазу протекают быстро и не определяют скорость процесса.

Реакция разложения H_2O_2 :



Скорость суммарной реакции определяется медленной стадией, поэтому реакция разложения пероксида водорода является реакцией первого порядка.

Объем разложившегося пероксида водорода определяют по объему выделившегося кислорода.

На рис. 17.1 представлена схема установки для изучения скорости разложения пероксида водорода. В реакционный сосуд 1 помещают платиновую пластинку 6, закрепляют воронку 4, затем в соответствии со схемой соединяют сосуд с газовой бюреткой 7 и уравнивающей склянкой 8.

Проверяют герметичность системы. Для этого приводят давление внутри системы к атмосферному путем уравнивания на произвольной высоте уровня жидкости в бюретке 7 и уравнивающей склянке 8, несколько раз поворачивая кран 3 так, чтобы газовая бюретка сообщалась то с атмосферой, то с реактором. Затем соединяют бюретку с атмосферой через кран 3, поднимают склянку 8 и заполняют бюретку водой доверху, после чего соединяют бюретку с реактором и опуска-

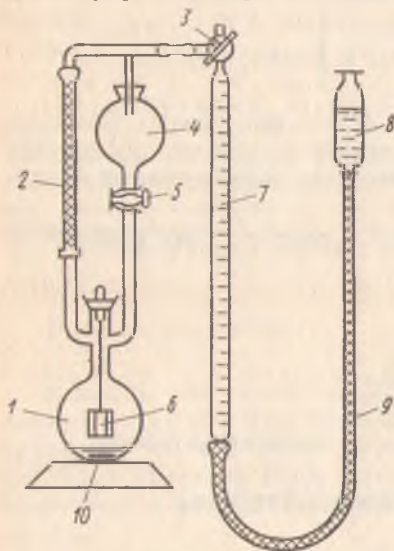


Рис. 17.1. Установка для изучения каталитического разложения H_2O_2 :

1 — реакционный сосуд; 2 и 9 — соединительные резиновые трубки; 3 — трехходовой кран; 4 — делительная воронка для H_2O_2 ; 5 — кран; 6 — пластинка черной платины; 7 — газовая бюретка; 8 — уравнивательная склянка; 10 — магнитная мешалка

ют склянку приблизительно на четверть высоты бюретки. Если система герметична, уровень жидкости в бюретке не должен смещаться в течение нескольких минут.

Раствор пероксида водорода сливают в воронку 4, закрывают пробкой, приводят давление внутри прибора к атмосферному (p_v) и поворотом крана 3 соединяют бюретку с реактором. Затем открывают кран 5 и сливают раствор H_2O_2 в реактор. Когда воронка опорожнится наполовину, включают секундомер (отмечают время начала реакции). Через 5—10 мин после начала опыта выдавливают капли оставшегося пероксида, для чего при помощи крана 3 отделяют реактор от бюретки, рукой зажимают резиновую трубку 2, а другой рукой греют воронку. Затем снова соединяют реактор с бюреткой. По мере понижения уровня жидкости в бюретке уравнительную склянку опускают так, чтобы уровни воды в бюретке и склянке были одинаковыми (особенно в момент фиксирования объема кислорода $V_{O_2, t}$, который отмечают каждые 5 мин).

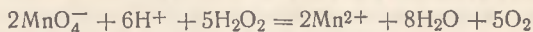
Если вместимость газовой бюретки мала, быстро вытесняют кислород в атмосферу, отделяя краном 3 реактор от бюретки, затем снова соединяют с реактором и продолжают отсчеты.

Обычно опыт заканчивают, когда реакция пройдет на 60—70%. Объем выделившегося кислорода при полном разложении взятого пероксида рассчитывают следующим образом. Согласно реакции $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ при разложении двух молекул H_2O_2 выделяется одна молекула O_2 . Из n молей H_2O_2 образуется $n/2$ молей кислорода. Следовательно, объем выделившегося кислорода при полном разложении взятого пероксида будет равен:

$$V_{O_2} = \frac{n_1 V_{\text{иссл}}}{2} \cdot \frac{RT}{p}, \quad (17.3)$$

где $n_1 V_{\text{иссл}}$ — количество пероксида водорода, вступившее в реакцию.

В уравнении (17.3) количество пероксида водорода $n_1 V_{\text{иссл}}$ определяют перманганатометрическим титрованием. По реакции



1 моль $KMnO_4$ соответствует 2,5 моль H_2O_2 . Если раствор $KMnO_4$ содержит $2 \cdot 10^{-5}$ моль/мл, то 1 мл его соответствует $5 \cdot 10^{-5}$ моль H_2O_2 .

Если на титрование 2 мл раствора H_2O_2 расходуется V мл $KMnO_4$, то проба содержит $n_1 = (V/2) \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ моль/мл H_2O_2 , а весь исследуемый раствор содержит n молей:

$$n = n_1 V_{\text{иссл}}. \quad (17.4)$$

Измеряемый в ходе реакции объем кислорода $V'_{O_2, t}$ содержит насыщенный пар воды под давлением p_{H_2O} (см. Приложение,

табл. 13). Следовательно, искомый объем (m^3)

$$V_{O_2,t} = \frac{V'_{O_2,t} (P_a - P_{H_2O})}{P_{атм}} \quad (17.5)$$

Кинетическое уравнение для константы скорости реакции можно записать в виде

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} - V_{O_2,t}} \quad (17.6)$$

где V_{O_2} — объем выделившегося кислорода при полном разложении H_2O_2 , мл; $V_{O_2,t}$ — объем выделившегося кислорода в данный момент t , мл. Константу скорости реакции можно рассчитать также по периоду полураспада $t_{1/2}$ (времени, когда реагирует половина взятого количества вещества):

$$t_{1/2} = \frac{2,3}{k} \lg 2 = \frac{0,69}{k}, \quad k = \frac{0,69}{t_{1/2}} \quad (17.7)$$

Период полураспада находят по графической зависимости $V_{O_2,t} = f(t)$.

Литература: Учебник, § 18.1—18.5.

Оборудование и реактивы: магнитная мешалка; трехгорлая колба вместимостью 250 мл; делительная воронка для раствора пероксида водорода вместимостью 50 мл; пластинка черной платины размером 1 см²; газовая бюретка вместимостью 100 мл; трехходовой кран; уравнительная склянка вместимостью 250 мл; две соединительные резиновые трубки; три колбы вместимостью 50 мл; пипетка вместимостью 10 мл; зачерненная мерная колба вместимостью 50 мл; раствор H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л; раствор $KMnO_4$ концентрации 0,02 моль/л; раствор H_2O_2 концентрации 3—10 мас. доли, %.

Выполнение работы

Готовят исследуемый раствор и определяют в нем перманганатометрическим титрованием количество H_2O_2 . Для этого в зачерненную мерную колбу вместимостью 50 мл помещают с помощью пипетки 5—10 мл раствора H_2O_2 концентрации 3—10 мас. долей, %, и доводят до метки. Раствор тщательно перемешивают и переносят из него с помощью пипетки по 2 мл в три колбы вместимостью 50 мл, прибавляют по 20 мл раствора серной кислоты концентрации 0,15 моль/л и титруют раствором $KMnO_4$ концентрации 0,02 моль/л до появления не исчезающего в течение 1—2 мин розового окрашивания. Рассчитывают средний объем (V) пошедшего на титрование раствора $KMnO_4$.

Определяют через каждые 5 мин от начала реакции величины $V'_{O_2,t}$. Для этого 40 мл исходного раствора H_2O_2 сливают в во-

ронку 4 и далее поступают так, как описано в теоретическом пояснении.

Обработка результатов эксперимента

Находят $n = n_1 V_{\text{иссл}}$ по формуле (17.5). Если $V_{\text{иссл}} = 40 \text{ см}^3$, а $1 \text{ м}^3 = 10^6 \text{ см}^3 \approx 10^6 \text{ мл}$, $p = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то $V_{O_2} = \frac{V}{4} 5 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 10^6 \times$
 $\times 8,314 \text{ Т} / 1,021 \cdot 10^5 = 0,041 \bar{V} \text{ Т}$.

Экспериментальные и расчетные данные заносят в таблицу по форме:

№ измерения	Время от начала реакции t	$V'_{O_2, t}$, мл	$V_{O_2, t}$, мл	$V_{O_2}^{\infty}, V_{O_2, t}$, мл	k'

По уравнению (17.6) рассчитывают значение константы скорости реакции для различных значений t , находят $k_{\text{средн}}$.

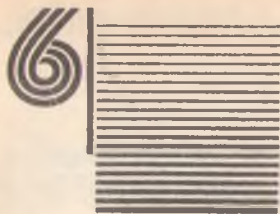
Затем рассчитывают константу скорости реакции по уравнению (17.7) и сравнивают ее с $k_{\text{средн}}$.

В отчете указывают объем раствора пероксида, взятого для разложения; температуру опыта; атмосферное давление; давление насыщенного пара воды при данной температуре. Объем кислорода (V_{O_2}), соответствующий полному разложению взятого пероксида при данных T и $p_{\text{в}}$.

График $V_{O_2, t} = f(c)$ строят на миллиметровой бумаге.

Вопросы для самопроверки

1. Почему необходимо непрерывно поддерживать равенство уровней жидкостей в газовой бюретке и уравнительной склянке?
2. Отразится ли на константе скорости реакции замена одного катализатора другим?
3. Как при помощи графика $V_{O_2, t} = f(c)$ можно определить период полураспада?



Поверхностные явления

ГЛАВА 18

Поверхностная активность. Адсорбция

В гетерогенных системах пограничные слои молекул жидкостей и твердых тел, расположенные на межфазных поверхностях раздела, обладают избытком энергии Гиббса по сравнению с молекулами внутри объемов фаз. Это служит причиной физических и химических процессов, протекающих на фазовых границах. Такие процессы называют *поверхностными явлениями*. Важнейшие из них — адсорбционные процессы. Они понижают поверхностную энергию Гиббса системы, поэтому протекают самопроизвольно и приводят к накоплению растворенных веществ или газов на границах раздела фаз. Очевидно, чем сильнее развита поверхность раздела фаз (высокая степень измельчения или пористости вещества), тем больше свойства системы в целом зависят от ее поверхностных свойств. Этим объясняется решающая роль поверхностных явлений для дисперсных систем, имеющих огромную площадь поверхности раздела фаз.

Мерой энергии Гиббса поверхности является поверхностное натяжение. Вещества, которые интенсивно адсорбируются на поверхностях раздела фаз и понижают поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ).

Адсорбция поверхностно-активных веществ и другие поверхностные явления играют важную роль в технологии многих лекарственных средств: мазей, эмульсий, суспензий, суппозиториев, глобул и др.

Большая часть исследований поверхностных явлений основана на измерении поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей и растворов.

Работа 43. Измерение поверхностного натяжения и исследование поверхностной активности в гомологическом ряду

Задачи работы: построить изотермы поверхностного натяжения растворов пропанола, бутанола, пентанола; рассчитать коэффициент Траубе.

Теоретическое пояснение. Границы раздела фаз характеризуются удельной энергией Гиббса поверхности. Удельной называют поверхностную энергию, приходящуюся на единицу поверхности фазовой границы. Эта величина численно равна поверхностному натяжению σ . Поверхностное натяжение измеряют в Дж/м² или Н/м. Способность веществ изменять при растворении поверхностное натяжение растворителя называют *поверхностной активностью*. Вещества, понижающие поверхностное натяжение жидкостей (ПАВ), имеют наибольшее практическое значение.

Для всех ПАВ характерно наличие в молекуле полярной и неполярной частей (дифильность), благодаря чему такие молекулы (или ионы) адсорбируются на границах раздела вода — воздух, вода — органическая жидкость, жидкость — твердое тело.

Количественно поверхностную активность выражают производной вида $\sigma = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$, которая численно равна понижению поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации поверхностно-активного вещества на единицу. Символ « $c \rightarrow 0$ » означает, что производная σ по c должна быть взята в области бесконечно разбавленных растворов. При этом условии величина поверхностной активности максимальна.

Единицами измерения поверхностной активности являются Дж·м/моль и Н·м²/моль. Поверхностную активность обычно определяют графически по зависимости $\sigma = f(c)$, которую называют *изотермой поверхностного натяжения* (рис. 18.1). Для построения графика необходимы данные измерений σ для растворов различной концентрации при постоянной температуре.

Поверхностная активность органических соединений зависит главным образом от размера и строения их углеводородного радикала. Отношение поверхностных активностей двух ближайших гомологов называют *коэффициентом Траубе* (β):

$$\beta = \frac{G_{n+1}}{G_n} \quad (18.1)$$

Для каждой границы раздела величина β приблизительно постоянна в пределах гомологического ряда. Например, для системы

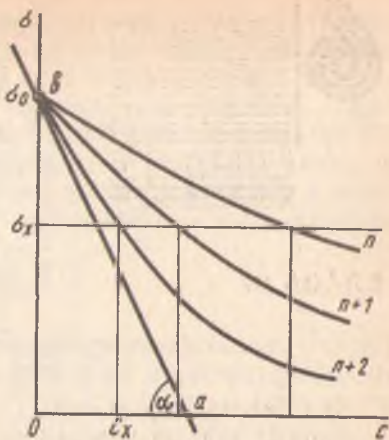


Рис. 18.1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов трех гомологов с числом атомов углерода в молекуле n , $n+1$, $n+2$. Графическое определение поверхностной активности

вода — воздух β лежит в пределах 3—3,5, для системы вода — предельный углеводород $\beta = 4—4,2$.

Для экспериментального определения величины β необходимо иметь изотермы поверхностного натяжения двух или трех гомологов. Расчет коэффициента β проводят различными способами: а) по формуле (18.1); б) по отношению равновесных концентраций низшего и высшего соседних членов ряда при одинаковом понижении поверхностного натяжения ($\Delta\sigma$) в их растворах:

$$\beta = \frac{G_n}{c_{n+1}}. \quad (18.2)$$

Расчет рекомендуется проводить для начального участка изотермы поверхностного натяжения в области разбавленных растворов, когда $c \rightarrow 0$ (рис. 18.1).

Максимальную поверхностную активность определяют как тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме поверхностного натяжения через ее начальную точку σ_0 . Тангенс угла α выражают отношением катетов ob/oa в соответственных масштабах:

$$G_0 = \operatorname{tg} \alpha. \quad (18.3)$$

Поверхностная активность в данной точке изотермы равна отношению понижения поверхностного натяжения к той концентрации ($c_{\Delta\sigma}$) ПАВ, которая его вызывает:

$$G_{\Delta\sigma} = \frac{\sigma_0 - \sigma_x}{c_{\Delta\sigma}} = \frac{\Delta\sigma}{c_{\Delta\sigma}}. \quad (18.4)$$

При проведении расчетов важно, чтобы величина G всех исследуемых ПАВ была определена при одних и тех же условиях.

Измерение поверхностного натяжения. Существует около 10 различных методов определения поверхностного натяжения. Наиболее простыми и достаточно точными являются методы отрыва кольца и счета капель (сталагмометрический).

В основе метода отрыва кольца лежит измерение усилия, необходимого для отрыва проволочного кольца от поверхности жидкости. Вместе с кольцом поднимается некоторое количество смачивающей его жидкости. Отрыв кольца происходит в тот момент, когда сила поверхностного натяжения, удерживающая кольцо, и вес поднятой жидкости уравниваются. Максимальное усилие отрыва кольца измеряют при помощи тензиометра Дю Нуи (рис. 18.2, а). Принцип его работы заключается в следующем. К середине натянутой металлической струны δ прикреплено коромысло 9 , несущее на одном конце колодку-противовес, на другом — крючок для подвешивания кольца с дужкой 11 .

Кольцо изготавливают из нержавеющей проволоки толщиной 0,3—0,4 мм. Оно должно иметь диаметр 20—22 мм, правильную

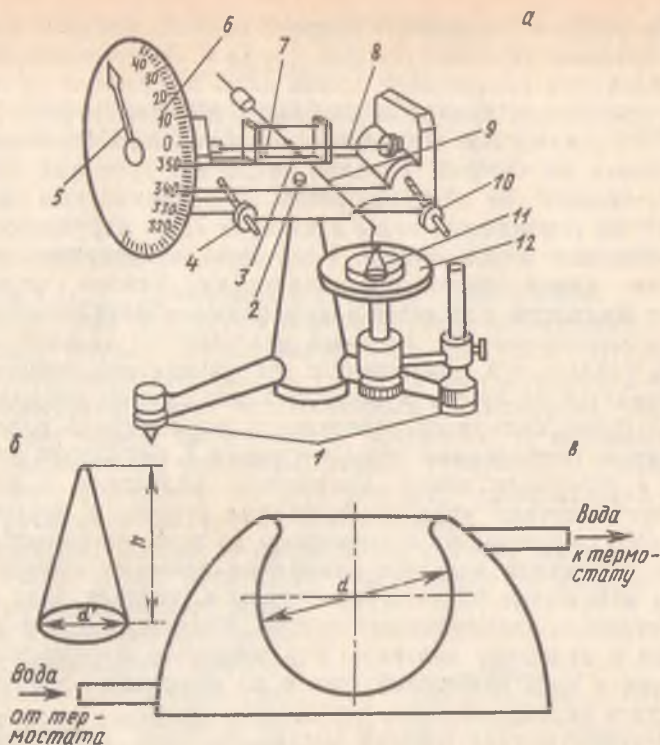


Рис. 18.2. Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца:

a — тензиометр Дю Нуи; *б* — кольцо с дужкой; *в* — кювета для измерения поверхностного и межфазного натяжений в условиях термостатирования (разрез)

форму и строгую горизонтальность в висячем положении (рис. 18.2, б).

Исследуемую жидкость наливают в кювету типа бюкса (рис. 18.2, в) с диаметром, превышающим диаметр кольца на 2—3 см. Если необходимо термостатирование, то применяют двустенные кюветы с боковыми штуцерами, к которым присоединяют резиновые шланги для циркуляции поступающей из термостата воды заданной температуры. Исследуемую жидкость наливают в кювету так, чтобы толщина слоя жидкости была не менее 1 см.

Измерения на тензиометре Дю Нуи заключаются в определении угла закручивания φ металлической струны δ . Для этого тензиометр устанавливают строго горизонтально при помощи винтов 1 по уровню 2. Подвешивают кольцо 11 на крючок коромысла 9 и

поворотом винта 4 совмещают нулевое деление нониуса или указатель 5 с нулевым делением шкалы лимба 6. Затем вращением винта 10 добиваются совмещения конца иглы 3 с риской на планке 7. В таком положении прибор подготовлен для измерений.

Кювету с жидкостью помещают на столик 12. Осторожным вращением винта по часовой стрелке поднимают столик 12 до тех пор, пока кольцо не соприкоснется с поверхностью жидкости; проверяют по совпадению иглы 3 и риски 7, не нарушилось ли нулевое положение коромысла 9. Если игла отклонилась от риски, вращением винта снова совмещают их. Усилие, отрывающее кольцо от жидкости, создается закручиванием металлической струны 8 с помощью винта 4, который вращают по часовой стрелке. При этом указатель 5, связанный с закручиваемым концом струны 8, перемещается по лимбу 6. Закручивание струны продолжают до момента отрыва кольца от поверхности жидкости. В ходе измерения следят за совпадением иглы 3 и риски 7, регулируя положение столика с помощью винта. Положение указателя 5 на лимбе показывает величину угла закручивания струны в круговых градусах (1/360 окружности) с точностью до трех значащих цифр.

После окончания каждого измерения снимают кольцо с коромысла во избежание растяжения струны и, вращая винт 4 против часовой стрелки, раскручивают струну. Указатель 5 при этом возвращается к нулевому делению. Эту операцию необходимо проделывать как в ходе измерений, так и по окончании работы, чтобы не допускать перекручивания и разрыва струны.

Применение метода отрыва кольца требует выполнения ряда условий: 1) проволока кольца должна лежать в одной плоскости, и плоскость висящего кольца должна быть горизонтальной; 2) поверхность жидкости должна быть достаточно большой для того, чтобы мениск не влиял на форму поверхности в момент отрыва; 3) поверхность жидкости должна находиться в покое, поэтому измерение угла закручивания следует начинать не ранее чем через 1—2 мин после контакта кольца с поверхностью жидкости; 4) кольцо должно перемещаться поступательно путем медленного подъема в течение 2—3 мин.

Формулу для расчета σ получают следующим образом. Измеряемая экспериментально сила P , необходимая для отрыва кольца (или вес поднятой жидкости), равна произведению поверхностного натяжения σ на удвоенный периметр кольца:

$$P = mg = \sigma \cdot 2l, \quad (18.5)$$

где m — масса жидкости; g — ускорение силы тяжести; $l = 2\pi r$ — периметр кольца, соответствующий среднему радиусу r .

Расчет поверхностного натяжения исследуемых жидкостей производят по отношению к σ эталонной жидкости (воды). В соответствии с формулой (18.5) для эталонной (H_2O) и исследуемой жидкостей получают:

$$P_{H_2O} = \sigma_{H_2O} \cdot 2l = K\varphi_{H_2O}, \quad (a)$$

$$P_X = \sigma_X \cdot 2l = K\varphi_X, \quad (б)$$

где K — коэффициент пропорциональности. Если из уравнения (а) найти K и подставить в (б), то получим

$$\sigma_X = \frac{\sigma_{H_2O}}{\varphi_{H_2O}} \varphi_X = A\varphi_X, \quad (18.6)$$

где A — постоянная тензиометра.

Значения σ_{H_2O} приведены в табл. 14 Приложения.

Установка для измерения поверхностного натяжения сталагмометрическим методом представлена на рис. 18.3. Сталагмометр представляет собой стеклянную трубку с расширением 2 в средней части, заканчивающуюся толстостенным капилляром. Метки 1 и 3 обозначают объем вытекающей жидкости. К верхнему концу трубки присоединяют резиновый шланг с грушей 5 и зажимом 4. Сталагмометр укрепляют на штативе так, чтобы нижний срез капилляра располагался строго горизонтально.

Исследуемую жидкость наливают в стакан, который поднимают так, чтобы конец капилляра погрузился в жидкость. С помощью груши набирают жидкость выше верхней метки 3, избегая образования пузырьков воздуха. Закрывают зажим. Опускают стакан на стол, открывают осторожно зажим, и жидкость начинает капать из капилляра. Когда уровень жидкости совпадает с верхней меткой 3, начинают счет капель. При совпадении уровня жидкости с нижней меткой 1, счет капель заканчивают.

Сущность сталагмометрического метода состоит в том, что при вытекании жидкости из капилляра на нижнем его конце образуется капля и в тот момент, когда вес P висящей капли уравновешивается силой P' поверхностного натяжения, капля отрывается. Таким образом, вес капли является силой, стремящейся оторвать висящую каплю, а поверхностное натяжение препятствует отрыву.

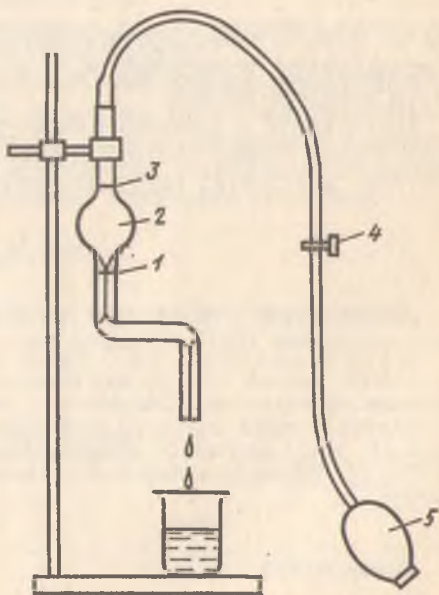


Рис. 18.3. Установка для измерения поверхностного натяжения по методу счета капель

В состоянии равновесия силы P и P' равны и поверхностное натяжение выражается формулой

$$\sigma = K \frac{\rho}{n}, \quad (18.7)$$

где K — постоянная сталагмометра; ρ — плотность жидкости; n — число капель в данном объеме жидкости. Постоянную сталагмометра K можно найти по эталонной жидкости с известным поверхностным натяжением, например по воде (см. табл. 14 Приложения).

Согласно выражениям

$$K = \frac{\sigma_0 n_0}{\rho_0} \quad \text{и} \quad K = \frac{\sigma_x n_x}{\rho_x}$$

имеем

$$\frac{\sigma_0 n_0}{\rho_0} = \frac{\sigma_x n_x}{\rho_x}$$

Отсюда получаем формулу для поверхностного натяжения исследуемой жидкости:

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0}{n_x} \cdot \frac{\rho_x}{\rho_0}, \quad (18.8)$$

где σ_0 и σ_x — поверхностное натяжение соответственно эталонной и исследуемой жидкостей; n_0 и n_x , ρ_0 и ρ_x — число капель и плотности этих жидкостей.

При работе с разбавленными растворами, плотность которых практически равна плотности чистого растворителя, расчет поверхностного натяжения ведут по формуле

$$\sigma_x = \sigma_0 \frac{n_0}{n_x}. \quad (18.9)$$

Литература: Учебник, § 19.1, 20.1.

Оборудование и реактивы: прибор для измерения поверхностного натяжения; мерный цилиндр вместимостью 50—100 мл; 6 колб или химических стаканов вместимостью 150—200 мл; термометр в пределах от 0 до 50°C; стеклянные палочки (1—2 шт.); фильтровальная бумага (5×5) см²; водные растворы ПАВ: пропанола концентрации 1,5 моль/л, бутанола концентрации 0,5 моль/л, пентанола концентрации 0,2 моль/л, жидкий углеводород (октан или гептан).

Выполнение работы

Из исходных растворов готовят по 5—6 разведений разных концентраций для каждого ПАВ путем последовательного разбавления вдвое. Для этого нумеруют 5—6 чистых сухих колб (или ста-

канов) и в каждую из них отмеряют цилиндром по 50 мл дистиллированной воды. Затем в колбу № 1 вносят с помощью цилиндра 50 мл исходного раствора ПАВ и тщательно перемешивают. Из колбы № 1 переносят 50 мл раствора в колбу № 2. После тщательного перемешивания отбирают 50 мл раствора и переносят в колбу № 3 и т. д.

Если измерения проводят в системе жидкость — жидкость, то в колбах с пробками на шлифах готовят 5—6 двухфазных систем вода — гептан или вода — октан с различной концентрацией ПАВ.

При работе с водорастворимым ПАВ растворы готовят, как указано выше, но берут по 20 мл воды и раствора ПАВ. Из последней колбы 20 мл раствора после перемешивания отбрасывают. В одну из колб помещают по 20 мл воды и углеводорода без добавления ПАВ (эта смесь служит эталоном). Затем в каждую колбу осторожно, чтобы избежать эмульгирования, добавляют по 20 мл жидкого углеводорода (октана или гептана). Выдерживают колбы в термостате или при комнатной температуре в течение 1—2 ч. Периодически перемешивают содержимое колб плавными круговыми движениями для установления адсорбционного равновесия.

Устанавливают постоянную прибора (тензиометра или сталагмометра) по воде или системе вода — углеводород, как описано в пояснении. Измерения повторяют 3—5 раз.

Измеряют поверхностное натяжение приготовленных растворов ПАВ методом отрыва кольца или счета капель.

Сначала проводят всю серию измерений для нижнего гомолога, затем, тщательно промыв кювету и кольцо (или сталагмометр), — для более высшего гомолога. Такой порядок позволяет избежать погрешности измерений за счет возможного остатка более поверхностно-активного гомолога. Измерения повторяют 3—5 раз.

Обработка результатов эксперимента

Данные о концентрациях исследуемых растворов, а также результаты измерений и расчетов для каждого ПАВ заносят в таблицы.

Концентрация ПАВ, моль/л	Измерения (угол закручивания φ или число капель n)				Поверхностное натяжение σ , Дж/м ²
	1	2	3	среднее	
Вода					
c_1					
c_2					
...					

ПАВ	Число атомов углерода в цепи	$\Delta\sigma$	Δc	$\Delta\sigma/\Delta c$	β	$\beta_{\text{средн}}$

Вычисляют поверхностное натяжение для всех растворов ПАВ по формуле (18.6), если используют метод отрыва кольца, или по формулам (18.8), (18.9), если применяют стагагмометрический метод.

Строят для всех изучаемых ПАВ изотермы поверхностного натяжения на миллиметровой бумаге, откладывая на оси абсцисс значения концентраций, а на оси ординат поверхностное натяжение. Масштаб при построении графиков выбирают таким образом, чтобы углы наклона начальных участков изотерм к горизонтальной оси составляли от 30 до 60°. В начале оси ординат следует отложить наименьшее значение σ из полученных в опытах или близкое к нему округленное число. Ось концентраций начинают от $c=0$ (чистая вода).

Рекомендуемый масштаб по оси ординат: $1 \text{ см} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Полученные точки обозначают разными цветами или разными фигурами и соединяют плавными линиями по лекалу (см. рис. 18.1).

Определяют поверхностную активность ПАВ. Для этого на начальном участке изотермы $\sigma=f(c)$ в пределах понижения σ не более чем на 10—15 ед. по сравнению с σ_0 чистого растворителя проводят параллельно горизонтальной оси прямую, которая пересекает все изотермы. Отрезок ординаты от σ_0 до секущей прямой равен понижению поверхностного натяжения $\Delta\sigma$. Опустив перпендикуляры из точек пересечения прямой с кривыми изотерм, находят концентрации гомологов, при которых достигается одинаковое снижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$. Поверхностную активность G_0 находят для каждого ПАВ по формуле (18.3).

Рассчитывают коэффициент Траубе β по формуле (18.1) для каждой пары ближайших гомологов. Из всех полученных значений β находят его среднее значение. Проверяют выполнимость правила Траубе, которому отвечает равенство

$$G_{n+1}/G_n = G_{n+2}/G_{n+1}. \quad (18.10)$$

В отчете приводят выводы о характере зависимости поверхностной активности ПАВ от длины их углеводородной цепи.

Вопросы для самопроверки

1. В каких случаях величина поверхностной активности зависит: от природы полярной группы молекулы ПАВ; от природы и размеров неполярной (гидрофобной) части молекулы ПАВ?

2. Как поверхностная активность вещества зависит от его молярной массы в пределах гомологического ряда? Дайте формулировку правила Траубе.

3. Вычислите величину поверхностного натяжения водного раствора бутанола концентрации 0,1 моль/л при 20°C, если раствор пропанола такой же концентрации имеет $\sigma = 65,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Коэффициент правила Траубе равен 3.

Ответ: $\sigma_{\text{бутанола}} = 51,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Работа 44. Адсорбция поверхностно-активного вещества на границе раздела жидкость — воздух или жидкость — жидкость

Задачи работы: измерить поверхностное натяжение 5—6 растворов ПАВ; построить изотермы поверхностного натяжения и адсорбции; вычислить константы уравнения Ленгмюра и размеры молекул ПАВ.

Теоретическое пояснение. Растворение поверхностно-активных веществ в воде приводит к накоплению их в поверхностном слое (положительная адсорбция).

Избыток растворенного вещества в поверхностном слое, отнесенный к единице поверхности, называют удельной адсорбцией Γ . Единица ее измерения кмоль/м².

Под предельной адсорбцией $\Gamma_{\text{пр}}$ понимают наибольшее и постоянное значение удельной адсорбции, достигаемое при образовании предельно насыщенного адсорбционного слоя («часток Ленгмюра»).

Простых и общедоступных методов прямого определения избытка растворенного вещества в адсорбционном слое на жидких границах раздела пока не имеется. Однако адсорбция в растворах всегда сопровождается изменением поверхностного натяжения. Поэтому удельную адсорбцию Γ на границах раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость находят по изменению поверхностного натяжения, пользуясь уравнением изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right), \quad (18.11)$$

где c — равновесная концентрация раствора; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); T — абсолютная температура, К; $d\sigma/dc$ — изменение σ с изменением концентрации ПАВ. При расчетах по уравнению Гиббса размерность концентрации раствора не влияет на численный результат, поэтому можно использовать различные выражения концентрации c .

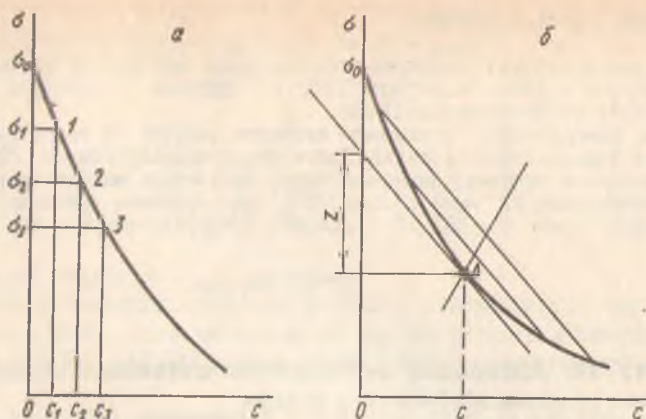


Рис. 18.4. Графические методы определения величины $\frac{d\sigma}{dc}$:
 а — первый способ; б — второй способ

Значения $d\sigma/dc$ и c в уравнении (18.11) находят с помощью изотермы поверхностного натяжения (рис. 18.4); в приближенных расчетах $d\sigma/dc$ заменяют величиной $\Delta\sigma/\Delta c$:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = (\sigma_2 - \sigma_1)/(c_2 - c_1), \quad (18.12)$$

тогда

$$\Gamma = -\frac{c_{\text{ср}}}{RT} \cdot \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(c_2 - c_1)}. \quad (18.13)$$

На основе графиков изотермы поверхностного натяжения и уравнения Гиббса вычисляют удельную адсорбцию Γ двумя способами.

1. Находят значения $\Delta\sigma/\Delta c$ для растворов 4—5 различных концентраций, как показано на рис. 18.4, а. Для этого на начальном, наиболее крутом участке изотермы через равные интервалы концентраций берут ряд значений $c_1, c_2, c_3 \dots$ и находят соответствующие значения $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \dots$. Рассчитывают разности $\Delta\sigma_1 = \sigma_2 - \sigma_1$, $\Delta\sigma_2 = \sigma_3 - \sigma_2 \dots$ и $\Delta c_1 = c_2 - c_1$, $\Delta c_2 = c_3 - c_2 \dots$. Подставляют их в уравнение (18.13) $c_{\text{ср}} = 1/2(c_1 + c_2)$.

Пример. Для растворов масляной кислоты при $c_1 = 0,0103$ кмоль/м³, значение $\sigma_1 = 65,45 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а при $c_2 = 0,0206$ кмоль/м³ $\sigma_2 = 59,78 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Решение:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{(59,78 - 65,45) \cdot 10^{-3}}{0,0206 - 0,0103} = -550 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{кмоль}.$$



Рис. 18.5. Изотерма адсорбции

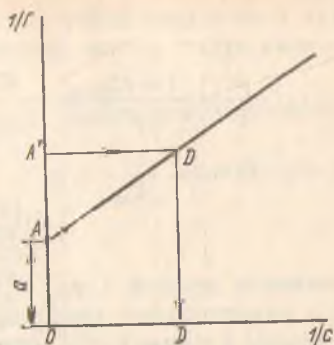


Рис. 18.6. График $\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{c}$

При температуре измерений 290 К и $R=8,314 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К)

$$\Gamma = \frac{0,0154}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 290} (-550 \cdot 10^{-3}) = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

Определив значения Γ для всех взятых участков кривой, строят изотерму адсорбции в координатах $\Gamma-c$, как показано на рис. 18.5.

2. Из 5—6 произвольных точек на начальном участке изотермы поверхностного натяжения проводят касательные и горизонтальные линии до пересечения с осью ординат (см. т. А, рис. 18.4, б). Отрезки оси ординат, ограниченные горизонтальными линиями и касательными и обозначаемые через z , имеют следующее математическое выражение:

$$z = -c \left(\frac{d\sigma}{dc} \right).$$

Величину z измеряют в единицах поверхностного натяжения. При подстановке z в уравнение Гиббса получают

$$\Gamma = \frac{z}{RT}. \quad (18.14)$$

Определив числовые значения отрезков z для каждой из взятых на кривой точек, находят величину Γ для соответствующих этим точкам концентраций. Строят график изотермы адсорбции ПАВ.

Имея кривую изотермы адсорбции, можно найти предельную величину удельной адсорбции $\Gamma_{\text{пр}}$ и константу K уравнения Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{пр}} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (18.15)$$

Постоянная K имеет физический смысл константы равновесия адсорбции.

Для того чтобы найти константы уравнения Ленгмюра, последние преобразуют путем деления единицы на обе его части:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1 + Kc}{\Gamma_{\text{пр}}Kc} = \frac{1}{\Gamma_{\text{пр}}Kc} (1 + Kc) = \frac{1}{\Gamma_{\text{пр}}Kc} + \frac{1}{\Gamma_{\text{пр}}}.$$

Если обозначить $\frac{1}{\Gamma_{\text{пр}}} = a$ и $\frac{1}{\Gamma_{\text{пр}}K} = b$, то получаем

$$\frac{1}{\Gamma} = a + \frac{b}{c} \quad (18.16)$$

— уравнение прямой (рис. 18.6).

При значительном разбросе точек затрудняется выбор правильного наклона прямой. От этого будет зависеть точность определения величин a и b . В таких случаях применяют метод наименьших квадратов (см. гл. 1), который позволяет проверить линейность зависимости $y=f(x)$, где $y=1/\Gamma$, а $x=1/c$. Вычисленные таким путем величины a и b наиболее близки к их истинным значениям.

Предельную адсорбцию находят из равенства

$$\Gamma_{\text{пр}} = 1/a. \quad (18.17)$$

Адсорбционную константу K уравнения Ленгмюра определяют графически следующим образом. На графике $1/\Gamma=f(1/c)$ вверх от точки пересечения прямой с осью ординат откладывают отрезок, равный a (рис. 18.6). Через полученную точку A' проводят горизонтальную линию до пересечения с прямой зависимости $1/\Gamma=f(1/c)$. Из полученной точки D' опускают перпендикуляр на ось абсцисс (точка D). Отрезок OD представляет собой величину, равную K . По величине отрезка OD , выраженной в единицах $1/c$, находят численное значение константы:

$$K = OD. \quad (18.18)$$

Размерность K обратна размерности концентрации. Численно константа K равна величине, обратной концентрации, при которой достигается $1/2$ предельной адсорбции.

Как следствие из теории Ленгмюра принимается, что при достижении предела адсорбции на границе раздела раствор — воздух образуется насыщенный монослой из молекул ПАВ, ориентированных перпендикулярно к поверхности водной фазы и плотно прижатых друг к другу (рис. 18.7). На этом основано вычисление размеров молекул ПАВ.

Зная величину $\Gamma_{\text{пр}}$, находят площадь (m^2) поперечного сечения полярной группы (S_0) и длину (m) δ молекулы ПАВ:

$$S_0 = 1/(\Gamma_{\text{пр}}N_A); \quad (18.19)$$

$$\delta = (\Gamma_{\text{пр}}M)/\rho, \quad (18.20)$$

где N_A — постоянная Авогадро; $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ кмоль $^{-1}$; M — молярная масса ПАВ, кг/кмоль; ρ — плотность ПАВ, кг/м 3 . Значения M и ρ для некоторых веществ приведены в табл. 15 Приложения.

Литература: Учебник, § 19.1, 20.1, 20.2, 20.3.

Оборудование и реактивы: прибор для измерения поверхностного натяжения; мерный цилиндр вместимостью 50—100 мл; 6 колб или химических стаканов вместимостью 150—200 мл; стеклянная палочка; фильтровальная бумага; раствор поверхностно-активного вещества (пропанол, бутанол, пентанол концентраций указанных в работе 43); жидкий углеводород (откан, гептан) для приготовления системы жидкость — жидкость.

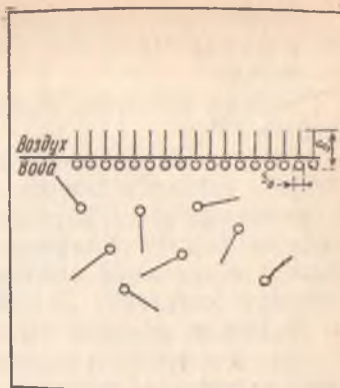


Рис. 18.7. Схема строения адсорбционного слоя ПАВ при $\Gamma = \Gamma_{пр}$

Выполнение работы

Готовят растворы ПАВ и измеряют их поверхностное натяжение, как указано в работе 43.

Обработка экспериментальных данных

Результаты экспериментов и расчетов заносят в таблицы. ПАВ: (название)

Концентрация ПАВ, моль/л	Измерения (угол закручивания или число капель)				Поверхностное натяжение σ , Дж/м 2
	1	2	3	среднее	
Вода					
c_1					
c_2					
...					

Для двух соседних точек

№ точки	c	σ	Δc	$\Delta \sigma$	$c_{ср}$	$\Gamma_{пр} \cdot 10^9$, кмоль/м 2	$1/c$	$1/\Gamma$	$1/\Gamma_{пр}$	$\Gamma \cdot 10^9$, кмоль/м 2	S_0 , м 2	δ , м

Вычисляют поверхностное натяжение для всех растворов ПАВ по формуле (18.6) или (18.8) и (18.9) в зависимости от выбранного метода.

Строят изотермы поверхностного натяжения, как указано в работе 43.

Вычисляют удельную адсорбцию одним из указанных выше способов и строят изотерму адсорбции в координатах $\Gamma - c$. Для 4—5 точек изотермы рассчитывают величины $1/\Gamma$ и $1/c$ и строят линейную форму изотермы адсорбции $1/\Gamma = f(1/c)$. С помощью изотермы определяют величину предельной адсорбции $\Gamma_{\text{пр}}$ и адсорбционную константу Ленгмюра K .

В отчете должны быть приведены названия ПАВ, состав системы, температура опыта, способ измерения поверхностного натяжения, примеры расчетов постоянной прибора, поверхностного натяжения, $\Gamma_{\text{пр}}$, S_0 и δ .

К отчету прилагают графики $\sigma = f(c)$, $\Gamma = f(c)$, $1/\Gamma = f(1/c)$, выполненные на миллиметровой бумаге.

Вопросы для самопроверки

1. Как найти константы уравнения Ленгмюра?

2. Определите величину и знак удельной адсорбции Γ (кмоль/м²) при 20° для раствора с содержанием 100 мг/л октановой кислоты $C_7H_{15}COOH$. Поверхностное натяжение данного раствора $52 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Ответ: 1) $\Gamma = 8,11 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м²; 2) $\Gamma > 0$, адсорбция положительная.

3. Определите величину и знак удельной адсорбции (кмоль/м²) для раствора H_2SO_4 концентрации 20 мас. долей, %, при 20°C, если поверхностное натяжение раствора кислоты $75 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Ответ: 1) $\Gamma = -9,24 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м²; 2) $\Gamma < 0$, адсорбция отрицательная.

Работа 45. Изучение адсорбции ПАВ на угле

Задачи работы: рассчитать удельную адсорбцию ПАВ (CH_3COOH) на угле; построить изотермы адсорбции; графически определить константы уравнения Фрейндлиха и проверить его применимость к адсорбции органических кислот из растворов на угле.

Теоретическое пояснение. При поглощении растворенных веществ твердыми адсорбентами удельная адсорбция не может быть рассчитана по уравнению Гиббса, так как нет приемлемых методов измерения поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело — жидкость. Количество адсорбированного вещества (адсорбата) определяют по изменению его концентрации в растворе. Величина удельной адсорбции A для твердых адсорбентов (количество вещества, моль, адсорбированного 1 кг адсорбента) и равновесная концентрация в растворе при постоянной темпера-

туре связаны эмпирическим уравнением изотермы Фрейндлиха:

$$A \approx \Gamma = \frac{x}{m} = Kc^{1/n}, \quad (18.21)$$

где x — количество адсорбированного вещества, моль; m — масса адсорбента, кг; $K, 1/n$ — константы.

Постоянная K зависит от природы адсорбента и дасорбата и колеблется в широких пределах. Ее физический смысл состоит в том, что она дает величину адсорбции при равновесной концентрации, равной единице. Значение адсорбционного показателя $1/n$ лежит в пределах $0,1 \div 1$ и зависит от температуры и природы адсорбента.

Обе константы легко определяются графически. Для этого логарифмируют уравнение (18.21), преобразуя его в уравнение прямой:

$$\lg \left(\frac{x}{m} \right) = \lg K + \left(\frac{1}{n} \right) \lg c. \quad (18.22)$$

Определив экспериментально ряд значений x/m , строят график в координатах $\lg(x/m) - \lg c$ (рис. 18.8). Отрезок прямой, отсекаемый на оси ординат, представляет собой величину $\lg K$, а тангенс угла наклона прямой — величину $1/n$.

При расчетах по уравнению Фрейндлиха значение и размерность удельной адсорбции зависят от способа выражения равновесной концентрации. Для таких ПАВ, как органические кислоты, концентрацию в растворе обычно выражают в единицах молярности или молярной концентрации эквивалента (моль/л). У одноосновных кислот значения указанных концентраций совпадают, поэтому результат расчета не зависит от подстановки той или другой из этих величин. Для многоосновных кислот при переходе от одного способа выражения концентрации к другому необходимо вводить соответствующий коэффициент.

Для определения количества адсорбированной кислоты x необходимо знать ее содержание в 50 мл раствора до адсорбции (ммоль), которое находят по формуле

$$a = c_0 \cdot 50, \quad (18.23)$$

а также содержание кислоты (ммоль) в 50 мл раствора после адсорбции:

$$b = c_{\text{равн}} \cdot 50. \quad (18.24)$$

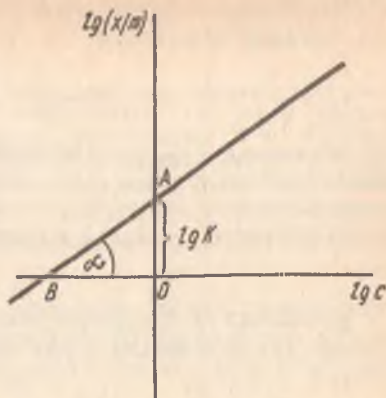


Рис. 18.8. График для определения констант уравнения Фрейндлиха

Равновесные концентрации кислот (ммоль/мл) обычно вычисляют по данным титрования:

$$c_{\text{равн}} = \frac{c_{\text{щелочи}} V_{\text{щелочи}}}{V_{\text{кислоты}}}, \quad (18.25)$$

где $c_{\text{щелочи}}$ и $V_{\text{щелочи}}$ — концентрация и объем щелочи, пошедшие на титрование; $V_{\text{кислоты}}$ — объем раствора кислоты, взятый для титрования.

Количество (ммоль) адсорбированной кислоты

$$x = a - b. \quad (18.26)$$

Разделив x на массу угля m , находят удельную адсорбцию (моль/кг) для каждого раствора кислоты:

$$\Gamma = x/m. \quad (18.27)$$

На основе результатов опыта и расчетов строят график изотермы адсорбции $x/m = f(c_{\text{равн}})$.

Для определения констант уравнения Фрейндлиха K и $1/n$ находят значения логарифмов x/m и $c_{\text{равн}}$ и строят график линейной формы изотермы в координатах $\lg x/m - \lg c_{\text{равн}}$. При проведении адсорбции на твердом адсорбенте определяют начальные и равновесные концентрации адсорбата в растворе. Выбор аналитического метода зависит от природы ПАВ. Для органических кислот, как правило, применяют титрование раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. При наличии таких приборов, как потенциометры, кондуктометры или интерферометры, индикаторное титрование может быть заменено соответствующим физико-химическим методом анализа. Эти методы требуют построения кривых титрования или градуировочного графика по растворам известной концентрации, после чего определяют искомые концентрации путем прямых измерений (методику прямой кондуктометрии см. гл. 9, потенциометрическое титрование — гл. 10). Кондуктометрия и потенциометрия применимы только для анализа ионогенных ПАВ, например кислот, оснований, солей. С помощью жидкостного интерферометра можно определять концентрации растворов ПАВ любой природы (спиртов и т. д.).

При изучении адсорбции уксусной кислоты можно не применять физико-химические методы, так как эта кислота титруется с достаточно большим скачком рН и определение конечной точки титрования не вызывает затруднений.

Для установления области применимости уравнения Фрейндлиха к данному виду адсорбции подставляют найденные константы $1/n$ и $\lg K$ в линейную форму уравнения изотермы (18.22) и вычисляют величину $\lg x/m$ для 5—6 значений равновесных концентраций кислоты. Последние берут из имеющегося графика $x/m = f(c)$ в широком интервале концентраций. Наносят полученные расчетом величины $\lg x/m$ на график $\lg x/m = f(\lg c)$. Для области, где най-

денные точки дают линейную зависимость, уравнение Фрейндлиха применимо.

Литература: Учебник, § 20.1—20.5.

Оборудование и реактивы: аппарат для встряхивания растворов в колбах; весы; 12 плоскодонных колб вместимостью 100 мл с резиновыми пробками; 6 стеклянных воронок; пипетки вместимостью 25 мл и 10 мл; стеклянная палочка; фарфоровая ступка; березовый активированный уголь марки БАУ или таблетки карболена бумажные фильтры раствор уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/л; раствор фенолфталеина; фарфоровая ступка.

Выполнение работы

Из исходного раствора уксусной кислоты готовят последовательным разбавлением вдвое 6 растворов по 50 мл каждого. Объемы растворов и воды отмеряют с помощью пипеток вместимостью 25 мл.

На весах отвешивают 6 навесок активированного угля (по 1—4 г, согласно варианту задания), предварительно растертого в ступке.

В каждую колбу с раствором CH_3COOH вносят навеску угля и закрывают пробкой. Растворы с углем тщательно перемешивают или помещают на качалку для встряхивания примерно на 10 мин. Затем оставляют стоять на 40—60 мин, периодически взбалтывая суспензию угля для ускорения достижения адсорбционного равновесия.

Определяют концентрацию исходного раствора уксусной кислоты ($c_{\text{исх}}$). Для этого в 3 колбы отмеряют пипеткой или бюреткой по 10 мл исходного раствора кислоты и титруют раствором NaOH концентрации 0,1 моль/л в присутствии фенолфталеина. Из трех определений находят средний результат ($V_{\text{средн}}$).

По истечении заданного времени адсорбции суспензию угля отфильтровывают через фильтры, смоченные растворителем, в конические колбы вместимостью 100 мл (или центрифугируют). Первые порции фильтратов (10—15 мл) отбрасывают, так как в них концентрация кислоты может быть понижена за счет адсорбции фильтровальной бумагой. Концентрацию равновесного раствора кислоты ($c_{\text{равн}}$) в фильтратах определяют так же, как и $c_{\text{исх}}$, но для титрования растворов с более низкой концентрацией (начиная с третьей колбы) применяют раствор щелочи меньшей концентрации (0,02 моль/л). Из результатов трех титрований находят средний для каждого раствора.

Обработка результатов эксперимента

Концентрацию кислоты c_0 рассчитывают на основании величины $c_{\text{исх}}$. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицы. Строят график $\lg(x/m)_{\text{эксп}} = f(c_{\text{равн}})$. Определяют значения $\lg K$, $\text{tg } \alpha = 1/n$. При расчете $\text{tg } \alpha$ кюветы треугольника выражают в тех величинах, которые отложены на осях координат, т. е. $\lg x/m$

Адсорбент:

Адсорбат:

№ раствора	До адсорбции				После адсорбции			
	объем исходного раствора кислоты, мл	объем воды, мл	общий объем раствора, мл	концентрация кислоты c_0 , моль/л	объем флягата для титрования, мл	концентрация титрующей щелочи, моль/л	средний объем щелочи, пошедший на титрование, мл	концентрация кислоты $c_{равн}$, моль/л
1								
2								

№ раствора	c_0	$c_{равн}$	$m, г$	σ	b	$x = a - b$	$(x/m)_{эксп}$, моль/кг	$lg(x/m)_{эксп}$	$lg c_{равн}$	$lg(x/m)_{расч}$	$lg c_{расч}$
	1										
2											
3											
...											

Расчеты концентраций (моль/л) проводят по уравнениям (10.23) — (10.26).

и $\lg c_{\text{равн}}$. Строят график $\lg(x/m)_{\text{расч}} = f(c_{\text{равн}})$. Делают вывод о концентрационных пределах применимости уравнения Фрейндлиха к адсорбции уксусной кислоты на угле.

Вопросы для самопроверки

1. Каким способом устанавливают область применимости уравнения Фрейндлиха к данному виду адсорбции?

2. Напишите уравнение адсорбции Фрейндлиха. Определите его константы.

3. По данным титрования 20 мл растворов уксусной кислоты различной концентрации раствором NaOH концентрации 0,1 моль/л до и после адсорбции найдите величину x/m для каждого из растворов. Для проведения адсорбции к 50 мл растворов кислоты добавлено по 2 г активированного угля. Температура опыта 25°C. Объем раствора NaOH в мл, израсходованный на титрование: до адсорбции 2,6; 4,1; 11,2; после адсорбции 0,6; 1,5; 4,4.

Ответ: $x_1/m = 0,250$; $x_2/m = 0,312$; $x_3/m = 0,715$ моль/кг.

ГЛАВА 19

Теплоты смачивания

Работа 46 (УИРС). Измерение теплот смачивания порошка в воде и в неводном растворителе калориметрическим методом

Задачи работы: определить коэффициент гидрофильности; рассчитать удельную поверхность порошка.

Теоретическое пояснение. Для дисперсных тонкоизмельченных систем очень сложно измерить величину краевого угла смачивания, поэтому для характеристики поверхности порошков вычисляют величину β — коэффициент гидрофильности, равный отношению теплоты смачивания порошка водой (полярной жидкостью) к теплоте смачивания углеводородом (неполярной жидкостью). Для процесса, изображенного на рис. 19.1, можно записать:

$$Q_{\text{см}} = \frac{H_2 - H_1}{S} = \frac{\Delta H_{\text{см}}}{S}, \quad (19.1)$$

где $Q_{\text{см}}$ — теплота смачивания; $\Delta H_{\text{см}}$ — изменение энтальпии системы в процессе смачивания; S — площадь поверхности смачиваемого тела.

Теплоту смачивания рассчитывают по формуле

$$Q_{\text{см}} = \frac{\Delta T_{\text{см}} (C_k + m_1 C_1 + m_2 C_2)}{m_1 S_{\text{ух}}}, \quad (19.2)$$

где $Q_{\text{см}}$ — теплота смачивания, Дж/м²; m_1 , m_2 — массы соответ-

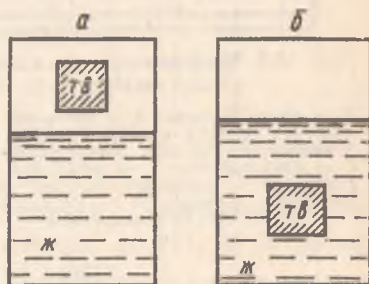


Рис. 19.1. Схема процесса смачивания:

а — частица порошка до смачивания;
б — после смачивания

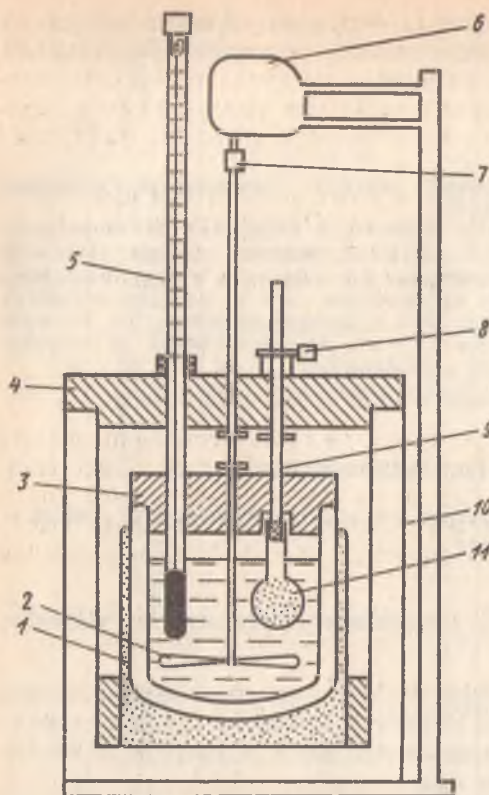


Рис. 19.2. Калориметр для измерения теплоты смачивания:

- 1 — сосуд Дьюара; 2 — мешалка; 3 — пластмассовая крышка сосуда Дьюара; 4 — теплоизолирующая крышка; 5 — термометр Бекмана; 6 — электромотор; 7 — резиновая муфта; 8 — стопор; 9 — держатель ампулы; 10 — сосуд с двойными стенками; 11 — ампула тонкого стекла с веществом

венно исследуемого порошка и смачивающей жидкости, г; $\Delta T_{см}$ — изменение температуры системы в процессе смачивания К; C_1, C_2 — теплоемкости соответственно исследуемого порошка и смачивающей жидкости, Дж/(г·К); $S_{уд}$ — удельная поверхность исследуемого порошка, м²/г; C_k — теплоемкость калориметрической системы, участвующей в теплообмене, Дж/К. Эта величина известна для данного калориметра.

Вычислив по формуле (19.2) теплоту смачивания порошка водой и органическим неполярным растворителем, рассчитывают коэффициент гидрофильности β по формуле

$$\beta = \frac{Q_{см H_2O}}{Q_{см орг. раст}} \quad (19.3)$$

Если теплота смачивания порошка известна из справочных данных, то по формуле (19.2) можно рассчитывать величину удельной поверхности порошка $S_{уд}$.

Литература: Учебник, § 1.1—1.7, 19.2.

Оборудование и реактивы: калориметрическая установка (рис. 19.2); термометр Бекмана; секундомер или таймер; ампулы тонкого стекла; мерный цилиндр; химические стаканы и 2 колбы вместимостью 250 мл; порошки для смачивания: активированный уголь, прокаленный силикагель, сухой крахмал и др.; смачивающие жидкости (температура комнатная): дистиллированная вода, бензол, толуол, *n*-гексан, *n*-гептан.

Выполнение работы (см. работу 1)

Вследствие малой величины тепловых эффектов при смачивании и большой летучести неполярных углеводородов данный калориметр и методика работы с ним имеют ряд особенностей.

В две ампулы из тонкого стекла берут на технических весах с точностью 0,1 г навески исследуемого порошка (5—10 г) согласно варианту задания. В две колбы отмеривают мерным цилиндром объем воды и неполярной жидкости (200—300 см³), колбы закрывают и взвешивают их на технических весах с точностью 0,5 г.

Воду из колбы через воронку заливают в сосуд Дьюара, колбу снова взвешивают на технических весах. Осторожно вставляют в сосуд Дьюара термометр Бекмана, настроенный таким образом, чтобы ртуть при комнатной температуре была в средней части шкалы.

Обработка экспериментальных данных

По данным калориметрических опытов графически определяют $\Delta T_{\text{см}}$ (см. гл. 2) при смачивании порошка соответствующей жидкостью. Массу жидкости находят по разности масс колбы до и после выливания жидкости в сосуд Дьюара. По формуле (19.3) рассчитывают коэффициент гидрофильности порошка, по формуле 19.2 — удельную поверхность порошка.

Отчет должен быть оформлен в соответствии с правилами, указанными в гл. 1, и должен содержать следующие данные:

Масса порошка для смачивания водой	г
Масса порошка для смачивания углеводородом	г
Масса колбы с водой	г
Масса колбы после выливания	г
Масса воды	г
Масса колбы с неполярным растворителем	г
Масса колбы после выливания	г
Масса неполярного растворителя	г

Теплоемкость: порошка . . . Дж/(г·К), жидкости . . Дж/(г·К) $\beta = \dots$,
 $S_{\text{уд}} = \dots \text{ м}^2/\text{г}$.

Величины $\Delta T_{\text{см}}$ определяют по графику, построенному на миллиметровой бумаге. Графики прилагают к отчету. В отчете подробно излагают методику проведения опыта.

Вопросы для самопроверки

1. Как можно рассчитать коэффициент гидрофильности, когда удельная поверхность порошка неизвестна?
2. Укажите признаки лиофильной и лиофобной поверхностей.
3. Что такое краевой угол смачивания?
4. Перечислите факторы, влияющие на смачивание.
5. Рассчитайте коэффициент гидрофильности для порошка по следующим данным: теплота смачивания водой 1,2 кДж/г, теплота смачивания гексаном 0,81 кДж/г.

Ответ: $\beta = 1,5$.

Поверхностно-активные вещества, которые при малых концентрациях (10^{-5} — 10^{-3} моль/л) образуют истинные растворы, а при увеличении концентрации самопроизвольно переходят в коллоидное состояние в результате агрегации молекул в мицеллы, называют мицеллообразующими. Молекулы и ионы самопроизвольно агрегируются таким образом, что их углеводородные радикалы слипаются за счет ван-дер-ваальсовых сил, образуя ядро мицеллы, а полярные группы располагаются с внешней стороны мицеллы и обращаются в водную среду. Раствор приобретает ряд свойств коллоидных систем.

Согласно общепринятым представлениям в водных растворах мицеллярных ПАВ вначале возникают сферические мицеллы (мицеллы Хартли), которые затем переходят в пластинчатые мицеллы (мицеллы Мак-Бэна).

Важной характеристикой ПАВ, образующих мицеллярные растворы ПАВ в водных растворах является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

ККМ — это концентрация ПАВ, при которой в растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяются свойства раствора (поверхностное натяжение, электрическая проводимость, оптические свойства и др.).

Скачкообразное изменение свойств растворов легло в основу методов определения ККМ.

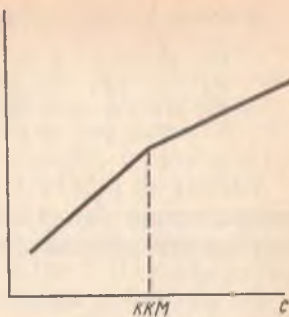
Работа 47. Определение критической концентрации мицеллообразования по изменению электрической проводимости раствора ПАВ

Задачи работы: измерить сопротивление 8—10 растворов ПАВ известной концентрации; построить график $1/R=f(c)$; определить ККМ.

Теоретическое пояснение. Определение ККМ путем измерения электрической проводимости (см. гл. IX) основано на том, что при образовании мицелл замедляется рост удельной проводимости раствора с увеличением его концентрации. Это объясняется малой подвижностью крупных мицелл в электрическом поле и связыванием (удерживанием) некоторой части противоионов, участвующих в переносе тока. В связи с этим на графике $1/R=f(c)$ появляется излом при концентрации, соответствующей началу мицеллообразования (рис. 20.1).

Кондуктометрический метод пригоден для исследования только ионогенных ПАВ.

Проводят измерения сопротивления R 1/R серии растворов известных концентраций. Для каждого раствора вычисляют величину электрической проводимости $1/R$ и строят график в координатах $1/R$ — c . График представляет собой две прямые линии, расположенные под тупым углом друг к другу. Из точки пересечения прямых опускают перпендикуляр на ось концентраций (ось абсцисс) и находят величину ККМ.



Литература: Учебник, § 10.6, 28.2.

Оборудование и реактивы: кондуктометр; кондуктометрическая ячейка с платиновыми электродами вместимостью 100 мл; магнитная мешалка; металлический штатив Бунзена с набором лапок; бюретка вместимостью 50 мл; полумикробюретка вместимостью 5 мл; 8 колб вместимостью 100 мл; раствор исследуемого ПАВ (олеат натрия концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Рис. 20.1. Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) по концентрационной зависимости электрической проводимости

Выполнение работы

Из исходного раствора ПАВ (олеата натрия) известной концентрации готовят 7—8 растворов методом последовательного разбавления вдвое. Интервал концентраций должен быть таким, чтобы ожидаемая ККМ приходилась на его середину.

Измеряют сопротивление растворов, начиная с наиболее разбавленного. Методику измерения сопротивления растворов см. в работе 13.

Обработка результатов эксперимента

Экспериментальные данные заносят в таблицу.

№ п/п	Объем, мл		Концентрация раствора c_x	R , Ом	$1/R$, Ом ⁻¹	ККМ
	исходного раствора $V_{исх}$	воды V_{H_2O}				

На миллиметровой бумаге строят график зависимости $1/R=f(c)$ и по нему находят ККМ.

Вопросы для самопроверки

1. Что называют ККМ, каким методом ее определяют?
2. На чем основано кондуктометрическое определение ККМ?
3. Каковы характерные признаки коллоидных ПАВ?
4. От каких факторов зависят ККМ и свойства коллоидных ПАВ?

Работа 48 (УИРС). Определение критической концентрации мицеллообразования прометазина потенциометрическим методом

В растворах лекарственных веществ, являющихся катионными ПАВ, процесс мицеллообразования сопровождается понижением величины рН. Это позволяет определить ККМ по измерениям рН растворов разной концентрации. По данным таких измерений строят график в координатах рН—lg c%. Зависимость выражается нисходящей кривой, резко изменяющей наклон в области ККМ. Интерполируя обе части кривой, находят точку их пересечения, которую и принимают за величину lg ККМ.

Литература: Учебник, § 11.10; 11.11; 28.2. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии/Под ред. К. Миттела. Мир, 1980. С. 56—62.

Задачи работы: измерить рН 8—9 растворов прометазина известной концентрации; построить график $\text{pH} = f(\lg c)$; определить величину ККМ.

Оборудование и реактивы: рН-метр; два стакана вместимостью 50 мл; 10 колб с пробками на шлифах вместимостью 100 мл; пипетки; полумикробюретка; бюретка для дистиллированной воды; фильтровальная бумага; раствор прометазина концентрации 0,1 мас. долей, %.

Примерное задание

1. Приготовить 8—9 растворов прометазина в интервале концентраций 0,1—0,1 мас. долей, %.
2. Измерить рН растворов, как указано в работе 22.
3. Определить графически lg ККМ.
4. Составить теоретическое пояснение к работе и отчет в соответствии с требованиями (см. гл. 1).

Работа 49. Определение критической концентрации мицеллообразования интерферометрическим методом

Задачи работы: измерить показатель преломления 7—8 растворов исследуемого ПАВ (додецилсульфата или какого-либо мыла) известных концентраций; построить график $n = f(c)$; определить величину ККМ.

Теоретическое пояснение. В основе интерферометрического метода определения ККМ лежит зависимость показателя преломления n раствора от его концентрации (см. гл. 13). При наступлении

мицеллообразования на кривой зависимости $n=f(c)$ появляется излом, который и является признаком ККМ. Изменения показателя преломления при этом невелики, поэтому требуются очень точные измерения. Обычно измеряют не абсолютные значения показателя преломления, а величину Δn — разность показателей преломления эталонного вещества n_0 (например, воды) и исследуемого раствора n .

Для этой цели служит интерферометр, который позволяет измерить малую разность показателей преломления. Точность измерения Δn находится в пределах $4 \cdot 10^{-6} \div 2,5 \cdot 10^{-7}$. Интерферометрический метод пригоден для определения ККМ любых мицеллообразующих ПАВ независимо от их природы.

Литература: Учебник, § 16.1—16.4; 28.2. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ/Под ред. Р. Э. Неймана.— М.: Высшая школа, 1972. С. 130—132.

Оборудование и реактивы: интерферометр ИТР-2; бюретка; полумикробюретка; 8 колб вместимостью 100 мл; раствор исследуемого ПАВ (олеата натрия концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л или додецил сульфата натрия $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Выполнение работы

Из исходного раствора ПАВ готовят 7—8 растворов методом последовательного разбавления в два раза. Проводят измерения и записывают отсчеты по барабану интерферометра для воды (m_0) и всех растворов, начиная с наиболее разбавленного (m). Для каждого раствора вычисляют разность $\Delta m = m - m_0$. Величина Δm пропорциональна разности показателей преломления раствора и чистой воды. Строят график зависимости $\Delta m = f(c)$, на котором по излому находят ККМ. Методика работы на интерферометре ИТР-2 приведена в инструкции к прибору.

В отчете представляют экспериментальные данные в виде таблицы и графика $\Delta m = f(c)$. Указывают найденные значения ККМ.

Работа 50 (УИРС). Определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ титрованием с цветным индикатором

Задачи работы: изучить рекомендуемую литературу; составить теоретическое пояснение к работе; провести титрование раствора ПАВ в присутствии цветного индикатора; вычислить ККМ по данным титрования.

Определение ККМ методом титрования возможно при использовании индикатора, имеющего различную окраску в водной и углеводородной средах. При низких концентрациях ПАВ, когда мицеллы в растворе отсутствуют, краситель-индикатор имеет окраску, характерную для водной среды. При наличии мицелл происходит солюбилизация, т. е. поглощение красителя внутренней угле-

водородной частью мицелл, и он приобретает окраску, соответствующую его растворам в углеводородах. Таким образом, изменение окраски раствора совпадает с достижением ККМ.

Литература: Учебник, § 28.2; Практикум по коллоидной химии латексов и ПАВ / Под ред. Р. Э. Неймана. — М.: Высшая школа, 1972. С. 132.

Оборудование и реактивы: 2 колбы с притертыми пробками вместимостью 50—100 мл; полумикробюретка; 4—6 колб вместимостью 25 мл; пипетка вместимостью 5 мл; раствор исследуемого ПАВ; водные растворы красителя пинацианолхлорида или пинацианолиодида концентраций $2 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Готовят 25—50 мл раствора ПАВ с концентрацией, превышающей ожидаемую величину ККМ в 5—10 раз. Проводят титрование раствора ПАВ в присутствии красителя раствором того же красителя концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л до перехода голубой окраски в фиолетовую.

Вычисляют ККМ по формуле: $\text{ККМ} = 5c_{\text{ПАВ}} / (V + 10)$, где $c_{\text{ПАВ}}$ — исходная концентрация ПАВ, моль/л; V — объем $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора красителя, израсходованного на титрование, мл.

Составляют отчет в соответствии с требованиями (см. гл. 1), в котором представляют экспериментальные данные в виде таблицы, расчетные формулы и результаты вычислений; делают выводы по работе.

Работа 51 (УИРС). Исследование мицеллообразования в гомологических рядах ПАВ

Задачи работы: составить теоретическое пояснение к работе; измерить поверхностное натяжение растворов исследуемых ПАВ; построить графические зависимости; определить $\sigma_{\text{ККМ}}$ и $\lg \text{ККМ}$; рассчитать коэффициент Траубе и поверхностную активность гомологов в точке ККМ.

Связь между поверхностной активностью ПАВ и ККМ выражается уравнением $\lg G' = \text{const} + \lg \text{ККМ}$, которое показывает, что логарифм поверхностной активности гомолога линейно связан с логарифмом его ККМ. Значение G' обычно рассчитывают по формуле $G' = \sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}} / \text{ККМ}$, полученной на основании равенства (18.4). Значение $\sigma_{\text{ККМ}}$ находят по графику $\sigma = f(\lg c)$. Резкий излом кривой соответствует ККМ. Вычислив отношение ККМ двух гомологов, находят коэффициент Траубе для областей концентраций, близких к ККМ:

$$\beta = (\text{ККМ})_n / (\text{ККМ})_{n+1}; 2 \cdot 10^{-2}.$$

Литература: Учебник, § 19.1, 28.2.

Оборудование и реактивы: прибор для определения поверхностного натяжения; 21 колба вместимостью 100 мл; 3 пипетки вместимостью 25 мл; раствор NaOH концентрации 0,001 моль/л; растворы лаурата, миристата, пальмитата натрия концентраций $1 \cdot 10^{-1}$; $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $2 \cdot 10^{-2}$ соответственно,

Готовят 6—7 растворов исследуемых ПАВ разбавлением вдвое. Измеряют поверхностное натяжение каждого раствора, как указано в работе 43.

Строят графики зависимостей $\sigma = f(\lg c)$, $\lg G = f(n)$, $\lg \text{ККМ} = f(n)$ для исследуемых гомологов, определяют $\sigma_{\text{ККМ}}$ и $\lg \text{ККМ}$, рассчитывают коэффициент Траубе и поверхностную активность гомологов в точке ККМ.

Делают выводы о влиянии числа углеродных атомов на поверхностную активность ПАВ.

Оформляют отчет о работе.

Работа 52. Определение солюбилизующей способности ПАВ рефрактометрическим методом

Задачи работы: получить коллоидно растворенные углеводороды в растворах мыл; определить солюбилизующую способность ПАВ.

Теоретическое пояснение. В концентрированных растворах мыл и других коллоидных ПАВ (концентрация выше ККМ) могут растворяться многие углеводороды, нерастворимые в воде. Растворение углеводородов происходит в результате проникновения их молекул внутрь мицелл мыла и взаимодействия с углеводородными цепями ПАВ. Такой процесс называют коллоидным растворением или солюбилизацией. Процесс протекает самопроизвольно и при этом образуются прозрачные, нерасслаивающиеся со временем равновесные растворы.

Солюбилизация имеет важное значение в технологии лекарств, а также в механизмах фармакологического действия. Методы определения солюбилизующей способности ПАВ основаны на том, что при растворении углеводорода изменяются некоторые свойства раствора: показатель преломления, мутность, электрическая проводимость и др. Например, показатель преломления возрастает по мере растворения углеводорода и достигает наибольшего и постоянного значения при образовании насыщенного раствора. Эта зависимость легла в основу рефрактометрического определения точки насыщения растворов ПАВ углеводородом. Ее находят по резкому излому прямой. Этой точке соответствует объем углеводорода, солюбилизированного раствором ПАВ при насыщении.

Более точно объем солюбилизированного углеводорода при насыщении и при любой степени насыщения рассчитывают по формуле

$$V_y = \frac{L_n - L_c}{L_c - L_y} V_n, \quad (20.1)$$

где V_y — объем углеводорода, солюбилизированного в данном объеме раствора ПАВ заданной концентрации; V_n — объем исход-

Индекс «с» относят к раствору после солюбилизации. Величины n_c для точек, лежащих за изгибом кривой, могут различаться из-за ошибок опытов. Для этого участка находят среднее арифметическое n_c , $n_c^{\text{средн}} = \frac{\sum n_i}{n_i}$, которое используют для расчета L_c .

Литература: Учебник, § 16.5, 28.2.

Оборудование и реактивы: рефрактометр типа ИРФ-22; магнитная мешалка; 9 колб с пробками на шлифах вместимостью 100 мл; микробюретка; пипетка вместимостью 10 мл; микропипетка; раствор олеата натрия или пальмитата натрия концентрации 0,1 М; бензол (10 мл).

Выполнение работы

Нумеруют 9 сухих колб с пробками на шлифах. В каждую колбу вносят пипеткой по 10 мл исходного раствора ПАВ. Из полумикробюретки добавляют углеводород (бензол) в объемах, возрастающих от колбы к колбе. Объем бензола, добавленный в последнюю колбу, должен в 1,5—2 раза превышать предполагаемую его коллоидную растворимость. Так, к 10 мл раствора олеата натрия в колбах следует добавить объемы бензола 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,13; 0,16; 0,20; 0,25 мл.

Колбы плотно закрывают пробками, перемешивают содержимое на магнитной мешалке при малой скорости вращения в течение 1—2 мин или вручную медленным вращательным движением, стараясь избежать эмульгирования, и оставляют для достижения равновесной солюбилизации при комнатной температуре на сутки или до следующего занятия. В качестве контроля за установлением равновесия могут служить периодические измерения показателя преломления n раствора в колбе с наибольшим количеством добавленного углеводорода. Постоянная величина n свидетельствует о равновесном состоянии системы.

В отчете представляют выполненный на миллиметровой бумаге график зависимости n от объема добавленного углеводорода V , определяют объем углеводорода, солюбилизированного до состояния насыщения раствора ПАВ. Рассчитывают V_y по формуле (20.1).



Коллоидное состояние вещества Дисперсные системы

ГЛАВА 21

Получение, свойства и коагуляция дисперсных систем

Дисперсная система — это система, состоящая из большого числа очень малых частиц раздробленного вещества или тончайших пор и окружающей их среды. Раздробленное вещество или поры образуют дисперсную фазу, сплошная часть системы — дисперсионную среду.

Отдельные частицы дисперсной фазы имеют размер порядка 10^{-9} — 10^{-7} м (высокодисперсные системы, которыми являются коллоидные растворы) или 10^{-6} — 10^{-5} м (грубодисперсные системы: суспензии, эмульсии, пены).

Изучение дисперсных систем необходимо для развития теоретических основ технологии лекарств, так как многие лекарственные формы относятся к этому классу систем: порошки — сыпучие мелкодисперсные системы; золи: колларгол; суспензии: камфора, ментол, сера; линименты (эмульсии) и т. д.

При получении лекарственных форм используют общие закономерности, свойственные для дисперсных систем.

Работа 53. Получение и свойства зелей

Задачи работы: приготовить 4—5 зелей разными методами; определить знак заряда коллоидных частиц; подтвердить коллоидную природу полученных растворов; написать формулы мицелл.

Теоретическое пояснение. Лиофобные золи можно получить как из неорганических, так и из органических веществ, если эти вещества практически нерастворимы в жидкости, служащей дисперсионной средой.

Частицы дисперсной фазы (мицеллы) имеют сложное строение, которое зависит от условий получения золя. Дисперсные системы получают двумя путями: 1) физической и химической конденсацией ионов или молекул в агрегаты; 2) диспергированием вещества до частиц коллоидных размеров порядка 10^{-7} ÷ 10^{-9} м.

Физическая конденсация может осуществляться при охлаж-

дени паров или путем понижения растворимости веществ при замене растворителя.

Химическая конденсация происходит в результате химических реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимых в дисперсионной среде соединений.

Основными условиями образования золей химической конденсацией являются малые концентрации исходных растворов и избыток одного из реагентов над другим, обеспечивающей формирование двойного ионного слоя (ДИС) на поверхности кристаллических частичек. ДИС наряду со связанной с ним сольватной оболочкой обеспечивает агрегативную устойчивость золя. Знак заряда коллоидной частицы зависит от соотношения реагентов при проведении реакции получения золя.

Из методов диспергирования особое значение имеет пептизация как физико-химический метод образования золей из «свежих» (рыхлых) осадков. Пептизаторы, растворами которых обрабатывают осадки, способствуют образованию двойного слоя ионов на поверхности частиц осадка, сообщая золю агрегативную устойчивость.

Различают пептизацию *адсорбционную*, *диссолюционную* и *промыванием осадка*. При адсорбционной пептизации к осадку добавляют ПАВ или готовый электролит-пептизатор, неиндифферентные ионы которого избирательно адсорбируются на поверхности частиц потенциалообразующего слоя. При диссолюционной пептизации пептизатор образуется в ходе химической реакции между молекулами поверхностных слоев частиц осадка и добавленным реагентом.

Некоторые осадки, полученные коагуляцией электролитами, можно пептизировать, промывая их растворителем. При этом удаляется избыток электролита, восстанавливаются структура ДИС и агрегативная устойчивость золя.

Высокодисперсный коллоидный раствор внешне не отличается от истинного (молекулярного или ионного) раствора соответствующей окраски. Отличие между ними можно установить по оптическим свойствам. Так, например, золи способны рассеивать свет, в результате чего наблюдаются: 1) *конус Тиндаля*, отсутствующий при прохождении светового луча через сосуд с истинным раствором; 2) *опалесценция* — различие окраски коллоидного раствора в проходящем и отраженном свете.

Коллоидную природу полученных золей подтверждают путем наблюдения в сильном световом луче, проходящем через заполненную раствором кювету с плоскопараллельными стенками. В качестве источника света может служить проекционный фонарь или любой источник направленного светового пучка. При пропускании луча через кювету с золем появляется светящаяся полоса — конус Тиндаля, хорошо видимый при наблюдении под углом 90° к направлению светового пучка.

Знак заряда коллоидных частиц золей можно определить методом электрофореза (см. работу 57), а для окрашенных золей — методом капиллярного анализа. В основе такого определения лежит зависимость адсорбируемого золя от знака заряда поверхности адсорбента, например фильтровальной бумаги. При смачивании последней водой под действием сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги. При этом стенки капилляров заряжаются отрицательно, а граничащая с ними вода — положительно. Если вместо воды взять гидрозоль, то его заряженные коллоидные частицы смогут передвигаться вверх по полоске мокрой бумаги только в том случае, когда они заряжены отрицательно (одноименно со стенками капилляров). Положительно заряженные частицы будут притягиваться отрицательным зарядом стенок капилляров и оседать на них.

Литература: Учебник, § 24.1, 25.1, 25.5, 26.1, 26.2.

Оборудование и реактивы: прибор для электрофореза; эмалированная ванночка 40×50 см; установка для наблюдения конуса Тиндаля; фильтровальная бумага; штатив с пробирками; штатив с капельницами для реактивов; колбы вместимостью 100 мл; стаканы химические вместимостью 100 мл; бюретки; набор пипеток; воронки пробирочные; стеклянные палочки; растворы реактивов: (мас. долей): AgNO_3 (1,7%), танин (1%), K_2CO_3 (%), KMnO_4 (5%), концентрированный раствор NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2%), FeCl_3 (насыщенный раствор), FeCl_3 ($1/5$ от насыщенного), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (4%), канфоль в ацетоне (2%); сера в ацетоне; холестерин в этиловом спирте (насыщенный); парафин в этиловом спирте (насыщенный), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (10%), AlCl_3 (20%), CrCl_3 (15%), CH_3COONa (2%), Na_2HPO_4 (10%), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (2%), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2%), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (10%), HCl (0,1 и 0,05 M).

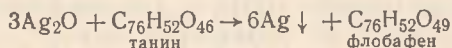
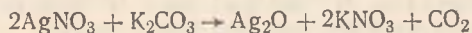
Выполнение работы

Получают 4—5 золей разными методами, согласно заданию, по следующим методикам.

А. Метод химической конденсации

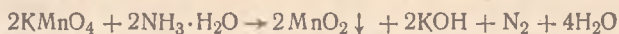
1. Реакции восстановления.

1. Золь металлического серебра. Соль серебра восстанавливают танином в щелочной среде до металла:



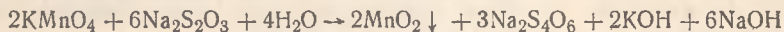
К 20 мл воды добавляют 0,4 мл раствора AgNO_3 концентрации 1,7 мас. долей, %, тщательно перемешивают, добавляют при энергичном взбалтывании 4—5 капель раствора танина концентрации 1 мас. доля, %, затем 1—2 капли раствора K_2CO_3 концентрации 1 мас. доля, %. Образуется золь серебра красно-коричневого цвета. При недостаточном содержании танина цвет золя оранжево-желтый.

2. Золь диоксида марганца. Соль марганца восстанавливают аммиаком:



К 50 мл воды добавляют 1 мл раствора KMnO_4 концентрации 5 мас. долей, %, нагревают до кипения, добавляют 2,5 мл концентрированного раствора аммиака в вытяжном шкафу порциями по 0,5 мл. После прибавления каждой порции аммиака смесь перемешивают и вновь доводят до кипения. Образуется золь красно-коричневого цвета.

3. Золь диоксида марганца. Соль марганца восстанавливают тиосульфатом натрия:



В колбу вместимостью 50 мл помещают 1 мл раствора KMnO_4 концентрации 5 мас. долей, %, и 19 мл воды. В разбавленный раствор добавляют каплями (5—6 капель) при взбалтывании раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ концентрации 2 мас. долей, %. Образуется золь темно-красного цвета.

II. Реакции обмена.

4. Золь гексацианоферрата (II)-железа (III) калия (берлинской лазури):



К 20 мл воды добавляют 2—3 капли насыщенного на холоду раствора FeCl_3 , а затем при взбалтывании — 1 каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрации 4 мас. долей, %. Образуется золь синне-зеленого цвета.

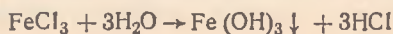
5. Золь гексацианоферрата (II)-железа (III) калия (берлинской лазури). К 20 мл воды добавляют 0,5 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ концентрации 4 мас. долей, %, а затем при взбалтывании — 2 капли раствора FeCl_3 концентрации $\frac{1}{5}$ от насыщенного. Образуется золь синего цвета.

6. Золь иодида серебра. К 50 мл воды добавляют 5 мл раствора AgNO_3 концентрации 1,7 мас. долей, %, а затем по каплям, при взбалтывании, 0,5 мл раствора KI концентрации 1,7 мас. долей, %. Образуется золь голубоватого цвета.

7. Золь иодида серебра. При изменении порядка смешения растворов (см. золь № 6) образуется золь с частицами другого знака заряда. К 50 мл воды добавляют 5 мл раствора KI концентрации 1,7 мас. долей, %, и при взбалтывании 5 капель раствора AgNO_3 концентрации 1,7%. Образуется золь голубоватого цвета.

III. Реакции гидролиза.

8. Золь гидроксида железа:



К 20 мл кипящей воды прибавляют 1—2 капли насыщенного раствора FeCl_3 . Образуется золь вишнево-красного цвета.

Б. Метод физической конденсации (замена растворителя)

9. Золь канифоли в воде. К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании 1—2 капли раствора канифоли в ацетоне концентрации 2 мас. доли, %.

10. Золь серы в воде. К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании несколько капель насыщенного раствора серы в ацетоне.

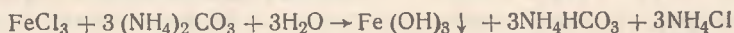
11. Золь холестерина в воде. К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании несколько капель насыщенного (без нагревания) раствора холестерина в этиловом спирте.

12. Золь парафина. К 2 мл воды в пробирке добавляют при взбалтывании несколько капель насыщенного раствора парафина в этиловом спирте до образования бело-голубого золя. От грубодисперсных частиц освобождаются путем пропускания золя через фильтр, смоченный водой.

В. Метод физико-химического диспергирования (пептизация)

1. Адсорбционная пептизация.

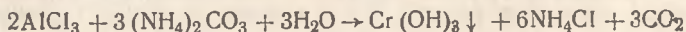
13. Золь гидроксида железа:



К 10 мл воды добавляют 15 капель насыщенного (без нагревания) раствора хлорида железа, вводят каплями при энергичном перемешивании раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрации 10 мас. долей, %, до тех пор, пока выпадающий в осадок гидроксид железа не перестанет растворяться при взбалтывании. Для пептизации прибавляют несколько капель насыщенного раствора FeCl_3 и сильно встряхивают колбу с раствором до полного растворения осадка.

14. Золь гидроксида железа. При изменении порядка смешения растворов (см. золь № 13) образуется золь, имеющий другой заряд. Получите этот золь путем введения в 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрации 10 мас. долей, %, раствора FeCl_3 с концентрацией $\frac{1}{5}$ от насыщенного по каплям при энергичном взбалтывании. Пептизация осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит за счет адсорбции ионов OH^- , которые образуются при гидролизе карбоната аммония.

15. Золь гидроксида алюминия:

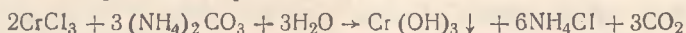


К 20 мл воды добавляют 15 капель раствора AlCl_3 концентрации 20 мас. долей, %, вводят по каплям при энергичном взбалтывании раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрации 10 мас. долей, %, до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия станет раст-

воряться с трудом. Пептизатором служит избыток AlCl_3 , не вступившего в реакцию.

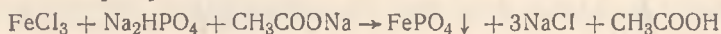
16. Золь гидроксида алюминия. При смешении растворов в обратном порядке (см. золь № 15) образуется золь, имеющий другой заряд. Получают этот золь, разбавляя в 4 раза 5 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрации 10 мас. долей, %, и добавляя к полученному разбавленному раствору при встряхивании 2—3 капли раствора AlCl_3 концентрации 20 мас. долей, %. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ пептизируется образовавшимся при реакции NH_4OH .

17. Золь гидроксида хрома:



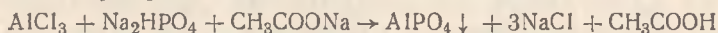
К 20 мл воды добавляют 10—15 капель раствора CrCl_3 концентрации 15 мас. долей, %. К разбавленному раствору прибавляют при встряхивании по каплям раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрации 10 мас. долей, %, до тех пор, пока выпадающий осадок станет растворяться с трудом. Образуется золь зеленоватого цвета. Пептизатором является избыток CrCl_3 .

18. Золь фосфата железа:



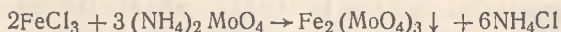
К 10 мл воды добавляют 20 капель насыщенного раствора FeCl_3 и 10 капель раствора CH_3COONa концентрации 2 мас. долей, %. К этому раствору добавляют по каплям при взбалтывании раствор Na_2HPO_4 концентрации 10 мас. долей, %, до появления не растворимых хлопьев фосфата железа. Образуется золь зеленовато-белесого цвета. Осадок пептизируется под действием непрореагировавшего FeCl_3 .

19. Золь фосфата алюминия:



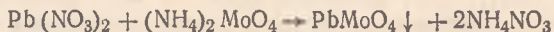
К 10 мл воды прибавляют 20 капель раствора AlCl_3 концентрации 20 мас. долей, % и 10 капель раствора CH_3COONa концентрации 2 мас. доли, %. К полученному раствору прибавляют по каплям при взбалтывании раствор Na_2HPO_4 концентрации 10 мас. долей, %, до тех пор, пока появляющиеся хлопья AlPO_4 станут растворяться с трудом. Пептизатором служит избыток AlCl_3 .

20. Золь молибдата железа:



К 20 мл воды добавляют 20 капель раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ концентрации 2 мас. доли, %, вводят 1—2 капли раствора FeCl_3 концентрации $\frac{1}{5}$ от насыщенного. Выпадающий молибдат железа пептизируется при взбалтывании избытком $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, который имеется в растворе.

21. Золь молибдата свинца:



К 20 мл воды добавляют 20 капель раствора $Pb(NO_3)_2$ концентрации 2 мас. долей, %, вводят по каплям раствор $(NH_4)_2MoO_4$ концентрации 2 мас. доли, %, до тех пор, пока образующийся осадок не перестанет растворяться. Осадок молибдата свинца пептизируется при взбалтывании имеющимся в растворе избытком нитрата свинца. Образуется опалесцирующий золь.

22. Золь берлинской лазури:



К 20 мл воды добавляют 15 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ концентрации 20 мас. долей, %, и 4—5 капель насыщенного раствора $FeCl_3$. Выпавший осадок берлинской лазури переносят на фильтр, промывают водой и заливают раствором щавелевой кислоты концентрации 0,15 моль/л. Осадок пептизируется щавелевой кислотой за счет адсорбции ионов $C_2O_4^{2-}$ и через фильтр проходит синий золь берлинской лазури.

II. Пептизация путем отмывания осадка от электролита.

23. Золь гексационоферрата (II) меди (II). В фарфоровой чашке получают осадок $Cu_2[Fe(CN)_6]$, смешивая 10 капель раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ концентрации 20 мас. долей, %, с 10 каплями раствора $Cu(NO_3)_2$ концентрации 10 мас. долей, %. Осадок переносят на бумажный фильтр и промывают водой. Первые порции фильтрата бесцветны, потом появляется зелено-бурый золь. ДИС формируется из невступившего в реакцию избытка $Cu(NO_3)_2$.

Диссолюционная пептизация (поверхностное растворение коллоидных частиц).

24. Золь гидроксида железа. Получают осадок гидроксида железа действием аммиака на соль железа. Для этого 15 капель насыщенного раствора $FeCl_3$ разбавляют водой до 10 мл, затем добавляют каплями при взбалтывании концентрированный раствор аммиака до полного осаждения ионов Fe^{3+} . Осадок декантируют несколько раз водой до полного удаления запаха аммиака. Затем осадок делят на две равные части, которые переносят в отдельные пробирки:

1) в одну из пробирок с осадком добавляют 10 мл раствора HCl концентрации 0,05 моль/л и взбалтывают; осадок полностью растворяется с образованием хлорида железа (раствор желтого цвета);

2) во вторую пробирку с осадком $Fe(OH)_3$ вносят 10 мл раствора HCl концентрации 0,02 моль/л (2 мл раствора HCl концентрации 0,1 моль/л разбавляют водой до 10 мл).

При встряхивании образуется золь кирпично-красного цвета. В этом случае из-за недостатка HCl для полного растворения осадка кислота реагирует только с молекулами, находящимися

на поверхности зерен осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Продукты реакции (FeCl_3 или FeOCl) диссоциируют и образуют двойной слой ионов.

Сравнивают растворы в обеих пробирках и подтверждают коллоидную природу одного из полученных растворов по наличию конуса Тиндаля, как указано в теоретическом пояснении.

Путем анализа методики получения золя и химизма реакции определяют заряд коллоидных частиц золя. Доказывают правильность определения заряда методом электрофореза. Для этого в V-образную трубку помещают золь и в оба колена трубки вводят электроды. Присоединяют электроды к источнику постоянного тока. Через 5—10 мин ток отключают. У электрода, заряженного одноименно с коллоидными частицами, должна наблюдаться зона просветления.

Для проведения капиллярного анализа наливают по 5—10 мл окрашенных золей (гидроксида железа) в маленькие стаканы и опускают в них вертикально полоски фильтровальной бумаги (10×100 мм). Верхние концы полосок прикрепляют кнопками к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива, или загибая на расстоянии 1 см от верхнего конца, навешивают на натянутую проволоку. Важно не допустить соприкосновения полосок со стенками стаканов. Через 5 мин определяют высоту поднятия воды и окрашенных частиц золя.

Обработка экспериментальных данных

В отчете для всех полученных золей указывают способ получения и химизм процесса, составляют формулу мицеллы, отмечают цвет золя, доказывают его коллоидную природу и заряд частиц.

Вопросы для самопроверки

1. Какими методами можно получить золи?
2. Напишите формулу мицеллы золя берлинской лазури с положительно заряженными коллоидными частицами.
3. Золь бромида серебра получен при смешивании 20 мл раствора нитрата серебра концентрации 0,008 моль/л и 30 мл раствора KBr концентрации 0,006 моль/л. Напишите формулу мицеллы золя.

Работа 54. Получение и свойства эмульсий

Задачи работы: приготовить предельно концентрированную эмульсию типа вода — масло; рассчитать концентрации и кратность эмульсии; развести ее до концентрированной эмульсии; определить тип эмульсии; провести опыт по обращению фаз.

Теоретическое пояснение. Эмульсиями называют дисперсные системы, образованные двумя взаимно нерастворимыми жидко-

стями. Для придания системе агрегативной устойчивости вводят поверхностно-активные вещества, выполняющие роль стабилизаторов эмульсий — *эмульгаторов*. Эффективная стабилизация чрезвычайно важна при получении фармацевтических эмульсий, так как позволяет значительно увеличить сроки их годности и усиливает терапевтическое действие.

Существуют эмульсии *прямые* масло — вода (м/в) и *обратные* вода — масло (в/м).

По концентрации дисперсной фазы эмульсии делят на: а) *разбавленные* — с объемом дисперсной фазы, составляющим сотые доли процента (не выше 0,1%), б) *концентрированные*, у которых объем дисперсной фазы может достигать до 74% всей системы, в) *высококонцентрированные* или *пенообразные*, объем дисперсной фазы которых составляет от 74 до 99 об. доли, %, г) *предельно концентрированные* с максимально возможным при данных условиях содержанием дисперсной фазы.

Эмульсии можно получить методами конденсации или диспергирования. Разновидностями дисперсионного метода являются метод *прерывистого встряхивания* и *механическое диспергирование* с помощью роторно-пульсационных аппаратов, гомогенизаторов и т. п.

В лабораторных условиях эмульсии получают вручную с помощью спиральной мешалки, предложенной Л. Я. Кремневым (рис. 21.1), или с помощью механизмов, например установок с электрическими мешалками вращательного типа (рис. 21.2), измельчителей тканей и др. Эмульгирование ведут путем постепенного добавления жидкости по каплям к небольшому объему раствора эмульгатора. Пределом эмульгирования считается момент, когда добавленная очередная порция жидкости более не диспергируется, а образует прожилки в объеме эмульсии.

Большое практическое значение имеют концентрированные эмульсии, но их получение методами механического диспергирования не всегда приводит к образованию высокодисперсных систем с достаточно удовлетворительно воспроизводимыми свойствами. Концентрированные эмульсии высокой дисперсности могут быть по-



Рис. 21.1. Спиральная мешалка для получения эмульсий по методу Кремнева

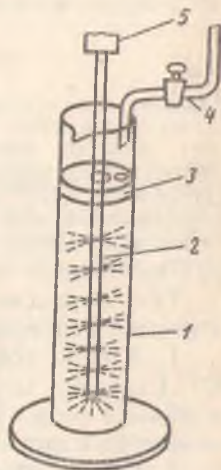


Рис. 21.2. Установки для получения высококонцентрированных эмульсий:

1 — стеклянный цилиндр; 2 — мешалка; 3 — фторопластовое кольцо с дополнительным отверстием; 4 — бюретка для подвода эмульгируемой жидкости; 5 — электромотор

лучены разбавлением высококонцентрированных и предельно концентрированных эмульсий. Разбавление раствором стабилизатора или чистой дисперсионной средой приводит к образованию устойчивых против коалесценции (слияния капель) эмульсий любых более низких концентраций.

Получение прямой или обратной эмульсии зависит главным образом от природы эмульгатора. Водорастворимые (гидрофильные) эмульгаторы (мыла одновалентных металлов) стабилизируют эмульсии типа м/в. Жирорастворимые (гидрофобные) эмульгаторы (мыла двух- и трехзарядных металлов) применяют для эмульсий типа в/м.

Эмульгирующую способность эмульгатора оценивают: а) по предельному объему ($V_{пр}$) эмульгированной дисперсной фазы, приходящейся на 1 мл раствора эмульгаторов, б) по объемной концентрации дисперсной фазы ($c_{д.ф}$) и в) по кратности эмульсии (n):

$$V_{пр} = \frac{V_{д.ф}}{V_в}, \quad (21.1)$$

$$c_{д.ф} = \frac{V_{пр}}{V_{пр} + 1} 100, \quad (21.2)$$

$$n = \frac{V_{д.ф}}{V_{д.с}}, \quad (21.3)$$

где $V_{д.с}$ — объем дисперсионной среды, которую в данном случае представляет раствор эмульгатора. Если дисперсионная среда состоит из раствора эмульгатора и другой жидкости, то при расчетах их объемы складывают.

Тип эмульсии определяют методами разбавления (1), окрашивания непрерывной фазы (2), растекания капли (3).

1. В воду добавляют каплю эмульсии и осторожно встряхивают. Если это эмульсия типа м/в, она равномерно распределяется в объеме воды. Если же эмульсия типа в/м, то ее капля не смешивается с водой.

2. Каплю эмульсии помещают не предметное стекло рядом с несколькими кристаллами водорастворимого красителя (метиленовая синь, метиловый оранжевый) или с каплей его концентрированного раствора. Наклоняя стекло, добиваются соприкосновения красителя и эмульсии. После этого окрашенную эмульсию рассматривают под микроскопом. Если непрерывная фаза окрашена, то это эмульсия м/в. В противном случае опыт повторяют с жирорастворимым красителем (фуксин, судан III), чтобы убедиться, что это эмульсия типа в/м.

3. При нанесении капли эмульсии на парафинированную поверхность капля растекается, если дисперсионной средой является масло, и не растекается, если таковой служит вода.

На практике иногда бывает необходимо выделить из эмульсии ее составные части, т. е. разрушить эмульсию. К разрушению эмульсии могут привести три процесса: *седиментация, коалесценция и инверсия* (обращение фаз).

Седиментация — это всплывание или оседание капель дисперсной фазы (например, отделение сливок от молока). При этом не происходит полного разрушения эмульсии, а образуются две эмульсии, одна из которых богаче дисперсной фазой, чем другая.

Коалесценция — полное разрушение эмульсии, приводящее к выделению в чистом виде обеих жидких фаз.

Инверсия (обращения фаз) — это превращение эмульсии одного типа в другой путем добавления к ней большого количества эмульгатора другого рода при энергичном перемешивании. При этом дисперсная фаза становится дисперсионной средой, а дисперсионная среда — дисперсной фазой. Например, инверсию прямой эмульсии, стабилизированной олеатом натрия (гидрофильным эмульгатором), можно вызвать добавлением олеата кальция (гидрофобного эмульгатора). Такой же эффект наблюдается при введении в эмульсию при энергичном перемешивании раствора хлорида кальция, который, взаимодействуя с олеатом натрия, образует олеат кальция.

Литература: Учебник, § 20.1, 28.1, 28.3 и гл. 30.

Оборудование и реактивы: микроскоп биологический; установка для эмульгирования с электрическим приводом; мешалка спиральная металлическая; два цилиндра вместимостью 100 мл; стеклянные палочки; предметные и покровные стекла; фильтровальная бумага; микропипетки; бюретки для воды и органической жидкости; раствор эмульгатора Т-2 в углеводороде концентрации 10 мас. долей, %; раствор олеата натрия в воде концентрации 10 мас. долей, %; красители судан III и метиленовый синий; раствор NaCl концентрации 5 мас. долей, %; углеводороды жидкие (керосин, октан, гептан, толуол или др.).

Выполнение работы

Получают предельно концентрированную эмульсию типа в/м. Для этого в сухой стеклянный цилиндр вместимостью 100 мл вводят пипеткой 0,5—1,0 мл раствора гидрофобного эмульгатора (например, Т-2) в органической жидкости, которая затем образует дисперсионную среду. В раствор эмульгатора опускают спиральную мешалку (см. рис. 21.1), длина рукоятки которой должна быть больше высоты цилиндра. Эмульгирование начинают с добавления к раствору эмульгатора одной капли диспергируемой жидкости (воды) из бюретки. Смесь тщательно растирают кругообразными движениями мешалки по дну цилиндра до образования густой однородной эмульсии. Таким же способом диспергируют еще несколько капель воды. По мере увеличения объема эмульсии переходят от кругообразного движения мешалки к возвратно-поступательному вдоль оси цилиндра. Необходимо сле-

дить, чтобы спираль не выходила за пределы эмульсии и не размазывала ее по стенкам цилиндра. Каждую последующую каплю воды из бюретки добавляют после того, как предыдущая капля тщательно диспергирована. Воду добавляют до тех пор, пока последняя порция объемом не более 0,5 мл перестает эмульгироваться и отслаивается. Измеряют объем диспергируемой жидкости (воды) во взятом объеме раствора эмульгатора.

Получают предельно концентрированную эмульсию типа м/в с применением электрической мешалки (см. рис. 21.2). В стеклянный цилиндр вместимостью 100 мл вносят микропипеткой 0,5—1,5 мл водного раствора олеата натрия концентрации ~ 5 мас. долей, %. Этот раствор служит дисперсионной средой эмульсии. Опускают мешалку до дна цилиндра и проверяют, может ли она свободно вращаться. Включают мотор и добавляют из бюретки каплями диспергируемую жидкость (керосин, гептан или толуол), образующую дисперсную фазу. Число оборотов мешалки должно соответствовать скорости подачи диспергируемой жидкости, чтобы последняя успевала эмульгироваться. Момент получения предельно концентрированной эмульсии обнаруживают по появлению крупных капель и прожилок жидкости, служащей дисперсионной фазой.

Для доказательства типа полученной эмульсии помещают 3—5 мл эмульсии в стакан и разбавляют вдвое водой. Вторую такую же порцию разбавляют органической жидкостью (маслом). Жидкость для разбавления вводят из бюретки медленно при осторожном перемешивании кругообразными движениями. Если эмульсия относится к типу м/в, она хорошо разбавляется водой. Напротив, эмульсия в/м легко смешивается с органическими жидкостями.

Проводят опыт по обращению фаз эмульсии. В пробирку наливают 2 мл керосина или гептана, окрашенного красителем судан III, добавляют такой же объем воды и пробирку сильно встряхивают. Убеждаются, что эмульсия неустойчива и быстро расслаивается. Добавляют 0,5 мл раствора олеата натрия концентрации 10 мас. долей, %, пробирку встряхивают. Убеждаются, что эмульсия устойчива. Каплю эмульсии помещают на предметное стекло и рассматривают под микроскопом. По окраске фаз определяют тип эмульсии. После этого добавляют 1 мл раствора хлорида кальция концентрации 5 мас. долей, %, и 3 мл углекислого газа, смесь встряхивают. Рассматривают каплю эмульсии под микроскопом, убеждаются, что произошло обращение фаз.

Обработка результатов эксперимента

В отчете указывают метод получения и тип эмульсии, концентрацию дисперсной фазы; рассчитывают предельный объем дисперсной фазы на 1 мл раствора эмульгатора, кратность эмуль-

сии; приводят микроскопическую картину эмульсий, затушевывая области, соответствующие углеводородной фазе; схематически показывают строение слоя эмульгатора на поверхности капель дисперсной фазы, пользуясь общепринятыми символами изображения молекул поверхностно-активных веществ; объясняют механизм обращения фаз.

Вопросы для самопроверки

1. В чем отличие предельно концентрированной эмульсии от высококонцентрированной?
2. Что такое инверсия эмульсий? Объясните механизм этого явления.
3. К какому типу относится эмульсия, если она имеет высокую электрическую проводимость?

Работа 55. Определение порогов коагуляции

Задачи работы: приготовить заданный золь; провести коагуляцию тремя электролитами, содержащими ионы-коагуляторы разной величины заряда; вычислить пороги коагуляции для каждого электролита и их соотношения; проверить выполнение правила Шульце — Гарди.

Теоретическое пояснение. Коллоидные растворы агрегативно неустойчивы вследствие наличия избытка энергии Гиббса на поверхности раздела фаз. К уменьшению удельной поверхностной энергии приводит агрегация (укрупнение) частиц.

Процесс укрупнения коллоидных частиц в результате их слияния под действием межмолекулярных сил притяжения называют коагуляцией.

Процессу коагуляции способствуют: повышение температуры, замораживание, механическое воздействие, пропускание электрического тока, старение золя, добавление электролита. Под действием электролита наиболее легко коагулируют золи, у которых основным фактором устойчивости является двойной электрический слой (ДЭС).

Начальную стадию коагуляции, когда ее скорость увеличивается пропорционально повышению концентрации электролита, называют *медленной коагуляцией*. В дальнейшем процесс агрегации достигает максимальной скорости, не зависящей от концентрации добавленного электролита. Эту стадию называют *быстрой коагуляцией*. Коагуляция сопровождается помутнением золя, затем дисперсная фаза выпадает в осадок (коагулят) или образуется гель.

Минимальную концентрацию электролита, при которой начинается быстрая коагуляция, называют *порогом коагуляции* c_k . Величину, обратную порогу коагуляции, называют *коагулирующей способностью* $\rho = 1/c_k$.

Коагуляцию вызывают те из ионов прибавляемого электролита, у которых знак заряда противоположен заряду коллоидных частиц. В соответствии с правилом Шульце — Гарди порог коагуляции резко снижается с увеличением заряда иона-коагулятора.

Порог коагуляции определяют титрованием золя растворами электролитов до начала быстрой коагуляции или по зависимости оптической плотности золя от концентрации электролита.

Пороги коагуляции вычисляют на основе экспериментальных данных по формуле

$$c_k = \frac{c_0 V_k \cdot 10^3}{(5 + V_k) 10^3} = c_0 V / (5 + V), \quad (21.4)$$

где c_k — порог коагуляции, моль/л; c_0 — концентрации исходного раствора электролита, моль/л; V_k — объем электролита, вызвавшего коагуляцию 5 мл золя, мл.

Литература: Учебник, § 25.1, 25.3, 27.1—27.3, 27.5.

Оборудование и реактивы: штатив на 6 пробирок; 18 пробирок; пробки к пробиркам; 4 бюретки вместимостью 25 мл; пипетка вместимостью 5 мл; настольная лампа; прибор для измерения мутности (фотоэлектроколориметр или нефелометр); 9 колб вместимостью 50 мл; растворы для приготовления золь (мас. доли, %): AgNO_3 (1,7%), ткани (1%), K_2CO_3 (1%), KI (1,7%), FeCl_3 (47%) (насыщ. на холоду), KI (0,17%); растворы электролитов-коагуляторов: NaNO_3 (2 моль/л); $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 моль/л); $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (0,0001 моль/л); KCl (2,5 моль/л); KCl (0,25 моль/л); BaCl_2 (0,001 моль/л); AlCl_3 (0,01 моль/л); K_2SO_4 (0,1 моль/л); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,05 моль/л); $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ (0,01 моль/л); $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,001 моль/л).

Выполнение работы

Готовят золь согласно заданию (например, № 1, 6, 7, 8... — работа 53) в объеме 100 мл, для чего пропорционально увеличивают дозировки всех реактивов, считая, что 20 капель раствора составляют объем 1 мл. Метод определения c_k выбирают на основании варианта задания.

1. Определяют порог коагуляции титрованием золя раствором электролита. В 6 пробирок одинакового диаметра наливают из бюретки по 5 мл приготовленного золя. Пробирки ставят в штатив. Вначале проводят коагуляцию золя электролитом с однозарядным ионом-коагулятором. Для этого берут в руку две пробирки с золем и прибавляют каплями из бюреток в одну — электролит, в другую (контрольную пробирку) — воду. Пробирки встряхивают, каждый раз сравнивая титруемый золь с контрольной пробиркой. Наблюдение проводят путем одновременного просматривания обеих пробирок в проходящем свете настольной лампы или сверху через толщу раствора. Отмечают визуальные признаки коагуляции (помутнение или образование хлопьев) и фиксируют по бюретке отвечающий ей объем электролита. Опыт повторяют еще два раза с оставшимися четырьмя пробирками. Затем ана-

логично проводят коагуляцию электролитами, содержащими двух- и трехзарядные ионы-коагуляторы.

2. Определяют порог коагуляции фотоколориметрически по зависимости оптической плотности от концентрации электролита. В 6 пронумерованных пробирок наливают по 5 мл золя. В пробирку № 6 добавляют 5 мл воды, закрывают пробкой и перемешивают встряхиванием (стандартный раствор). Затем берут второй ряд из пяти пробирок, нумеруют с 1-й по 5-й номер и готовят в них из исходного раствора заданного электролита по 5 мл разведений путем последовательного разбавления вдвое. Для этого предварительно во все пробирки наливают по 5 мл воды. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и из последней отбирают и отбрасывают 5 мл раствора. Таким образом каждой пробирке с золем отвечает пробирка с электролитом под тем же номером. Разбавленный раствор электролита из пробирки № 1 выливают в пробирку № 1 с золем, перемешивают. Записывают время приливания электролита к золю. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора, используя в качестве стандартной жидкости разбавленный водой золь из пробирки № 6, и светофильтр, при котором исследуемый раствор имеет наибольшую оптическую плотность. Методика работы на фотоэлектроколориметре описана в инструкции к прибору.

Аналогично проводят измерения со всеми остальными растворами, строго выдерживая интервал времени (10 мин) между вливанием электролита в золь и определением оптической плотности. Таким путем находят пороги коагуляции для электролитов, содержащих одно-, двух- и трехзарядные ионы-коагуляторы.

Обработка результатов эксперимента

Экспериментальные данные заносят в таблицу.

Электролит (формула)	Концентрация электролита, моль/л	Объем электролита, мл	Порог коагуляции, моль/л

Рассчитывают по уравнению (21.4) порог коагуляции.

№ пробирки	Разбавление электролита	Концентрация электролита, c_0 , моль/л	Концентрация электролита c_{03} в золях	Время		Показания прибора
				приливания	измерения	

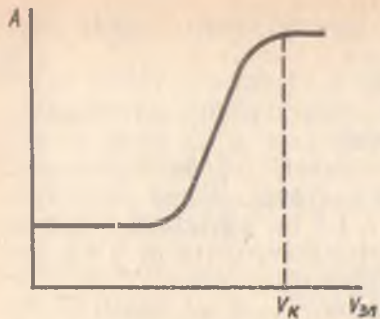


Рис. 21.3. Зависимость оптической плотности A золя от объема добавленного электролита

С целью графического определения порогов коагуляции для каждого раствора-коагулятора строят график зависимости оптической плотности (A) от объема электролита. Находят пороги коагуляции как значения концентраций, при которых оптическая плотность золя достигает максимального значения и не изменяется при дальнейшем добавлении электролита (рис. 21.3).

Проверяют выполнение правила Шульце — Гарди, принимая наименьший порог коагуляции за единицу и выражая отношение значений других порогов к нему как отношение чисел.

В отчете указывают исследуемый золь, приводят расчетные данные и выводы по работе.

В отчете указывают исследуемый золь, приводят расчетные данные и выводы по работе.

Вопросы для самопроверки

1. Что называют порогом коагуляции? Коагулирующей способностью? Как связаны между собой эти величины?

2. Как формулируется правило Шульце — Гарди?

3. У какого электролита более высокая коагулирующая способность, если быстрая коагуляция золя $Fe(OH)_3$ наступает при добавлении к 10 мл золя одного из следующих растворов: KCl — 9,6 мл концентрации 2,5 моль/л; K_2CrO_4 — 0,5 мл концентрации 0,01 моль/л?

Ответ: у K_2CrO_4 .

Работа 56. Коллоидная защита

Задачи работы: приготовить заданный золь; сравнить защитное действие различных высокомолекулярных веществ на устойчивость золь.

Теоретическое пояснение. Добавление к гидрофобным зольам растворов высокомолекулярных веществ (ВМВ) может привести к повышению или понижению порогов коагуляции золя.

Явление повышения порогов коагуляции (увеличение устойчивости золя) при добавлении ВМВ называют коллоидной защитой.

Явление понижения порогов коагуляции называют сенсibiliзацией.

Коллоидная защита чрезвычайно важна для фармации. Чем выше дисперсность и устойчивость лекарства, тем больше его терапевтический эффект. Например, суспензии сульфата бария стабилизируют полисахаридами, колларгол стабилизируют белком и т. д. Защитное действие зависит от лиофильности высокомолекулярного вещества и средства его к дисперсной фазе. Важную роль играет также энтропийный фактор.

Причиной защитного действия ВМВ является их адсорбция на поверхности коллоидных частиц, приводящая к созданию гидрофильной оболочки. В итоге гидрофобный золь приобретает свойства и устойчивость гидрофильного вещества.

Количественно стабилизирующее действие различных ВМВ выражают в виде *защитного числа*, найденного по отношению к данному золю.

Под защитным числом понимают наименьшую массу (мг) сухого ВМВ, достаточную для защиты 10 мл (m_{10}) данного золя от коагуляции при добавлении к нему 1 мл раствора хлорида натрия концентрации 10 мас. долей, %.

Литература: Учебник, § 25.1, 25.3, 27.1—27.5; гл. 30.

Оборудование и реактивы: штатив с пробирками; колбы вместимостью 150—200 мл; мерные колбы вместимостью 100 мл; цилиндры вместимостью 100 мл; бюретки вместимостью 25 мл; пипетки вместимостью 1 мл; растворы коагуляторов: NaCl (10 мас. долей, %); Na₂SO₄ (0,001 моль/л); Al₂(SO₄)₃ (0,2 моль/л); K₂CrO₄ (0,05 моль/л); растворы для приготовления золь (мас. доли, %): FeCl₃ (47%, насыщенный); AgNO₃ (1,7%), танин (1%, свежеприготовленный); K₂CO₃ (1%); K₄[Fe(CN)₆] (20%); KI (0,17%); KI (1,7%); защитные вещества в порошкообразном состоянии или в виде свежеприготовленных растворов концентрации 0,5 мас. долей, %: желатина, крахмал, ПВС (поливиниловый спирт), неионогенные ПАВ (препараты ОС-20, ОП-10); весы.

Выполнение работы

Готовят золь по заданию (например, № 1, 6, 7, 8, 22, работа 53).

Готовят растворы защитных веществ (желатины, поливинилового спирта) по 100 мл концентрации 0,5 мас. долей, %. Для этого навески ВМВ (0,5 г) взвешивают на весах и вносят в колбы с 80 мл воды комнатной температуры. Дают порошкам набухать в течение 20—30 мин. При этом происходит также растворение и извлечение примесей. Для удаления последних раствор над набухшим веществом сливают в мерный цилиндр и заменяют таким же объемом чистой воды. Колбы со смесями нагревают на водяной бане при 50°C до полного растворения ВМВ. Растворы охлаждают, количественно переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл и доводят объем до метки водой. Раствор крахмала готовят так же, но в отличие от описанной методики смесь набухшего крахмала с водой энергично размешивают и доводят до клейстеризации на кипящей водяной бане.

Изучают влияние концентрации защитного вещества на величину порога коагуляции. Берут 5 пронумерованных пробирок. В четыре из них (№ 2—5) наливают по 1 мл воды. В пробирки № 1—2 помещают по 1 мл раствора ВМВ. Смесь воды и ВМВ в пробирке 2 тщательно перемешивают и 1 мл переносят в пробирку 3. После перемешивания раствора 1 мл из пробирки 3 пе-

реносят в пробирку 4, откуда 1 мл смеси после перемешивания удаляют. Таким образом, во всех пробирках оказывается по 1 мл жидкости, причем в первых четырех концентрация ВМВ последовательно уменьшается. В пробирке 5 ВМВ отсутствует. Затем во все пять пробирок наливают по 5 мл золя и встряхивают, после чего приступают к определению порогов коагуляции (см. работу 55), начиная с незащищенного золя в пробирке 5.

Определяют защитные числа. Берут 10 пронумерованных пробирок, в 9 из них (№ 2—10) наливают по 1 мл воды и устанавливают их в штатив. В пробирки 1—2 вносят по 1 мл исходного раствора ВМВ. Смесь в пробирке 2 перемешивают и 1 мл переносят в пробирку 3 (и т. д. до пробирки 9). Из пробирки 9 после перемешивания 1 мл отбрасывают. Затем во все десять пробирок наливают по 5 мл золя и встряхивают в течение 5 мин. После этого в первые девять пробирок вносят раствор электролита-коагулятора в объеме, соответствующем коагуляции; в пробирку 10 наливают такой же объем воды (контроль). Записывают время приливания раствора электролита. Через 5 мин отмечают, в каких пробирках изменился цвет золя или появилось помутнение.

Обработка экспериментальных данных

Рассчитывают по уравнению (21.4) пороги коагуляции. Строят на миллиметровой бумаге графическую зависимость порога коагуляции от концентрации ВМВ. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует порогу коагуляции незащищенного золя. Если защитное действие ВМВ не проявляется, кривая будет параллельной оси абсцисс. С началом проявления коллоидной защиты на графике появится восходящий участок, так как пороги коагуляции будут повышаться. Точка пересечения горизонтального и восходящего участков соответствует защитному числу данного ВМВ, которое находят, опустив перпендикуляр на ось концентраций. По графикам $s_k = f(c_{\text{ВМВ}})$ для разных ВМВ делают вывод об эффективности защитного действия.

Экспериментальные и опытные данные заносят в таблицу.

№ пробирки	Защитное вещество			Объем золя, мл	Объем, мл		Порог коагуляции	Наличие или отсутствие коагуляции (+ или —)
	название	объем, мл	масса, мг		воды	электролита		

Защитное число для 10 мл золя (m_{10}) определяют как удвоенное среднее арифметическое между массой ВМВ (например, 0,62 мг),

которая проявляет коллоидную защиту, и ближайшей к ней наименьшей массой ВМВ (например, 0,31 мг), не проявляющей защитного действия:

$$m_{10} = 2 \left(\frac{0,62 + 0,31}{2} \right) = 0,93 \text{ мг.}$$

Отсюда для защиты 1 л золя

$$m_{1000} = m_{10} \cdot 100 = 0,93 \cdot 100 = 93 \text{ мг/л.}$$

В отчете кроме экспериментальных данных и выводов приводят формулы мицелл золя и названия ВМВ.

Вопросы для самопроверки

1. Какова роль защитных веществ? Что называется коллоидной защитой?
2. Каков физический смысл «защитного» числа?
3. В чем состоит значение защитного действия ВМВ для фармации?

Работа 57. Измерение электрокинетического потенциала методом электрофореза

Задачи работы: приготовить золь; провести электрофорез; вычислить ζ -потенциал; построить график зависимости ζ -потенциала от концентрации электролита.

Теоретическое пояснение. Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к одному из электродов называют *электрофорезом*.

Причиной электрофореза, как и других электрокинетических явлений, служит наличие двойного ионного слоя (ДИС) на поверхности раздела фаз. При положительно заряженной дисперсной фазе коллоидные частицы вместе с адсорбированными на них положительными потенциалопределяющими ионами движутся к катоду, отрицательно заряженные противоионы диффузного слоя — к аноду. В случае отрицательного заряда частиц движение происходит в обратных направлениях. Дисперсная фаза смещается относительно дисперсионной среды по поверхности скольжения. Поэтому, измерив скорость электрофореза, находят потенциал коллоидной частицы, т. е. электрокинетический или ζ - (дзета) потенциал. Величина ζ -потенциала характеризует агрегативную устойчивость золя и зависит от толщины диффузного слоя, концентрации и заряда противоионов. Скорость электрофореза определяют методом подвижной границы — наблюдают за передвижением границы между окрашенным коллоидным раствором и бесцветной контактной жидкостью. Наилучшей контактной жидкостью является ультрафильтрат самого золя. Для приближенных измерений используют воду. Сущность метода состоит в определении времени, за которое граница окрашенного золя переместит-

ся на заданное расстояние. Величину ξ -потенциала (V) вычисляют по формуле

$$\zeta = \frac{K\pi\eta U_{\text{эф}}}{\varepsilon}, \quad (21.5)$$

где K — коэффициент, учитывающий форму частиц: для цилиндрических частиц $K=4$; для сферических $K=6$; η — вязкость дисперсионной среды, Па·с; ε — диэлектрическая проницаемость, Ф/м; $U_{\text{эф}}$ — электрофоретическая подвижность частиц, т. е. путь, который проходят частицы в 1 с при градиенте потенциала 1 В/м, м²/(с·В). Величина $U_{\text{эф}}$ является характеристикой коллоидной системы и не зависит от напряженности приложенного электрического поля:

$$U_{\text{эф}} = \frac{S}{\tau H}, \quad (21.6)$$

где S — путь, пройденный частицей за время τ , м; τ — время, с; H — градиент потенциала (напряженность внешнего электрического поля):

$$H = \frac{V}{l}, \quad (21.7)$$

где V — напряжение, В; l — расстояние между электродами, м.

Например, если $V=100$ В, $l=20$ см, $S=1,5$ см, $\tau=15$ мин, $\varepsilon=81$ (в системе СИ $\varepsilon=81 \cdot 1/9 \cdot 10^{-9}$ Ф/м); $\eta=0,001$ Па·с, то $H=100/0,2=500$ В/м; $U_{\text{эф}}=0,15/(500 \cdot 900)=3,33 \cdot 10^{-8}$ м²/(с·В);

$$\zeta = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 0,001 \cdot 3,43 \cdot 10^{-8} \cdot 9 \cdot 10^9}{81 \cdot 1} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{В}.$$

Для измерений по методу подвижной границы применяют различные приборы, в частности прибор Чайковского — Малаховой (рис. 21.4). Он представляет собой градуированную U-образную трубку 1, в средней части которой впаяна снабженная краном 2 узкая трубка 3 с воронкой 4 для заполнения прибора землем. Нижний штуцер с краном 6 служит для слива жидкости из прибора. Средняя трубка снабжена оттянутым концом, который на 1—2 мм не доходит до нижнего крана. Все три трубки расположены в одной плоскости, поэтому прибор удобен для монтажа на щите. Наличие сливного штуцера исключает необходимость снятия прибора со щита в процессе работы. Подводящие ток медные электроды помещают в отдельные сосуды с раствором CuSO_4 . Колена U-образной трубки соединяют с электродами при помощи солевых мостиков 5, заполненных агар-агаром, содержащим KCl .

Литература: Учебник, § 25.1—25.5.

Оборудование и реактивы: прибор для электрофореза или стенд из двух-трех приборов; источник постоянного тока; вольтметр; миллиамперметр; агар-агаровые мостики; колбы вместимостью 250 мл; пипетки; бюретки;

растворы для приготовления золей: FeCl_3 — $\frac{1}{5}$ от насыщенного, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — 4 мас. доли, %, FeCl_3 — насыщенный на холоду; для электродных сосудов раствор CuSO_4 — 10 мас. долей, %; раствор электролита KCl — 0,1 моль/л.

Выполнение работы

Готовят золь по заданию (например, № 4, 5, 8, работа 53) в объеме 100 мл. Соответственно увеличению объема золя по сравнению с прописями работы 53 увеличивают дозировки всех реактивов.

Проводят электрофорез. Нумеруют 4 колбы и отмеряют в них по 50 мл золя. В 3 колбы (№ 2—4) добавляют непосредственно перед измерениями 1, 2, 5 мл раствора KCl . В качестве контактной жидкости берут воду, к 50 мл которой добавляют те же объемы раствора KCl . Колба 1 с золем является контрольной. Для нее контактной жидкостью служит вода без добавления электролита.

При закрытых кранах наливают в узкую трубку прибора немного золя из колбы 1. Слегка открыв верхний кран, заполняют золем носик трубки. Если золь попал в нижнюю часть U-образной трубки, его выливают через нижний кран. Краны закрывают и заполняют узкую трубку и воронку золем, а U-образную трубку — водой (наполовину). Ополаскивают солевые мостики водой, соединяют с их помощью электродные сосуды, заполненные раствором CuSO_4 с коленами U-образной трубки. Слегка открывают верхний кран и медленно вводят в U-образную трубку коллоидный раствор в таком объеме, чтобы концы мостиков погрузились в поднимающуюся жидкость на 5—10 мм. При медленном заполнении U-образной трубки образуется резкая граница между золем и водой (желательно, чтобы она находилась в средней части трубки). Верхний кран закрывают. Включают постоянный ток. Создают напряжение 100 В. В течение 40—50 мин через каждые 10 мин отмечают положение границ золя в левом и правом ко-

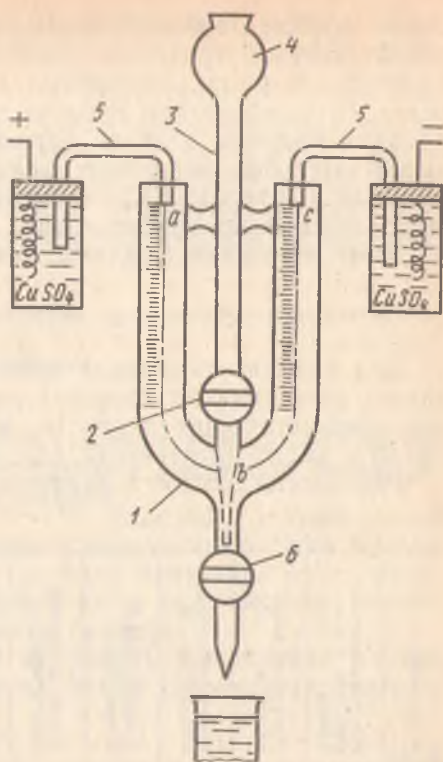


Рис. 21.4. Прибор Чайковского — Малаховой для электрофореза по методу подвижной границы

ленах трубки. По осевой линии трубки abc (рис. 21.4) с помощью узкой полоски бумаги и линейки измеряют расстояние между концами мостиков, опущенных в контактную жидкость. Если в одном из колен трубки граница золя размыта, следует наблюдать за перемещением золя по другому колену. По окончании опыта выключают ток, вынимают солевые мостики из прибора и помещают их в раствор KCl , выливают через нижний кран содержимое и промывают прибор водой.

Опыт повторяют с золями во всех колбах.

Обработка результатов эксперимента

Для каждого интервала времени τ и расстояния, пройденного золем, рассчитывают скорость движения $U = S/\tau$. Находят среднее арифметическое скорости, вычисляют по формулам (21.7), (21.6) и (21.5) величины H , $U_{эф}$, ζ .

Результаты опытов и расчетов заносят в таблицу.

Начало опыта ... ч ... мин; золь ...

№ раствора (золя)	Концентрация электролита в золе, моль/л	Показания вольтметра, В	Расстояние между электродами, м	Градиент потенциала, В/м	Время от начала опыта, мин	Положение границы золя в коленах прибора		Среднее по двум коленам перемещение границы, м	Средняя скорость $U = \frac{S}{t}$	Электрофоретическая подвижность	φ , В
						левом	правом				

Строят на миллиметровой бумаге зависимость ζ -потенциала от концентрации электролита. По направлению движения золя делают вывод о знаке заряда частиц, по графику $\zeta - C_{эл}$ судят о влиянии концентрации электролита на величину ζ -потенциала.

В отчете приводят формулу мицеллы золя и схему установки для электрофореза.

Вопросы для самопроверки

1. Как влияет увеличение концентрации электролита в коллоидном растворе на величину ζ -потенциала?
2. К какому электроду будут перемещаться частицы золя AgI , полученного при избытке нитрата серебра?
3. Найти электрофоретическую подвижность частиц золя $Fe(OH)_3$, если приложено напряжение 150 В, расстояние между электродами 15 см, граница золя переместилась за 10 мин на 7,5 мм.

Ответ: $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$,

Дисперсность коллоидных систем характеризуют размером частиц дисперсной фазы. Так как размеры частиц неодинаковы, то для полного представления о дисперсности необходимо иметь кривую распределения дисперсной фазы по размерам частиц, которую строят по данным дисперсионного анализа. Последний осуществляют седиментационным методом или методом микроскопирования.

Работа 58. Седиментационный анализ суспензий

Задачи работы: изучить скорость осаждения частиц полидисперсной суспензии методом непрерывного гидростатического взвешивания осадка; построить кривую распределения частиц по радиусам.

Теоретическое пояснение. Сущность седиментационного метода анализа суспензий заключается в изучении изменения массы осадка, который накапливается на чашке весов при оседании частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести.

Скорость оседания v зависит от различия плотности частиц дисперсной фазы ρ и дисперсионной среды ρ_0 , вязкости среды η и радиуса частиц r :

$$r = k \sqrt{v}; \quad (22.1)$$

$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}; \quad (22.2)$$

$$v = \frac{h}{t}, \quad (22.3)$$

g — ускорение силы тяжести, равное $9,81 \text{ м/с}^2$; h — расстояние, которое частица проходит за время t .

На рис. 22.1 показана зависимость массы осадка m от времени оседания t для различных систем. Для монодисперсной системы (рис. 22.1, а) масса осадка прямо пропорциональна времени оседания. В точке А оседание всех частиц закончилось, далее масса осадка не изменяется. Время t_1 , соответствующее точке А, есть время прохождения частицами пути h от поверхности суспензии до чашечки (рис. 22.2). По величинам h и t_1 рассчитывают v по равенству (22.3), а затем r_1 (22.1).

Пусть дисперсная система состоит из двух монодисперсных систем. Процесс осаждения каждой фракции представлен прямыми OA и OB (рис. 21.1, б). Суммарная кривая осаждения получается графическим сложением ординат прямых OA и OB . Сум-

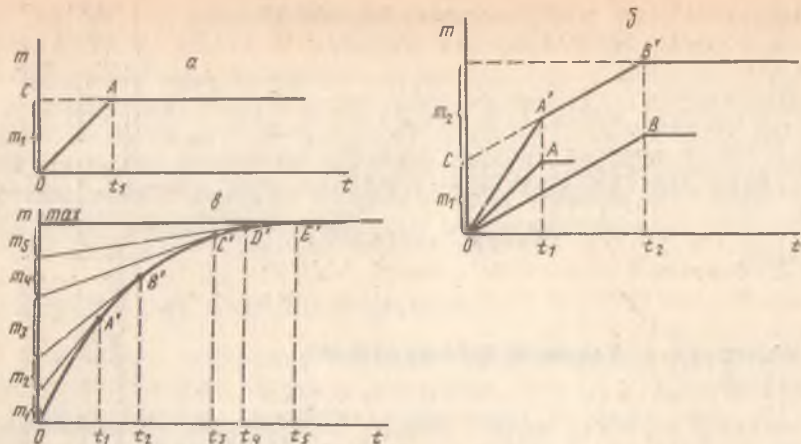


Рис. 22.1. Зависимость массы осадка суспензий от времени для монодисперсной (а), бидисперсной (б) и полидисперсной (в) систем

марная кривая имеет изломы в точках A' и B' . Абсцисса точки A' соответствует времени оседания более крупных частиц (t_1), а время t_2 соответствует оседанию более мелких частиц. Отрезок OC , отсекаемый на оси ординат продолжением прямой $A'B'$, соответствует массе более крупной фракции m_1 ; отрезок m_2 соответствует массе мелкой фракции.

График седиментации полидисперсной системы (рис. 21.1, в) представляет собой плавную кривую с бесконечно большим числом изломов. Для количественного анализа полидисперсной системы ось абсцисс графика седиментации разбивают на участки, соответствующие времени осаждения различных фракций. Чем большее число фракций будет выбрано для исследования, тем точнее будет полученная кривая распределения полидисперсной системы. Из точек кривой A' , B' , C' , D' и E' , соответствующих моментам полного осаждения фракций, проводят касательные к кривой до их пересечения с осью ординат (рис. 22.1, в). Полученные отрезки ординат показывают массы выбранных фракций. Например, фракция, радиус частиц которой может быть рассчитан по времени ее полного осаждения t_1 , имеет массу m_1 и т. д. Определив массы отдельных фракций, а также массу осадка на чашке после полного осаждения суспензии $m_{\text{макс}}$, рассчитывают процентное содержание отдельных фракций:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\text{макс}}} \cdot 100, \quad (22.4)$$

где Q — содержание фракции, %; m_i — масса фракции, мг;

$m_{\text{макс}}$ — общая масса осадка на чашке после полного осаждения частиц суспензии, мг.

Величину Q_i удобнее рассчитывать, если вместо значений масс m_i и $m_{\text{макс}}$ в формулу (22.4) подставить пропорциональные им длины отрезков ординаты в миллиметрах.

При построении кривой седиментации полидисперсной системы рекомендуется масштаб: ось ординат — в 1 см 10 мг; ось абсцисс — в 1 см 60 с.

Литература: Учебник, § 23.4, 28.3.

Оборудование и реактивы: торсионные весы типа WT; чашка для сбора и взвешивания осадка, прикрепленная к длинному стеклянному капилляру; стакан для суспензии с диаметром, в 2—3 раза большим диаметра чашки; мешалка; секундомер; термометр; суспензия CaCO_3 в воде концентрации 10 мас. долей, %, из которой отмучиванием удалены частицы наиболее мелких фракций, чтобы упростить определение $m_{\text{макс}}$; линейка с миллиметровыми делениями.

Выполнение работы

Устанавливают торсионные весы, как указано в работе 61.

Определяют массу пустой чашки. Для этого в стакан для суспензии наливают воду, погружают чашку, снизу пропускают через отверстие капилляр и подвешивают его на крючок коромысла весов. Открывают арретир, определяют массу чашки в дисперсионной среде, измеряют с точностью ± 1 мм глубину погружения чашки, закрывают арретир, снимают чашку с коромысла весов (рис. 22.2).

Изучают изменение массы осадка во времени. Исследуемую суспензию помещают в стакан, перемешивают мешалкой 4, быстро опускают чашку, подвешивают ее к коромыслу весов, открывают арретир, включают секундомер. Через 15 с делают отсчеты массы чашки с осадком. Опыт считают законченным, если масса не изменяется в течение 5 мин.

Измеряют температуру суспензии.

Обработка результатов эксперимента

Строят зависимость массы чашки с осадком от времени (см. рис. 22.1, в). По уравнениям (21.1)—(22.3) находят r частиц для каждой фракции, по уравнению (22.4)—процентное содержание фракции

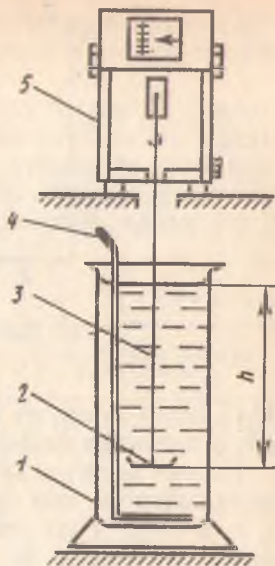


Рис. 22.2. Установка для седиментационного анализа суспензий:

- 1 — емкость, заполненная суспензией; 2 — чашка для накопления осадков; 3 — тонкий стеклянный капилляр; 4 — мешалка; 5 — торсионные весы

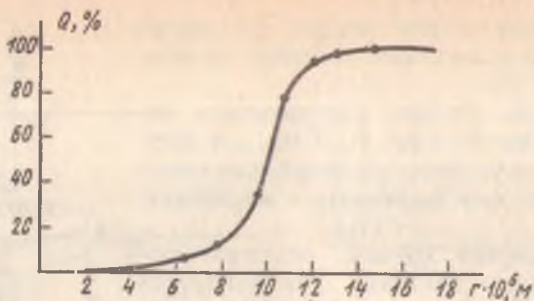


Рис. 22.3. Интегральная кривая распределения частиц по радиусам

(Q_i); число точек, из которых нужно проводить касательные к кривой, и интервал между точками задаются вариантом.

Строят интегральную кривую распределения частиц (рис. 22.3), откладывая на оси ординат Q_i всех фракций с размером частиц r_1, r_2 и т. д., а по оси абсцисс — значения соответствующих радиусов r_1, r_2 и т. д. до $r_{\text{макс}}$. Например, если $r_1 = 6,2 \cdot 10^{-6}$ м, а $Q_1 = 7\%$, то по оси ординат откладывают 7%, по оси абсцисс — $6,2 \cdot 10^{-6}$ м. Если $r_2 = 7,8 \cdot 10^{-6}$ м, а $Q_2 = 5\%$, то по оси ординат откладывают $7 + 5 = 12\%$, а по оси абсцисс — $7,8 \cdot 10^{-6}$ м и т. д.

На основании интегральной кривой строят дифференциальную кривую распределения частиц по размерам, для чего вычисляют величины приращения процентного содержания частиц ΔQ через равные интервалы радиусов (через $2 \cdot 10^{-6}$ м). Далее вычисляют величины $\Delta Q/\Delta r$ и откладывают их в зависимости от радиуса частиц (рис. 22.4) в виде прямоугольников. Основание прямоугольника равно Δr , а его высота равна $\Delta Q/\Delta r$. Плавной кривой соединяют середины прямоугольника, получая кривую распределения

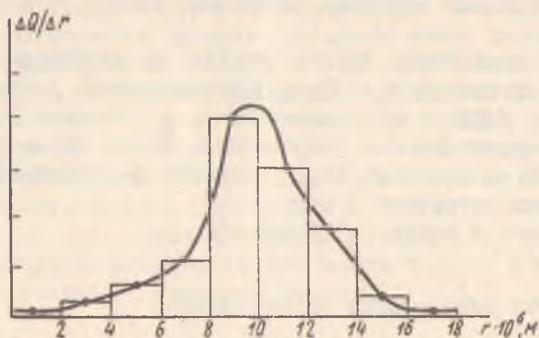


Рис. 22.4. Дифференциальная кривая распределения частиц по радиусам

частиц по размерам. Максимум на кривой распределения соответствует диаметру частиц, процентное содержание которых в данной системе является наибольшим.

В отчете должна быть указана температура опыта (К); плотность дисперсной среды (кг/м^3); вязкость дисперсионной среды ($\text{Па}\cdot\text{с}$); плотность дисперсной фазы (кг/м^3); ускорение свободного падения (м/с^2); расстояние от поверхности суспензии до дна чашки (м); масса пустой чашки в дисперсионной среде (мг); результаты опытов и расчетов в виде таблиц.

Таблица 1

Время отсчета (от начала опыта), с	Масса чашки с осевшими частицами, мг	Масса частиц, осевших на чашке, мг

Таблица 2

Время оседания, с	Радиус частиц, $\text{м}\cdot 10^6$	Интервал радиусов частиц фракций, $\text{м}\cdot 10^6$	Длина ординаты между касательными, мм	Содержание фракции в системе, %

Таблица 3

Радиус частицы, $\text{м}\cdot 10^6$	Суммарное процентное содержание фракции, %	Приращение содержания фракции	$\Delta Q/\Delta r$

Вопросы для самопроверки

1. Что называют суспензией? Что такое седиментационный анализ?
2. Что такое дисперсность, как она определяется?
3. Что такое полидисперсная и монодисперсная суспензия?
4. Начертите кривую распределения частиц суспензий по радиусам для полидисперсной суспензии.

Работа 59. Дисперсионный анализ эмульсий методом микроскопирования

Задачи работы: определить средний размер капель эмульсии и ее дисперсность.

Теоретическое введение. Реальные эмульсии представляют собой полидисперсные системы, содержащие капли размерами от 0,1 до 100 мкм и более. Такие капли видны в микроскоп. Для оценки степени дисперсности эмульсий используют величину среднего диаметра капель. Но две эмульсии с одним и тем же средним размером капель могут проявлять различные свойства, если распределение капель по размерам у них неодинаково. Поэтому одной из наиболее важных характеристик эмульсии является кривая распределения капель по размерам, которую получают по данным дисперсионного анализа. При построении кривой по оси абсцисс откладывают размер капель, по оси ординат — долю капель определенного размера (%). Все капли эмульсии разбивают на ряд фракций с узкими пределами размеров. На кривой распределения каждой фракции отвечает прямоугольник, который показывает содержание капель в пределах данных размеров. Сумма площадей всех прямоугольников равна 100%. Средние точки верхних сторон прямоугольников соединяют плавной кривой (см. рис. 22.4). Чем уже и выше максимум кривой, тем более монодисперсна эмульсия. С течением времени происходит старение эмульсии, и характер кривой распределения меняется: максимум сглаживается и смещается в сторону больших размеров.

Площадь поверхности S_i (м^2) и объем V_i (м^3) данной капли в пределах каждой фракции вычисляют по формулам:

$$S_i = \pi d^2; \quad V_i = \frac{\pi d^3}{6}, \quad (22.5)$$

где d — диаметр капель данной фракции.

Зная число капель n_i , находят площадь поверхности $S_{\text{фр}}$, объем $V_{\text{фр}}$ для каждой фракции как произведения: $S_{\text{фр}} = n_i S_i$ и $V_{\text{фр}} = n_i V_i$. Затем вычисляют суммарные значения площади межфазной поверхности и объем всех измеренных капель:

$$S_n = \sum n_i S_i; \quad V_n = \sum n_i V_i. \quad (22.6)$$

Определяют среднее арифметическое значение площади поверхности и объема:

$$\bar{S} = \frac{\sum n_i S_i}{n}; \quad \bar{V} = \frac{\sum n_i V_i}{n}, \quad (22.7)$$

где n — общее число измеренных капель.

Объем $V_{\text{эм}}$ масляной фазы, пошедший на приготовление эмульсии, известен. Отсюда общее число капель во всей эмульсии

равно:

$$n_{\text{эм}} = \frac{V_{\text{эм}}}{V} \quad (22.8)$$

и общая поверхность раздела для всей эмульсии

$$S_{\text{эм}} = n_{\text{эм}} \bar{S}. \quad (22.9)$$

Литература: Учебник, § 24.4, 28.3.

Оборудование и реактивы: микроскоп; объектив-микрометр; окуляр-микрометр; пипетка вместимостью 1 мл; цилиндр вместимостью 100 мл; мешалка Кремнева для приготовления эмульсии; бюретка вместимостью 25 мл; стакан вместимостью 50 мл; стеклянная трубка-отборник диаметром 5 мм; раствор олеата натрия концентрации 10 мас. долей, %; раствор желатины концентрации 5 мас. долей, %.

Выполнение работы

Готовят эмульсию м/в одним из способов, указанных в работе 54.

Подготавливают эмульсию к анализу. Для этого 3—5 мл расплавленного на водяной бане раствора желатины концентрации 5 мас. долей, %, помещают в стакан. Туда же вносят пипеткой или трубкой-отборником (если эмульсия высококонцентрированная) 0,5—1 мл эмульсии и осторожно перемешивают для ее равномерного распределения. Раствор желатины служит для придания каплям эмульсии неподвижности и предупреждения их коалесценции, а также для разведения эмульсии до требуемой концентрации. Разведение эмульсии должно быть таким, чтобы одновременно в пределах сетки были видимы не более 10—12 капель, иначе подсчет затрудняется. Одну каплю пробы наносят на предметное стекло, накрывают покровным стеклом и через несколько минут после застывания желатины начинают анализ.

Дисперсионный анализ проводят под микроскопом, увеличение которого подбирают таким образом, чтобы все капли были хорошо видны. В окуляр микроскопа вставляют микрометрическую сетку, предметное стекло с препаратом помещают под объектив микроскопа и измеряют в малых целых делениях сетки диаметр всех находящихся в поле зрения капель. Закончив подсчет, произвольно меняют поле зрения. Измеряют диаметр более 50 капель и группируют их по фракциям определенного размера.

Обработка экспериментальных данных

Строят дифференциальную кривую распределения. Для каждого увеличения находят размер малого деления сетки окуляра-микрометра с помощью линейки объектива-микрометра и составляют таблицу для перевода диаметра капель из малых делений

окуляра-микрометра в микрометры. После расчета размеров капель в микрометрах (d) и процентного содержания каждой фракции относительно общего числа капель $(n_i/n)100$ строят на миллиметровой бумаге дифференциальную кривую распределения. На оси ординат откладывают величину $(n_i/n)100$, на оси абсцисс — диаметр капель данной фракции d_i . Через полученные точки проводят плавную кривую, продолжив ее до точек абсциссы, отвечающих минимальному и максимальному диаметру капель. По формулам (22.8)—(22.11) рассчитывают площадь межфазной поверхности и объем всех измеренных капель, средние арифметические значения площади поверхности и объема, а также общую поверхность раздела фаз для всей эмульсии.

В отчете указывают концентрацию эмульсии (%); название эмульгатора; тип эмульсии; объем эмульгатора (мл); объем эмульгированной жидкости (мл); данные вносят в таблицы.

Таблица 1

№ фракции	Размер капли, число делений	Число капель	$\frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100$	Диаметр капли, м	Площадь поверхности капли, м ²	Объем капли, м ³	Для каждой фракции	
							площадь поверхности капли, м ²	объем капель, м ³

Таблица 2

Для измеренных капель				Для объема эмульсии	
площадь межфазной поверхности, м ²	объем измеренных капель, м ³	средняя площадь капли, м ²	средний объем капли, м ³	общее число капель	площадь межфазной поверхности, м ²

ГЛАВА 23

Высокомолекулярные вещества и их растворы

Рост молярной массы вещества приводит к появлению качественно новых свойств как у самих макромолекул, так и у материалов, состоящих из них. Образцы высокомолекулярного веще-

ства (ВМВ) способны к высокоэластической деформации. Растворы ВМВ обладают сходством с лиофобными коллоидами, для них характерны низкие значения осмотического давления и скорости диффузии, слабый эффект Тиндаля. В отличие от лиофобных коллоидов растворы ВМВ образуются самопроизвольно после предварительного набухания, имеют повышенную вязкость. Степень набухания ВМВ и вязкость растворов зависят от состояния макромолекул и их молекулярной массы.

Работа 60. Определение молекулярной массы ВМВ по вязкости их растворов

Задачи работы: измерить относительную вязкость растворов ВМВ разных концентраций; графически определить характеристическую вязкость; рассчитать молекулярную массу ВМВ.

Теоретическое пояснение. Свойства отдельных макромолекул изучают в предельно разбавленных растворах, для которых взаимодействием между макромолекулами можно пренебречь.

Для растворенной макромолекулы характерно состояние непрерывного хаотического движения. Молекула участвует в поступательном и вращательном

броуновском движении, ее звенья непрерывно смещаются и вращаются одно относительно другого. Цепь макромолекулы представляет собой непрерывно деформирующийся хаотический «клубок» (рис. 23.1). К размерам и формам макромолекул очень чувствительны гидродинамические

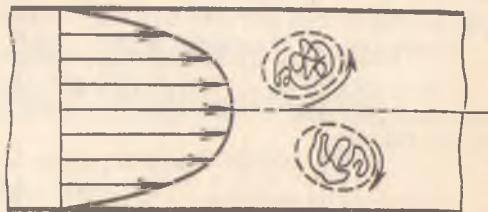


Рис. 23.1. Схема течения раствора ВМВ через капилляр:

пунктиром обозначен объем, занимаемый растворенной макромолекулой

характеристики раствора, в частности вязкость. На рис. 23.1 изображены отдельные макромолекулы в потоке жидкости, ламинарно текущей в капилляре. Слои жидкости движутся с разной скоростью — у стенок капилляра скорость равна нулю, в центре капилляра скорость максимальна. На участок частицы или макромолекулы, расположенной ближе к центру, воздействует более быстрый поток жидкости, приводящий частицу во вращательное движение. В результате частица движется не только поступательно, но и вращается, замедляя скорость самого потока, или как бы повышая вязкость системы. Измеряя вязкость раствора при различных концентрациях ВМВ с помощью вискозиметра, находят характеристическую вязкость:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_l - \eta_0}{\eta_0 c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c} \right), \quad (23.1)$$

где η_i и η_0 — соответственно вязкость раствора концентрации c , г/100 мл раствора, и вязкость чистого растворителя, Па·с:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_i}{\eta_0}; \quad \eta_{\text{отн}} = \frac{t_i d_1}{t_0 d_0}, \quad (23.2)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость раствора; t_i и t_0 — соответственно время истечения раствора и растворителя через капилляр вискозиметра, с; ρ_i и ρ_0 — плотности раствора и чистого растворителя, г/мл.

$[\eta]$ показывает увеличение энергии, необходимой для преодоления сил трения, отнесенное к единице концентрации. $[\eta]$ пропорциональна объему частицы, отнесенному к массе частицы.

Величина $[\eta]$ зависит от энергии взаимодействия макромолекул ВМВ и молекул растворителя, которая определяется природой веществ и размером макромолекул. Размер макромолекулы пропорционален ее молярной массе, которая связана с величиной $[\eta]$ соотношением

$$[\eta] = KM_a^a, \quad (23.3)$$

где K и a — постоянные, зависящие от вида ВМВ и растворителя, приведены в справочниках; M_a — молекулярная масса ВМВ.

Литература: Учебник; § 29.7, 29.8.

Оборудование и реактивы: термостат; вискозиметр Оствальда; пипетка вместимостью 10 мл; растворы ВМВ известных концентраций и плотности; секундомер.

Выполнение работы

Укрепляют строго вертикально чистый, промытый дистиллированной водой вискозиметр в термостате, где поддерживается постоянная температура с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$. С помощью пипетки вносят в вискозиметр 10 мл дистиллированной воды и выдерживают в термостате в течение 10 мин. Измеряют время истечения раствора не менее трех раз (см. работу 62). Разница в отсчетах не должна превышать 0,5 с. По трем результатам отсчетов рассчитывают среднее значение времени истечения чистого растворителя.

Вискозиметр вынимают из термостата, выливают из него растворитель, споласкивают наиболее разбавленным раствором ВМВ. Измеряют время истечения первого и следующих растворов ВМВ аналогично измерению для чистого растворителя.

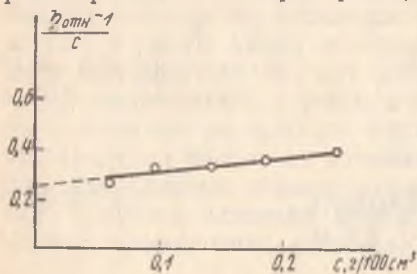


Рис. 23.2. Графическое определение характеристической вязкости раствора ВМВ

Обработка экспериментальных данных

Относительную вязкость раствора ВМВ определяют по формуле (23.2). Характеристическую вязкость определяют графически (рис. 23.2), откладывая на оси ординат $\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c}$, а на оси абсцисс — концентрации ВМВ. Экстраполируют полученную прямую на $c=0$. Полученное значение $[\eta]$ используют для расчета молекулярной массы ВМВ по формуле (23.3).

Результаты измерений заносят в таблицу.

с, г/100 мл раствора	t, с	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{отн}}^{-1}$	$\eta_{\text{отн}}^{-1}$

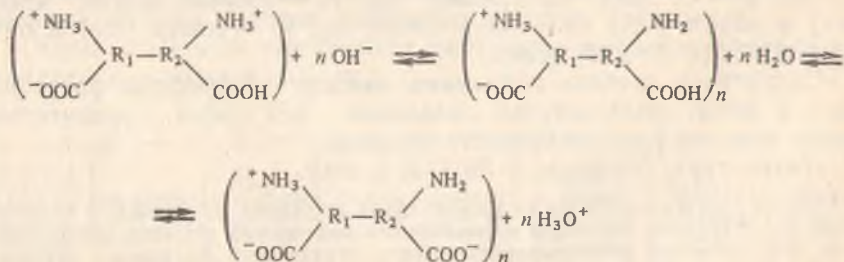
Вопросы для самопроверки

1. В чем сходство и различие растворов ВМВ и лиофобных золей?
2. От чего зависит вязкость растворов ВМВ?
3. Как определить характеристическую вязкость раствора ВМВ?

Работа 61. Определение изоэлектрической точки ВМВ по данным набухания или вискозиметрии

Задачи работы: определить значения изоэлектрической точки желатины по данным набухания или по вязкости растворов.

Теоретическое пояснение. Белки построены из аминокислот, которые содержат как кислотную — COOH , так и основную группы — NH_2 , и поэтому обладают амфотерными свойствами. В водных растворах возможны равновесия:



Макромолекулы белка могут иметь заряд в зависимости от рН. Если изменять рН среды, то можно найти такие условия, при

которых общий или суммарный заряд макромолекулы белка в растворе равен нулю. Такое состояние белка называют изоэлектрическим, а соответствующее значение рН — изоэлектрической точкой (ИЭТ).

Значение рН в ИЭТ для конкретного белка определяется соотношением основных и кислотных групп в молекуле; для белков различного вида это соотношение не одинаково.

В ИЭТ свойства белков характеризуются минимальной набухаемостью и растворимостью, а также минимальной вязкостью образующихся растворов. Это связано с изменением энергетического состояния и эффективного размера макромолекулы белка. В ИЭТ разноименно заряженные звенья макромолекулы притягиваются друг к другу и сжимают ее. Вне изоэлектрического состояния в макромолекуле появляется больше одноименных зарядов, взаимное отталкивание которых распрямляет макромолекулу. Эффективный размер растворенной макромолекулы возрастает, повышая вязкость раствора.

Набухание — явление проникновения малых молекул растворителя в образец ВМВ, сопровождающееся увеличением объема и массы образца. Скорость диффузии молекул растворителя во много раз больше скорости диффузии макромолекул, поэтому растворитель быстрее проникает в образец ВМВ, заполняет пустоты между цепями макромолекул, ослабляя их взаимодействие и постепенно отделяя одну от другой. ВМВ набухают в растворителях с подобным строением: полярные набухают в полярных растворителях, неполярные — в неполярных растворителях. Например, желатина хорошо набухает в воде, но совершенно не набухает в бензоле.

Степень набухания называют отношением приращения массы или объема набухшего образца ВМВ к массе или объему первоначального образца:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}; \quad \alpha' = \frac{V_2 - V_1}{V_1}, \quad (23.4)$$

где α , α' — степень набухания; m_2 , V_2 — соответственно масса (мг) и объем (мл) набухшего ВМВ; m_1 , V_1 — масса (мг) и объем (мл) ВМВ до набухания.

Скорость и степень набухания зависят от природы растворителя и ВМВ, температуры, давления, рН среды, присутствия ионов, степени раздробленности образца.

Литература: Учебник, § 29.3, 29.4, 29.7.

Оборудование и реактивы: сухая желатина; проволока; 5 коротких пробирок; буферные растворы с различными значениями рН; торзионные весы типа WT; рН-метр; фильтровальная бумага; стакан для определения рН растворов; стандартный буферный раствор длястройки рН-метра; вискозиметр Оствальда; термостат; секундомер; раствор желатинны концентрации 0,5 мас. долей, %; буферные растворы с известными значениями рН; 5 стаканов вместимостью 50 мл; пипетка; стеклянная палочка.

Выполнение работы

Определяют изоэлектрическую точку желатины по набуханию. Для этого настраивают торсионные весы (рис. 23.3): при закрытых дверцах разблокируют их, поставив красную точку ручки блокиратора 3 в положение «0»; ручкой 2 шкалы прибора устанавливают подвижную стрелку прибора точно над красной чертой; ручкой 1 устанавливают неподвижную стрелку на нулевое положение шкалы.

Взвешивают на торсионных весах пять отрезков проволоки длиной 7—8 см; затем прикрепляют к ним кусочки сухой желатины и снова взвешивают; по разности масс определяют массу сухой желатины.

Взвешивание производят следующим образом: блокируют весы, ставя красную точку ручки 3 блокиратора в положение «2»; открыв дверцу, укрепляют предмет взвешивания на крючке коромысла весов; закрывают дверцу и снова разблокируют весы; левой рукой вращают ручку 2 до тех пор, пока подвижная стрелка не достигнет красной черты равновесия; массу взвешиваемого предмета отсчитывают на шкале по делению, на которое указывает неподвижная стрелка; после отсчета результата весы устанавливают в исходное положение.

Помещают в пять коротких пробирок по одному кусочку желатины, подвешивая его на проволочке и закрепляя за края пробирки; заполняют пробирки буферными растворами с различными значениями рН (кусочки желатины должны быть полностью погружены в раствор). Измеряют рН буферных растворов на рН-метре, как указано в работе 22.

Через определенное время (1÷1,5 ч) вынимают из пробирок проволочки с набухшей желатиной и помещают их на фильтровальную бумагу, которая впитывает излишек раствора.

Через 2—3 мин взвешивают набухшую желатину; результаты измерений заносят в таблицу.

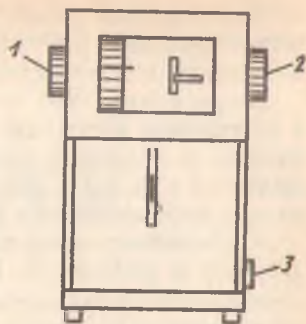


Рис. 23.3. Схема торсионных весов:

1 — головка барабана шкалы; 2 — регулировочная головка неподвижной стрелки; 3 — ручка блокиратора

№ буферного раствора (в порядке возрастания рН)	рН буферного раствора	Масса сухой желатины с проволокой, г	Масса проволоки, г	Масса сухой желатины, г	Масса набухшей желатины с проволокой, г	Масса набухшей желатины, г	Степень набухания α

По формуле (23.4) рассчитывают степень набухания при разных значениях рН; строят график зависимости степени набухания желатины от рН среды; определяют по графику ИЭТ.

Определяют ИЭТ желатины по вязкости растворов. Для этого в 5 стаканов вносят по 2 мл раствора желатины и добавляют указанные в варианте задания объемы буферных растворов в пределах 15÷25 мл с различными известными значениями рН. Тщательно перемешивают растворы стеклянной палочкой.

Определяют относительную вязкость растворов желатины, как указано в работе 62. Результаты измерений заносят в таблицу.

№ буферного раствора	рН	Время истечения, с		Относительная вязкость
		измерения	среднее	

Относительную вязкость рассчитывают по формуле (23.2). Различием в плотностях воды и растворителя можно пренебречь.

Строят график зависимости относительной вязкости растворов от рН, находят значение ИЭТ.

Отчет оформляют в соответствии с требованиями, изложенными в гл. 1.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое ИЭТ, от чего она зависит?
2. Как определить степень набухания образца ВМВ?
3. Как влияет рН раствора на свойства белковых систем?

ГЛАВА 24

Методы изучения реологических свойств коллоидных систем

Реология изучает деформации жидкостей и твердых тел, развивающиеся во времени при действии различных нагрузок. Течение — один из видов деформации, увеличивающейся при действии даже очень малой нагрузки и характеризующейся вязкостью.

Реологические свойства зелей и разбавленных растворов ВМВ изучают методом капиллярной вискозиметрии. Свойства гелей, студней, концентрированных растворов ВМВ, т. е. объектов, не способных течь через капилляр, изучают методом тангенциального смещения пластинки.

Реологическое исследование лекарственных форм позволяет установить наличие структурирования, изучить влияние на этот

процесс различных факторов (концентрации, температуры, времени и условий хранения), выбрать оптимальный состав основы, обеспечить необходимую вязкость, упругость и эластичность мазей, суппозиторияв, паст и линиментов.

Работа 62. Определение наименьшей пластической вязкости и предельного напряжения сдвига по Бингаму структурированного раствора ВМВ методом капиллярной вискозиметрии

Задачи работы: определить гидростатическое давление в вискозиметре, измерить время истечения воды и раствора желатины при различных давлениях; построить графики; рассчитать постоянную вискозиметра и наименьшую пластическую вязкость.

Теоретическое пояснение. Способность противодействовать силе, вызывающей течение, количественно характеризуется вязкостью, которая измеряется с помощью вискозиметра (рис. 24.1). Экспериментально измеряют время протекания через капилляр b объема жидкости, заключенной между рисками 3 .

При ламинарном режиме течения вязкость не зависит от давления и геометрических размеров капилляра, а определяется природой жидкости (силы межмолекулярного взаимодействия), природой и концентрацией других компонентов системы и температурой.

Вязкость измеряют в Па·с ($\text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^{-2}$).

Если исследуемая система подчиняется при ламинарном режиме течения уравнению Ньютона для вязкости и уравнению Пуазейля

$$v = \frac{\pi r^4}{8\eta l} p,$$

ее называют нормально вязкой или ньютоновской. Уравнение Пуазейля можно представить в виде

$$\frac{l}{t} = \frac{K}{\eta} p, \quad (24.1)$$

где η — вязкость; t — время протекания жидкости между рисками вискозиметра; v — объемная скорость течения; p — давление, равное сумме гидростатического и внешнего давления, $p = p_{\text{г}} + p_{\text{вн}}$; $K = \frac{\pi r^4}{8Vl}$ — постоянная капилляра; r — радиус капилляра; l — его длина; V — объем жидкости между рисками вискозиметра.

Для нормально вязких жидкостей зависимость $l/t = f(p)$ линейна и исходит из нуля (рис. 24.2, кривая 1). По наклону этой зависимости и вязкости стандартной жидкости $\eta_{\text{ст}}$ (вода, глице-

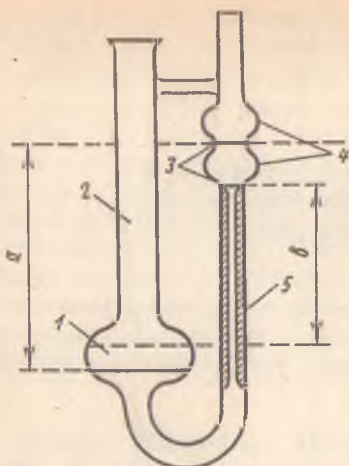


Рис. 24.1. Капиллярный вискозиметр Оствальда:

1 — расширение; 2 — широкое колено; 3 — риски; 4 — шарики; 5 — капилляр; a и b — разность уровней жидкости в начале и конце протекания через капилляр

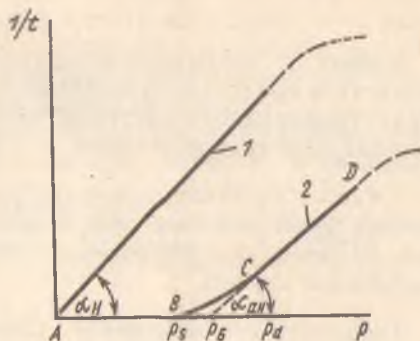


Рис. 24.2. Реологические кривые нормально вязкой (1) и аномально вязкой (2) жидкости

рин) находят постоянную вискозиметра:

$$K = \eta_{ст} \operatorname{tg} \alpha_n \quad (24.2)$$

($\eta_{H_2O} = 1,002 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 293 К и $8,902 \cdot 10^{-4}$ Па·с при 298 К). Некоторые коллоидные системы (золи и суспензии с асимметричными частицами, эмульсии и др.) и растворы ВМВ не подчиняются уравнениям Ньютона и Пуазейля. Их называют аномально вязкими или неньютоновскими (рис. 24.2, кривая 2). На участке AB течение отсутствует вследствие упругого сопротивления образовавшейся в растворах ВМВ структуры и система ведет себя как твердое тело. Когда давление станет больше p_s , структура разрушается и система начинает течь на участке BC . Разрушение структуры прогрессирует, эффективная вязкость падает с ростом давления и в точке C достигает постоянного минимального значения, соответствующего наиболее полному разрушению структуры и оптимальной деформации ВМВ. По наклону линейного участка CD находят наименьшую пластическую вязкость исследуемой системы:

$$\eta' = K \operatorname{ctg} \alpha_{ан}. \quad (24.3)$$

Отклонение от линейной зависимости, показанное на рис. 24.2 пунктиром, вызвано переходом ламинарного режима течения в турбулентный. Величины p_s и p_d соответствуют статическому и динамическому напряжению сдвига. Так как эти величины трудно

определить экспериментально, экстраполяцией линейной части кривой 2 (рис. 24.2) находят p_B — предельное напряжение сдвига по Бингаму: $p = p_0 + \eta' \frac{dv}{dz}$.

Литература: Учебник, § 29.3, 29.4, 29.7.

Оборудование и реактивы: капиллярный вискозиметр; секундомер; термостат; отрегулированный на $293 \pm 0,5$ К; дифференциальный манометр; растворы желатины концентраций 0,8—1,0 мас. долей, %, или агар-агара концентраций 0,15—0,25 мас. долей, %; 2 стакана вместимостью 50 мл; цилиндр вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

Определяют гидростатическое давление в вискозиметре. Для этого наливают из цилиндра в широкое колено 2 вискозиметра (см. рис. 24.1) столько дистиллированной воды, чтобы примерно до половины заполнить расширение 1. Находят по разности объем налитой воды. Засасывают воду до верхней риски 3 и линейкой с точностью до ± 1 мм измеряют расстояние a . Затем, дав жидкости опуститься до нижней риски, измеряют расстояние b . Находят среднее гидростатическое давление в вискозиметре (мм):

$$p_r = \frac{a + b}{2} \quad (24.4)$$

а затем пересчитывают его в паскали, умножая на 9,81.

Определяют постоянную вискозиметра с использованием установки, изображенной на рис. 24.3. Проверяют герметичность установки, закрыв кран 7 и накачав грушей 1 воздух в ресивер 11 по дифференциальному манометру 3. В течение 3—5 мин разность уровней на манометре 3 не должна меняться при закрытом кра-

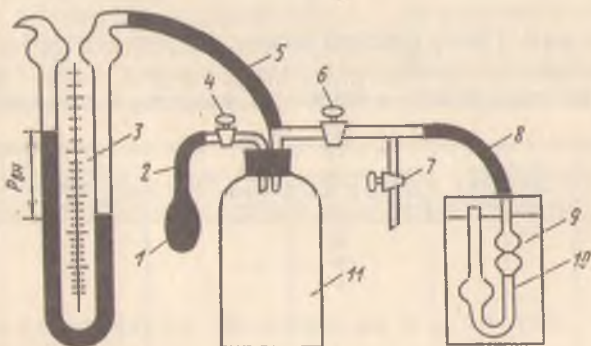


Рис. 24.3. Установка для исследования вязкости с помощью капиллярного вискозиметра:

1 — груша; 2, 5 и 8 — резиновый шланг; 3 — дифференциальный водный манометр; 4, 6, 7 — стеклянные краны; 9 — термостат; 10 — вискозиметр; 11 — ресивер

не 4. В случае необходимости герметизируют установку, смазав краны вазелином или неплотности в пробке ресивера 11 пластилином.

Выводят на рабочий режим термостат 9. Закрепляют в нем вискозиметр с определенным объемом воды или глицерина (стандартной жидкости) и соединяют его шлангом 8 с ресивером, как и в случае проверки герметичности. Создают в ресивере 11 заданное давление $p_{вн}$, которое отсчитывают по манометру 3 в миллиметрах и тоже переводят в паскалы. Краны 4 и 6 при этом должны быть закрыты. Засасывают через кран 7 стандартную жидкость выше верхней риски вискозиметра. Подготавливают секундомер, закрывают кран 7 и открывают кран 6. При этом давление $p_{вн}$ передается на жидкость в вискозиметре. Включают секундомер, когда жидкость проходит верхнюю риску, и выключают при прохождении нижней. Сразу же закрывают кран 6. Таким способом измеряют время истечения стандартной жидкости под действием гидростатического и разных внешних давлений (в пределах 1000 ÷ 4000 Па). Время истечения для каждого заданного внешнего давления определяют 3 раза и результаты усредняют.

Измеряют время истечения исследуемого структурированного раствора ВМВ при 5—6 различных давлениях (в интервале 5000 ÷ 12 000 Па). Измерение при каждом заданном давлении производят только один раз. При этом важно не допустить пробуксовки воздуха через раствор, что вызывает разрушение структуры и вносит ошибки в результаты эксперимента. По окончании работы вискозиметр несколько раз промывают горячей водой.

Обработка экспериментальных данных

По уравнению (24.4) рассчитывают гидростатическое давление $p_{г}$, а затем общее давление $p = p_{вн} + p_{г}$.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу.

Объект исследования	Внешнее давление, $p_{вн}$, Па	Общее давление p , Па	Время истечения t , с	Среднее время истечения t , с	$1/t$, с ⁻¹
Вода Раствор					

По графику $1/t = f(p)$ для воды или глицерина находят $tg\alpha_n$ как отношение $\Delta(1/t)/\Delta p$ и по уравнению (24.2) рассчитывают постоянную вискозиметра K .

Аналогично для раствора ВМВ находят $\operatorname{ctg}\alpha_n$ как $\frac{\Delta p}{\Delta(1/t)}$ на линейном участке зависимости $1/t=f(p)$.

Рассчитывают наименьшую пластическую вязкость η' по уравнению (24.3) и определяют предельное напряжение сдвига по Бигману p_B .

В отчете указывают название исследуемого ВМВ, приводят характеристики вискозиметра.

Вопросы для самопроверки

1. Каким закономерностям подчиняется течение нормально вязких жидкостей?
2. Как для аномально вязких систем находят наименьшую пластическую вязкость?
3. Каков физический смысл постоянной капиллярного вискозиметра, как она экспериментально определяется?

Работа 63. Исследование упруго-пластических свойств структурированных систем методом тангенциального смещения пластинки

Задачи работы: исследовать кинетику деформации в студне при разных нагрузках; построить графики и сделать расчет по ним реологических характеристик.

Теоретическое пояснение. Если деформация системы полностью исчезает при снятии нагрузки, то ее называют *упругой* (ϵ_0). Неисчезающую после снятия нагрузки деформацию называют *остаточной*. Остаточную деформацию без разрушения образца называют *пластической деформацией* ($\epsilon_m - \epsilon_0$), которая обусловлена растягиванием свернутых в спирали макромолекул. Эластическая деформация является разновидностью упругой деформации.

Относительная деформация (ϵ) упругих тел по закону Гука прямо пропорциональна вызывающему ее напряжению P :

$$P = E\epsilon, \quad (24.5)$$

где E — модуль упругости. Количественно упругость системы характеризуют условно-мгновенным модулем упругости:

$$E_1 = \frac{P}{\epsilon_0} \quad (24.6)$$

и модулем эластичности (величины ϵ_m и ϵ_0 см. рис. 24.4):

$$E_2 = \frac{P}{\epsilon_m - \epsilon_0}. \quad (24.7)$$

Если нагрузка превышает предел упругости, в системе начинается разрушение структуры, сопровождающееся нарастанием плас-

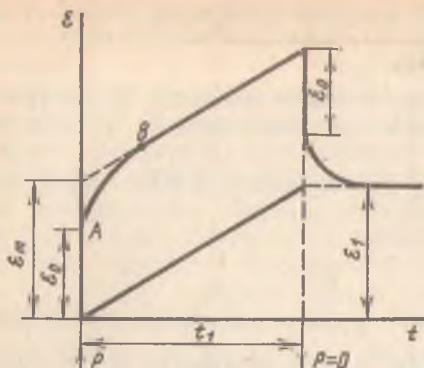


Рис. 24.4. Кинетика деформации упругопластической системы

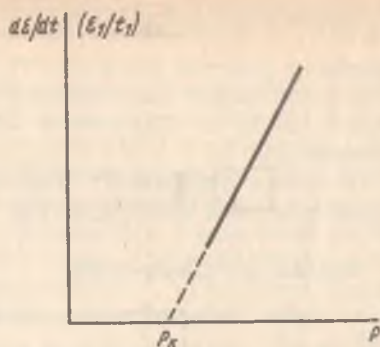


Рис. 24.5. Зависимость скорости деформации от напряжения сдвига для упругопластической системы

тической деформации (рис. 24.4, участок *ABC*). Участок *BC* соответствует течению образца с наименьшей пластической вязкостью. После снятия нагрузки ($P=0$) деформация снижается, но система не возвращается к исходному состоянию, а имеет остаточную деформацию ε_1 .

Наименьшую пластическую вязкость системы рассчитывают по уравнению

$$\eta' = \frac{(P - P_k) t_1}{\varepsilon_1} \quad (24.8)$$

где P_k — статический предел упругости, который находят по графику $\frac{d\varepsilon}{dt} \left(\frac{\varepsilon_1}{t_1} \right) = f(P)$ (рис. 24.5) экстраполяцией к оси напряжений. Для построения графика циклы нагрузка — разгрузка повторяют несколько раз, меняя нагрузку.

Литература: Учебник, § 29.1, 29.2, 29.7.

Оборудование и реактивы: аналитические весы с разновесом, снабженные столиком плавного регулирования высоты и калиброванные в единицах относительной деформации; рифленая пластинка из нержавеющей стали известной площади; прямоугольная стеклянная кювета квадратного сечения; секундомер; структурированные растворы ВМВ; желатины, агар-агара, поливинилового спирта или метилцеллюлозы.

Выполнение работы

Для реологического исследования систем методом тангенциального смещения пластинки применяют прибор Ребиндера—Вейлера (рис. 24.6). Кювету 2 с исследуемым студнем и находящейся в ней рифленой пластинкой 5 устанавливают на центр столика плавного регулирования высоты 1. Пластинку прикрепляют про-

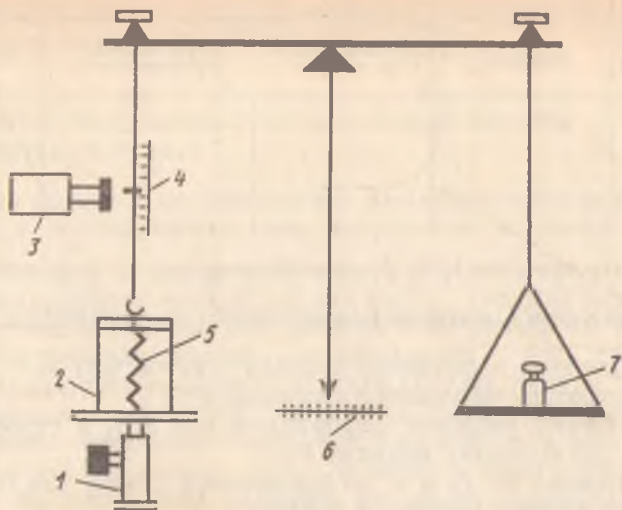


Рис. 24.6. Схема прибора для исследования упруго-пластических свойств коллоидных систем методом тангенциального смещения пластины:

1 — столик плавного регулирования высоты; 2 — кювета; 3 — микроскоп; 4 — шкала микроскопа; 5 — рифленая пластинка; 6 — шкала весов; 7 — нагрузки

волокой к левой призме аналитических весов. Регулируя высоту столика 1, весы уравнивают. Плавно, без рывков нагружают правую чашку весов, последовательно увеличивая сначала массу встроенных гирь, а если их недостаточно, используют дополнительные. Наблюдают в микроскопе 3 по шкале 4 за смещением во времени рифленой пластинки, происходящим под действием груза. Калибруют шкалу аналитических весов 6 в единицах относительной деформации ϵ . Снимают нагрузку 7 и дают 15 мин выдержки.

Аналогично проводят измерения с исследуемым ВМВ. Нагрузку на правой чашке весов увеличивают до момента появления пластического течения, который замечают по увеличению показаний на шкале весов без дополнительной нагрузки. При этом равновесие не устанавливается. Запись показаний производят через 1, 5, 10, 15, 20, 30, 45 с и 1, 3, 5, 7, 5, 10, 12,5 и 15 мин от начала опыта. Рекомендуется провести 3—4 операции нагрузка — разгрузка.

Обработка результатов эксперимента

Показания шкалы весов переводят в единицы относительной деформации и данные измерения для каждой нагрузки заносят в таблицу.

№ п/п	Нагрузка	Показания шкалы весов l	Относительная деформация ε	Время t , мин
1				
2				
...				

Строят график $\varepsilon = f(t)$, определяют ε_0 , ε_m , t_1 и ε_1 для каждого напряжения сдвига, которое рассчитывают по уравнению: $P = \frac{Fg}{2S}$, где g — ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$; S — боковая поверхность рифленой пластинки, м^2 .

Рассчитывают скорости деформации как ε_1/t_1 и строят график $\varepsilon_1/t_1 = f(P)$, по которому находят P_k .

Рассчитывают E_1 , E_2 и η' по уравнениям (24.6), (24.7) и (24.8). Полученные данные заносят в таблицу.

Нагрузка, F , кг	Напряжение сдвига P , Н/м^2	Относительная деформация			Скорость деформации ε_1/t_1 , с^{-1}
		упругая ε_0	эластическая $\varepsilon_m - \varepsilon_0$	остаточная ε	

Вопросы для самопроверки

1. Объясните ход кривой деформации — время для упругопластической системы.
2. Как рассчитывают реологические характеристики системы по методу тангенциального смещения пластинки?

ГЛАВА 25

Хроматография — колоночная, тонкослойная, бумажная. Электрофорез на бумаге. Гель-фильтрация

Лекарственные вещества природного и синтетического происхождения обычно находятся в смесях сложного состава. Поэтому изучению и применению большинства лекарственных препаратов предшествует работа по разделению смесей на отдельные компоненты. Для разделения веществ, сходных по структуре, наиболее

эффективными являются хроматография и близкие к ней методы: электрофорез на бумаге и гель-хроматография.

Работа 64. Разделение смеси алкалоидов методом электрофореза на бумаге

Задачи работы: приготовить смесь алкалоидов; провести электрофорез; обнаружить и идентифицировать зоны; количественно определить компоненты.

Теоретическое пояснение. Электрофорез основан на использовании электрофоретической подвижности заряженных частиц в жидкости под действием постоянного электрического поля.

Для антиконвекционной стабилизации зон разделяемых веществ применяют пористые носители (бумагу, пленки, гели, незакрепленные слои сорбентов). В качестве жидкостей, пропитывающих носитель, используют буферные растворы или растворы электролитов с малой ионной силой и низкой электрической проводимостью во избежание сильного разогрева установки за счет выделения теплоты.

Скорость движения частицы зависит от ее заряда, напряженности электрического поля, вязкости среды, ионной силы раствора. Если электрофорезу подвергается слабый электролит, то он перемещается в виде сплошной зоны, скорость перемещения которой пропорциональна $K_{дисс}$ электролита. Благодаря этому возможно разделение электролитов, если отношение их констант диссоциации $\leq 2/3$.

Алкалоиды являются основаниями с константами диссоциации от 10^{-5} до 10^{-14} , поэтому их смеси можно разделить методом электрофореза.

Прибор для электрофореза (рис. 25.1) имеет камеру 1, изготовленную из стекла, герметично закрывающуюся крышкой 2. В камере расположены две электродные кюветы 4, разделенные внутри продольной перегородкой на два отделения. В наружных отделениях кювет находятся электроды 3, во внутренних опускают концы бумажных полос 5 (фореграм). Оба отделения заполняют раствором электролита и для обеспечения электрической связи соединяют фитилями из фильтровальной бумаги. Влажные полоски хроматографической бумаги (фореграммы) во время опыта помещают на твердую опору 6 (перфорированную пластину или поперечные пластины).

После завершения разделения смеси полоски бумаги (фореграммы) проявляют в УФ-излучении или с помощью соответствующего реактива и зоны идентифицируют путем сравнения с фореграммами «свидетелей» (чистых веществ). Количественное определение компонентов смеси проводят с помощью самопишущего денситометра или путем экстрагирования веществ из вырезанных зон с последующим спектрофотометрированием раствора (см.

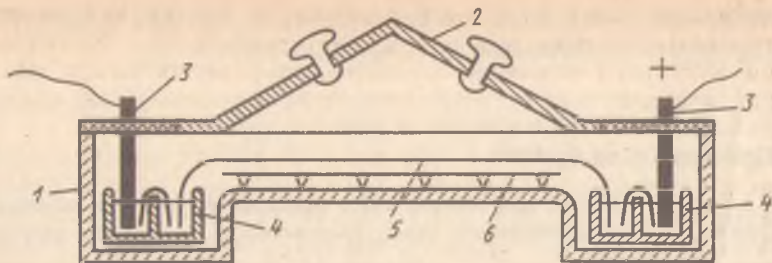


Рис. 25.1. Схематический разрез камеры к прибору ЭФА-1 для электрофореза на бумаге:

1 — камера из стекла; 2 — крышка камеры; 3 — электроды; 4 — кюветы для электродов; 5 — полоски хроматографической бумаги (фореграммы); 6 — перфорированная пластина

гл. 15). Содержание компонентов смеси (%) рассчитывают по формуле

$$c_1 = \frac{A_1 \cdot 100}{A_1 + A_2 + A_3 + \dots}, \quad (25.1)$$

где A_1, A_2, A_3 — оптические плотности 1, 2, 3 компонентов.

Литература: Микеш О. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. — М.: Мир, 1982. Ч. I. С. 58—151 (БХ). С. 222—338 (ионный обмен). С. 339—391 (гель-хроматография). Ч. II. С. 485—552 (ТХС). С. 679—755 (электрофорез).

Оборудование и реактивы: прибор для электрофореза; сушильный шкаф; спектрофотометр; хроматоскоп; ванна для обработки бумаги; микропипетки; предметное стекло; электролит — 2,5 М CH_3COOH ; смесь хинина, кодеина и кофеина (1 мас. доля, %, каждого алкалоида); реактив Драгендорфа для окрашивания фореграмм; бумага хроматографическая; бумага фильтровальная 10×10 см; 1 М HCl .

Выполнение работы

Подготавливают прибор: устанавливают его горизонтально с помощью винтов; кюветы заполняют электролитом, соединяют оба их отделения фитилями из полосок фильтровальной бумаги, присоединяют клеммы электродов к источнику тока. Нарезают полоски хроматографической бумаги $4,0 \times 45$ см и на расстоянии 10 см от анодного конца намечают карандашом линию старта; полоски бумаги погружают в раствор электролита в ванне, затем отжимают их между слоями фильтровальной бумаги и раскладывают на столе, покрытом чистым стеклом. 0,01—0,02 мл подлежащей разделению смеси наносят микропипеткой на шлифованную грань предметного стекла, стекло прикладывают к полоске бумаги по линии старта. При такой методике раствор

разделяемой смеси наносится равномерно по ширине полос. На контрольные полоски наносят пробы «свидетелей». Влажные полоски помещают в камеру прибора, опуская их концы во внутренние отделения кювет. Закрывают прибор крышкой, включают ток.

Проводят электрофорез. Согласно варианту задания устанавливают напряжение. Отмечают время начала опыта и следят за показаниями вольтметра и микроамперметра (сила тока должна быть не более 5 мА); при напряжении, равном 800 В, продолжительность опыта составляет около 1,5 ч. По истечении времени опыта отключают источник тока, выключают прибор.

Проявляют фореграммы. Для этого вынимают их из кювет и отжимают избыток влаги фильтровальной бумагой. Просматривают фореграммы в УФ-излучении на хроматоскопе, карандашом обводят контуры зон и идентифицируют их путем сравнения с зонами «свидетелей» на контрольных полосках. Измеряют расстояния, пройденные компонентами смеси. Определяют число компонентов и знак их заряда.

Идентифицируют компоненты, для чего высушивают полоски бумаги в сушильном шкафу при 50 °С в течение 15 мин и окрашивают зоны реактивом Драгендорфа — зоны алкалоидов приобретают оранжевую окраску.

Определяют содержание компонентов смеси. Вырезают соответствующие зонам участки полос и контрольные участки той же площади, но без зон. Проводят экстрагирование компонентов в пробирках раствором HCl концентрации 1 моль/л, сильно взбалтывая. Определяют оптические плотности растворов.

Рассчитывают содержание компонентов по формуле (25.1). Результаты опытов заносят в таблицу.

№ бумажной полосы	№ смеси	Продолжительность опыта, ч	Напряжение V, В	Сила тока I, А	№ зоны и расстояния от линии старта	Масса компонента, мг

Отчет оформляют в соответствии с требованиями, изложенными в гл. 1.

Работа 65. Очистка воды методом ионообменной колоночной хроматографии

Задачи работы: очистить воду от солей с помощью ионообменников; провести кондуктометрический контроль за процессом обессоливания воды.

Теоретическое пояснение. Ионообменная хроматография основана на применении сорбентов, способных обменивать собственные ионы, образующиеся при диссоциации их молекул, на ионы из окружающего раствора.

Сорбенты подразделяют на катиониты, обменивающие катионы, и аниониты, обменивающие анионы.

Ионообменная сорбция является эффективным способом обессоливания (умягчения) воды. Жесткость воде придают соли кальция и магния. Применение жесткой воды во многих отраслях, в том числе и в фармацевции, нежелательно, а иногда недопустимо. Для получения очищенной воды применяют ионообменную установку (рис. 25.2). Она состоит из двух сорбционных колонок, из которых одна заполнена катионитом, способным обменивать H^+ -ионы ($2R-H^+ + CaCl_2 \rightarrow R_2-Ca^{2+} + 2HCl$), другая — анионитом, обменивающим OH^- -ионы на соответствующие ионы из раствора ($R^+OH^- + HCl \rightarrow R^+Cl^- + H_2O$). Солевая вода, последовательно пропущенная через колонки с катионитом и анионитом, очищается и обессоливается. Чем меньше солей содержится в воде, тем выше ее электрическое сопротивление. Поэтому методом измерения электрической проводимости легко контролировать процесс очистки воды.

Литература: Учебник, § 10.6, 20.5, 21.1—21.3, 21.6.

Оборудование и реактивы: две хроматографические колонки с кранами; катионит в H^+ -форме (50 г); анионит в OH^- -форме (50 г); кондуктометр с ячейкой; две колбы вместимостью 200 мл; пипетки; воронки; раствор $CaCl_2$ концентрации 10 мас. долей, %; растворы H_2SO_4 и Na_2CO_3 концентраций 5 мас. долей, %.

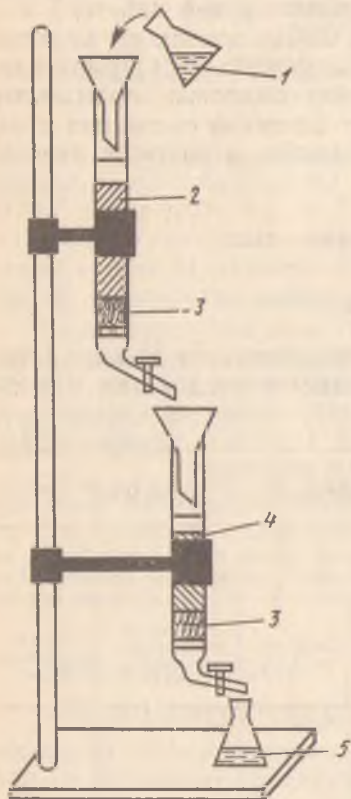


Рис. 25.2. Установка для ионообменной очистки воды:

1 — соленая вода; 2 — колонка с катионитом; 3 — стеклянная воронка; 4 — колонка с анионитом; 5 — обессоленная вода

форме (50 г); кондуктометр с ячейкой; две колбы вместимостью 200 мл; пипетки; воронки; раствор $CaCl_2$ концентрации 10 мас. долей, %; растворы H_2SO_4 и Na_2CO_3 концентраций 5 мас. долей, %.

Выполнение работы

Предварительно обрабатывают сорбенты: катионит заливают раствором H_2SO_4 на один час, затем многократно промывают водой до полного исчезновения кислоты (контроль — кондуктометрический); анионит обрабатывают раствором соды и также многократно промывают водой.

Измеряют сопротивление дистиллированной воды (см. работу 13) и рассчитывают электрическую проводимость $1/R$.

Проводят процесс обессоливания. Для этого наливают в колбу 100 мл водопроводной воды и добавляют к ней пипеткой 2—10 мл (по варианту задания) раствора $CaCl_2$; заполняют ею кондуктометрическую ячейку до метки и измеряют сопротивление. Выливают воду обратно в колбу, а ячейку тщательно промывают дистиллированной водой. Пропускают подлежащую очистке воду через колонки, собирают ее в чистую колбу, а затем измеряют сопротивление R .

Обессоленная вода должна иметь R и $1/R$, близкие к соответствующим величинам дистиллированной воды.

Обработка результатов эксперимента

В отчете приводят схему процесса обессоливания воды, протекающие реакции. Экспериментальные данные записывают в таблицу:

Объект исследования	Сопротивление R , Ом	$1/R$, Ом ⁻¹

Отчет оформляют в соответствии с требованиями (гл. 1).

Работа 66. Очистка белков методом гель-хроматографии

Задачи работы: разделить высоко- и низкомолекулярные вещества методом жидкостной хроматографии в колонках с гелем; спектрофотометрически определить белок и низкомолекулярную примесь.

Теоретическое пояснение. Разделение веществ методом гель-хроматографии проводят в колонках, заполненных гелем (рис. 25.3). В верхнюю часть колонки вносят небольшой объем раствора смеси веществ, подлежащих разделению, затем пропускают

чистый растворитель (элюент). По мере продвижения растворителя по колонке смесь «расслаивается» на зоны, каждая из которых преимущественно содержит чистое вещество. Зоны движутся по колонке и выходят из нее в определенной последовательности.

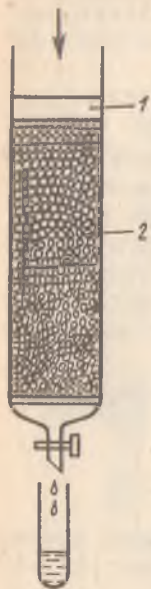


Рис. 25.3. Колонка для геля-хроматографии:

1 — жидкость;
2 — зерна геля

Гель представляет собой частицы из гибких линейных ВМВ, сшитых между собой. Благодаря сетчатой структуре гель хорошо набухает в воде, а поэтому имеет пористую структуру с различным содержанием пор каждого размера. Распределение пор по размерам (микрообъемам) — основная характеристика геля. Она зависит от природы ВМВ и температуры, а также от природы растворителя.

Распределение веществ по зонам основано на разной способности молекул меньшего и большего диаметра проникать в гель и удерживаться там. Молекулы меньшего диаметра, имея больший доступный объем в геле, задерживаются в нем дольше и поэтому выходят из колонки позже. Чем значительнее молекулы отличаются по размерам, тем больше вероятность их разделения.

Зависимость концентрации каждого выходящего из колонки вещества от объема растворителя, пропущенного через колонку, выражают хроматограммой (рис. 25.4). Чем больше расстояние между максимумами пиков отдельных зон, тем полнее разделение веществ.

Литература: Учебник, § 15.4, 20.4, 21.1—21.3, 21.7.

Оборудование и реактивы: хроматографическая колонка диаметром 1 см и высотой 55 см; штатив для колонки; коллектор с пробирками для отбора фракций из колонки; гель сефадекс G-75; сывороточный альбумин концентрации 5 мг/мл; метиленовая синь.

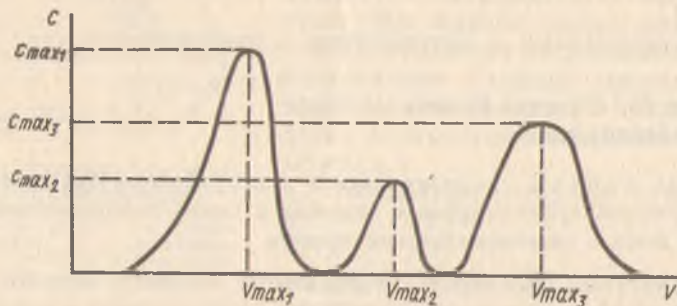


Рис. 25.4. Хроматограмма (зависимость концентрации фракций от объема растворителя, прошедшего через колонку)

Выполнение работы

Заполняют колонку гелем (высота слоя геля 50 см), промывают колонку 50 мл дистиллированной воды. Закрывают кран и вносят пипеткой 1 мл исследуемого раствора. Открыв кран, дают возможность раствору войти в слой геля. Пропускают через колонку 50 мл дистиллированной воды, собирая на выходе фракции по 2 мл. По окончании сбора фракций над гелем оставляют слой жидкости высотой 3 см и кран закрывают.

Отобранные фракции анализируют спектрофотометрическим методом (см. гл. 15), определяя оптическую плотность при длинах волн 254 нм (максимум поглощения белка) и 295 нм (максимум поглощения метиленового синего).

Полученные данные заносят в таблицу.

№ фракций	Суммарный объем фракций	Оптическая плотность A	
		λ_{254}	λ_{295}

Строят хроматограмму в координатах: оптическая плотность A (или s) — объем растворителя, пропущенного через колонку, V . Отчет оформляют в соответствии с требованиями (см. гл. 1).

Работа 67. Разделение смеси гликозидов методом распределительной хроматографии на бумаге

Задачи работы: приготовить растворы отдельных гликозидов и их смеси; разделить смесь на компоненты методом восходящей хроматографии; обнаружить и идентифицировать зоны; рассчитать величины R_f .

Теоретическое пояснение. Принцип распределительной бумажной хроматографии (БХ) основан на том, что смесь компонентов, растворенная в системе из двух несмешивающихся или ограниченно смешивающихся жидких фаз, распределяется между ними в соответствии с коэффициентами распределения индивидуальных веществ. Эффективность разделения смеси тем больше, чем больше различаются коэффициенты распределения компонентов. Обычно система растворителей состоит из водной (полярной) и органической (неполярной) фаз.

Для проведения БХ водную фазу делают неподвижной, закрепляя ее на твердом гидрофильном носителе — бумаге. Органическая (подвижная) фаза медленно перемещается по поверхности раздела фаз. Обе фазы предварительно должны быть взаимно насыщены.

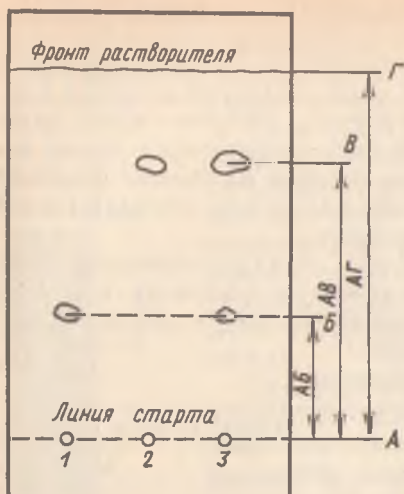


Рис. 25.5. Схема хроматограммы разделения двухкомпонентной смеси:

пример определения расстояний для расчета величины R_f в методах бумажной и тонкослойной хроматографии: 1, 2 — «свидетели»; 3 — смесь;

$$R_{f_1} = \frac{AB}{AG}; R_{f_2} = \frac{AB}{AG}$$

концы которых опускают в соответствующую систему растворителей. Через некоторое время смесь разделяется на зоны отдельных компонентов. Для обнаружения зон хроматограммы наблюдают в свете УФ-излучения при определенной длине волны. Контуры пятен компонентом очерчивают карандашом. Если компоненты дают цветные реакции, то хроматограммы окрашивают (проявляют) путем погружения их в раствор реагента или опрыскивают реагентами из пульверизатора.

Характеристикой компонентов является величина R_f — отношение расстояния от старта до центра пятна (рис. 25.5) к расстоянию от старта до фронта растворителя. Эти расстояния обычно измеряют линейкой. Значения R_f находятся в пределах $0 \div 1,0$. Наилучшему разделению отвечает интервал значений R_f $0,1 \div 0,8$. Вещества, которые примерно одинаково растворимы в обеих жидких фазах, имеют $R_f \approx 0,5$.

Количественное определение компонентов производят либо прямым методом — непосредственно в пятне на хроматограмме фотометрически или по размеру пятна, либо непрямым методом — путем элюирования пятна с последующим спектрофотометрическим или фотоколориметрическим измерением. В случае примене-

При выборе растворителей руководствуются известными элюотропными рядами, составленными в порядке возрастания полярности жидкостей. Часто применяют смеси растворителей.

Хроматографическая бумага (ХБ) представляет собой целлюлозную фильтровальную бумагу (ФБ) повышенной чистоты и с некоторыми особыми свойствами. В зависимости от пористости и плотности бумаги меняется скорость проникновения растворителя в капилляры и его конечная высота подъема. Различают бумагу стандартную, быstroфильную и медленнофильную и препаративную (повышенной плотности). Хорошими качествами обладает ленинградская бумага. Стандартной бумагой является ватман № 1.

Для получения хроматограмм растворы разделяемой смеси и чистых веществ — «свидетелей» наносят на листы ХБ, нижние

ния непрямого метода проявление пятен с помощью цветных реакций нежелательно.

При наличии фотометрических приборов с автоматической записью — денситометров — окрашенную хроматограмму вкладывают в прибор и получают запись в виде серии пиков, отвечающих участкам хроматограммы с высокой оптической плотностью. По положению пика идентифицируют компонент смеси, а по площади под пиком определяют его содержание, предварительно построив калибровочный график по чистому веществу.

Литература: Учебник, § 21.1—21.4; Гринцевич Н. И., Сафронич Л. Н. Химический анализ лекарственных растений. — М.: Высшая школа, 1983. С. 67, 82.

Оборудование и реактивы: хроматографическая камера с крышкой и приспособлением для подвешивания бумажных полос; весы аналитические; сушильный шкаф; водяная баня; хроматоскоп; ножницы; 3—4 микропипетки с оттянутым концом для нанесения проб; пульверизатор; ХБ быстрофильтрующая в виде листов 8×20 см; ФБ; ванночки для пропитывания ХБ; линейка; водные растворы гликозидов: эмодин, франгулина и глюкофрангулина концентрации 3 мас. доли, %; система растворителей: *n*-бутанол — уксусная кислота — вода 4 : 1 : 5; раствор NaOH в этаноле концентрации 5 мас. долей, %.

Выполнение работы

Составляют смесь гликозидов путем смешения равных объемов водных раствором индивидуальных веществ концентрации 3 мас. доли, %. Содержание каждого вещества в смеси должно составлять 1 мас. доли, %.

Обозначают на листе ХБ графитовым карандашом линию старта на расстоянии 2 см от нижнего края. По линии старта на расстоянии 2 см друг от друга с помощью микропипеток наносят точками растворы смеси и «свидетелей». Во избежание сильного расплывания пятен пробы наносят в несколько приемов каплями, каждый раз высушивания их на воздухе. Лист ХБ с нанесенными пробами помещают в камеру для хроматографии и укрепляют так, чтобы он был погружен в растворитель, находящийся в камере, на 5—10 мм. Для насыщения камеры парами растворителей ее стенки изнутри покрывают листами фильтровальной бумаги, смоченной растворителем и погруженной в него нижними концами. Камеры плотно закрывают. Отмечают время начала хроматографирования.

Через 2—3 ч хроматограммы вынимают из камеры и сразу отмечают положение фронта растворителя. Хроматограммы сушат под тягой на воздухе и проявляют погружением в ванночку со спиртовым раствором щелочи. Оранжевое пятно соответствует франгулину, красные — эмодину и глюкофрангулину (значение R_f у эмодина больше). Измеряют линейкой расстояние AB , AV и AG , рассчитывают R_f (см. рис. 25.5).

Оценивают приблизительно массу каждого компонента в смеси прямым методом, взвешивая на аналитических весах вырезанные пятна компонентов и сравнивая их массу с массой вырезанных пятен с нанесенным свидетелем; рассчитывают процентное содержание веществ.

Работа 68. Разделение смеси сульфаниламидных препаратов методом тонкослойной хроматографии

Задачи работы: приготовить растворы компонентов и составить смесь; хроматографировать на пластинках с закрепленным слоем сорбента; обнаружить и идентифицировать зоны; количественно определить содержание вещества в зонах на хроматограмме.

Теоретическое пояснение. В методике тонкослойной хроматографии (ТСХ) роль носителя вместо листа ХВ (см. работу 66) выполняет слой мелкозернистого порошкообразного сорбента, нанесенного на стеклянную пластинку или другую основу. Сорбционные свойства такого слоя зависят от природы сорбента.

В качестве сорбентов применяют силикагель марки КСК, оксид алюминия «для хроматографии» с активностью степени II или III, силикат магния. Широко применяют готовые пластины типа «Силуфол-254» и др.

Методика анализа в целом — способы нанесения проб, выдерживание пластин во влажной камере, проявление, сушка, идентификация и количественное определение компонентов — мало отличается от методики проведения БХ. В то же время метод ТСХ обладает рядом преимуществ: возможность применения разных сорбентов и создания равномерных по структуре слоев любой толщины, легкое снятие пятен вместе с порошком сорбента, быстрота и более высокая чувствительность.

В практику вошли две методики проведения ТСХ: на пластинках с закрепленным слоем (добавляется в сорбент фиксатор — сульфат кальция или крахмал) и на пластинах с незакрепленным слоем сорбента.

Размеры пластинок в зависимости от поставленной задачи находятся в пределах 25×70 мм + 20×20 см.

При хроматографировании пластины с закрепленным слоем устанавливают в камере с растворителем как наклонно, так и вертикально, а пластины с незакрепленным слоем — только в слегка наклонном положении. Сторону пластины, на которой находится линия старта с нанесенными пробами исследуемых смесей и «свидетелей», погружают в растворитель на 5—10 мм. Процесс разделения останавливают, когда фронт растворителя подойдет к противоположному от линии старта краю пластины. Фронт растворителя должен продвинуться на 10—15 см. Более длительное хроматографирование приводит к заметному размыванию зон.

Литература: Учебник, § 21.1—21.3, 21.5; Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. — М.: Наука, 1965.

Оборудование и реактивы: пластинки с закрепленным слоем сорбента («Силуфол» UV-254 или приготовление по ГФ Х.с.807); хроматографическая камера; хроматоскоп; микропипетки на 0,1—0,2 мл; пульверизатор; камера для опрыскивания пластин; растворы стрептоцида, этизола, норсульфазола в ацетоне концентрации 3 мас. доли, %; растворители: *n*-бутанол, хлороформ, петролейный эфир, реактив Эрлиха, представляющий собой смесь: 1 г *n*-диметиламинобензальдегида в 30 мл этанола, 30 мл соляной кислоты и 180 мл *n*-бутанола.

Выполнение работы

Готовят смесь растворителей *n*-бутанола, хлороформа и эфира с концентрацией каждого 33 об. доли, %, и смесь анализируемых веществ путем сливания их исходных растворов в равных объемах.

На пластинках с закрепленным слоем сорбента, отступив на 2 см от края, намечают карандашом линию старта. На расстоянии 2 см друг от друга по линии старта наносят микропипеткой пробы чистых веществ и их смесь по 0,01—0,02 мл. Чтобы пятна получились небольших размеров, растворы наносят в несколько приемов, каждый раз высушивая пятна на воздухе. Пластины устанавливают в камеру таким образом, чтобы их сторона со стартовой линией была погружена в растворитель на 5—10 мм. На стенки камеры помещают полоски ФБ, смоченные растворителем и погруженные в него концами.

Через 10 мин пластины вынимают, отмечают положение фронта растворителя и высушивают в вытяжном шкафу. Пластинки с незакрепленным слоем проявляют сразу, не допуская высушивания, просматривая в хроматоскопе. На сорбенте с флюоресцирующими добавками зоны заметны в виде темных пятен. Их контуры очерчивают иглой. При работе с нефлюоресцирующим сорбентом зоны проявляют с помощью реактива Эрлиха, дающего желтое окрашивание разных оттенков.

Зоны идентифицируют по величине R_f и сравнением с пятнами «свидетелей». Ориентировочно оценивают содержание каждого компонента путем измерения площади пятен индивидуальных веществ и зон смеси. Для более точного количественного определения компонентов пластинку опрыскивают свежеприготовленным раствором NaNO_2 концентрации 0,1 мас. доли, %, а затем — раствором гидрохлорида *N*-(1-нафтил)-этилендиамина концентрации 0,5 мас. доли, %. Обнаруженные пятна соскабливают в колбы, добавляют 5 мл раствора HCl концентрации 0,1 моль/л, встряхивают 5 мин, смесь центрифугируют, аликвотную часть прозрачного раствора (3 мл) помещают в пробирку, вносят 1 мл раствора NaNO_2 и 1 мл *N*-(1-нафтил)-этилендиамина. Спустя 15 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре (см.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. РЕКОМЕНДАЦИИ ЛАБОРАНТАМ ПО ПОДГОТОВКЕ НЕКОТОРЫХ РАБОТ

Работа 1 и 2. Оборудование, стабилизированный источник питания постоянного тока ($V=10-14$ В, $I=3-5$ А); тепловыделяющий элемент нагревателя (регистр типа ПЭВ, $R=24$ Ом), лабораторный автотрансформатор типа ЛАТР-2М, 220 В; электромотор типа МШ-220 В; амперметр типа М 366 от 0 до 750 МА; вольтметр типа М 2038 от 0 до 15 В.

Безводную CuSO_4 готовят прокаливанием в фарфоровой чашке на электроплитке $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 250°C до белого цвета.

Целесообразно выдавать студентам массы CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и H_2O в интервалах 5—8, 9—15, 500 г соответственно.

Работа 10. Готовят исходный водный раствор иода: 1,6 г I_2 и 6 г KI в 4 л воды. Студентам выдают растворы, содержащие от 3,0 до 7,0 мг I_2 в 100 мл.

Калибровочную кривую строят в координатах A — мг $\text{I}_2/10$ мл, для этого используют растворы, содержащие от 1,2 до 13 мг/10 мл.

Работа 11. Готовят исходный раствор дибазола в CHCl_3 200 мкг/мл. Для построения калибровочного графика используют растворы с концентрацией 1—10 мкг/мл.

Готовят раствор бромтимолового синего концентрации 0,03 моль/л ($M=624,4$ г/моль).

Работа 13. Готовят KCl х.ч. высушиванием до постоянной массы; растворяют в бидистиллированной воде ($\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2-3 \cdot 10^{-4}$), концентрации KCl контролируют кондуктометрически.

Работа 14. Студентам целесообразно выдавать исходные растворы муравьиной, уксусной, пропионовой, бензойной кислот с известной концентрацией, помещая кислоты в бутылки, защищенные хлоркальциевыми трубками и соединенные с бюретками.

Работа 15. Хлориды, бромиды и нитраты калия х.ч. сушат до постоянной массы. Готовят растворы концентрации 0,1 моль/л.

Работа 16 Фенобарбитал или сульфадимезин сушат до постоянной массы.

Работа 17. Карбонат или сульфат бария отмывают от водорастворимых примесей, сушат, хранят в склянке с пробкой на шлiffe.

Работа 20. Смеси HCl и CH_3COOH готовят в концентрации около 0,1 моль/л, чтобы при объеме задачи 5,0 мл объем в KTT_2 находился в пределах 3—4 мл. Концентрации титрантов должны быть 0,5—0,7 моль/л.

Работа 21 и 22. Готовят растворы HCl , CH_3COOH , NH_4OH в пределах концентраций 0,05—0,1 моль/л и буферные растворы состава $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ разных концентраций.

Работа 23. Растворы кислот HCl , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ концентраций 0,08—0,12 моль/л целесообразно выдавать студентам по 18—22 мл, чтобы при титровании раствором NaOH концентрации 0,1 моль/л расходовалось не более 25 мл. Для приготовления смесей целесообразно сливать по 9—12 мл HCl и CH_3COOH .

Работа 24. Готовят растворы HCOOH и HCOONa , CH_3COOH и CH_3COONa , NH_4OH и NH_4Cl концентрации 0,2 моль/л; растворы KH_2PO_4 и K_2HPO_4 — 0,666 и 0,25 моль/л, стандартные растворы HCl и NaOH концентрации 0,2 моль/л.

Работа 25. Готовят раствор HCl концентрации $\approx 0,1$ моль/л, растворы HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и их солей концентрации 0,2 моль/л.

Работа 26. Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ должен быть с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л, исходные растворы FeCl_2 и FeCl_3 — концентрации 0,1 моль/л.

Работа 27. Готовят растворы HClO_4 в уксусной кислоте и растворы NaOH или KOH в спирте — бензоле и устанавливают титры, как указано в ГФ Х.с.834 и 838. Анализируемый раствор смеси кофеина (0,01 моль/л) и бензоата натрия (0,01 моль/л) готовят путем растворения рассчитанных масс веществ в уксусном ангидриде. На одно титрование целесообразно выдавать по 18—22 мл.

Работа 32. Готовят раствор I_2 и KI с соотношением их масс 1 : 2, раствор KIO_3 концентрации 0,012 моль/л, раствор аскорбиновой кислоты 0,01 моль/л — в день применения путем растворения 1,8 г в 1 л 5 н. раствора H_2SO_4 .

Работа 35. Универсальный индикатор готовят растворением в 500 мл этилового спирта 0,1 г бромтимолового синего, 0,1 г метилового красного, 0,1 г α -нафтолфталеина, 0,1 г тимолфталеина, 0,1 г фенолфталеина.

II. Справочные данные

1. Коэффициенты Стьюдента $t_{\alpha, k}$

K	α			K	α		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
1	6,314	12,706	63,657	3	2,353	3,182	5,841
2	2,920	4,303	9,925	4	2,132	2,776	4,604
				5	2,015	2,571	4,032

2. Теплоемкости материалов и веществ *

Вещество	Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	Вещество	Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)
Латунь	0,39	Активированный уголь (БАУ)	0,84
Нержавеющая сталь	0,44	Порошок аморфного диоксида кремния (прокаленный)	0,74
Стекло	0,79	Сухой крахмал	1,30
Полиэтилен	2,30	Порошок CaCO_3 , прокаленный	0,85
Резина	2,09	Порошок ZnO	0,88

* Среднее значение теплоемкости для ртути, стекла термометра Бекмана равно 1,93 Дж/(см³·К).

3. Значения криоскопической постоянной K

Растворитель	K_3	Растворитель	K_3
Вода	1,86	Фенол	7,80
Бензол	5,07	Камфора	40,00

4. Температуры кипения ($t_{\text{кип}}$, °C)

Вещество	$t_{\text{кип}}$	Вещество	$t_{\text{кип}}$
Ацетон	56,0	Хлороформ	61,2
Бензол	80,2		

5. Температура плавления ($t_{\text{пл}}$, °C)

Вещество	$t_{\text{пл}}$	Вещество	$t_{\text{пл}}$	Вещество	$t_{\text{пл}}$
Нафталин	80,0	Дифениламин	54,0	Амидопирин	133—136
Азобензол	71,0	Пальмитиновая кислота	64,0	Ацетилсалициловая кислота	107—109
Анастезин	92	Трибензиламин	25		
Дифенил	71				

6. Удельная электрическая проводимость (См/м) стандартных растворов КСl в воде при 298 К

c , моль/л	$\kappa \cdot 10^2$	c , моль/л	$\kappa \cdot 10^2$	c , моль/л	$\kappa \cdot 10^2$
0,2	0,02484	0,02	0,002767	0,002	0,0002931
0,1	0,01288	0,01	0,001413	0,001	0,0001469
0,05	0,006668	0,005	0,0007177	0,0005	0,00007390

7. Ионные эквивалентные электрические проводимости (См·м²/моль) при 298 К в водных растворах при бесконечном разбавлении

Катион	$\lambda_{+ \infty} \cdot 10^4$	Катион	$\lambda_{+ \infty} \cdot 10^4$	Анион	$\lambda_{- \infty} \cdot 10^4$	Анион	$\lambda_{- \infty} \cdot 10^4$
H ⁺	349,8	K ⁺ , NH ₄ ⁺	73,5	OH ⁻	199,2	HCOO ⁻	54,6
Ag ⁺	69,1	Li ⁺	38,7	Br ⁻	78,4	CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2Ba ²⁺	63,6	Na ⁺	50,3	Cl ⁻ , I ⁻	76,9	C ₂ H ₅ COO ⁻	35,8
1/2Ca ²⁺	59,5	1/2Pb ²⁺	70,0	1/2CO ₃ ²⁻	69,3	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,4

8. Окраска универсального индикатора в зависимости от рН

рН	Окраска	рН	Окраска	рН	Окраска
4,0 5,0	Красная Оранже- вая	6,0 7,0	Желтая Зелено-жел- гая	8,0 9,0	Зеленая Сине-зе- леная

9. Цветные индикаторы

Индикатор	рК индикатор	Интервал пере- хода окраски рН	Изменение цвета
Метиловый оранжевый	3,7	3,1÷4,4	Красный — желтый
Метиловый красный	5,1	4,2÷6,3	То же
Фенолфталеин	9,4	8,3÷10,0	Бесцветный — красный
Феноловый красный	7,9	6,8÷8,4	Желтый — красный

10. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Электрод	Реакция	Ф°	Электрод	Реакция	Ф°
Zn ²⁺ , Zn	Zn ²⁺ +2e ⁻ →Zn	-0,763	Hg ₂ Cl ₂ , Hg,	Hg ₂ Cl ₂ +2e ⁻ →	0,2415
Cu ²⁺ , Cu	Cu ²⁺ +2e ⁻ →Cu	0,337	Cl ⁻ _{нас}	→2Hg+2Cl ⁻	
AgCl, AgCl ⁻ _{нас}	AgCl+e ⁻ →	0,222	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (Pt)	Fe ³⁺ +e ⁻ →Fe ²⁺	0,771
	→Ag ⁺ +Cl ⁻		Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ (Pt)	Sn ⁴⁺ +2e ⁻ →Sn ²⁺	0,150

11. Ионные произведения растворителей (рK_S) и их диэлектрические проницаемости (ε)

Растворитель	ε	рK _S	Растворитель	ε	рK _S
Этанол	24,3	18,5	Муравьиная кис- лота	57,0	6,6
Ацетон	20,9	31,4	Уксусный ан- гидрид	20,8	12,3
Метилэтилкетон	18,4	30,5	Этилendiамин	15,0	16,0
Уксусная кисло- та	6,1	14,5	Диметилформа- мид	36,7	29,0

12. Константы диссоциации электролитов

Электролит	рК	Электролит	рК	Электролит	рК
CH ₃ COOH	4,76	NH ₄ OH	4,75	H ₂ PO ₄ ⁻	7,21
HCOOH	3,75	H ₃ PO ₄	2,12	HPO ₄ ²⁻	12,36

13. Давление насыщенного пара воды, Па

$t, ^\circ\text{C}$	p	$t, ^\circ\text{C}$	p	$t, ^\circ\text{C}$	p
16	1,817	19	2,197	22	2,645
17	1,937	20	2,337	23	2,809
18	2,064	21	2,486	24	2,984

14. Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом, Дж/м²

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3$
17	73,19	24	72,18
18	73,05	25	71,97
19	72,90	50	67,91
20	72,75	100	58,85

15. Константы ПАВ

Константы ПАВ		Спирты			Кислоты				
		пропа- нол	бута- нол	пента- нол	щаве- левая	уксус- ная	пропио- новая	мас- ляная	вале- рианов- ая
Молярная масса	кг/моль	60	76	88	90	60	74	88	102
Плотность	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	0,80	0,81	0,81	—	1,049	0,99	0,96	0,94

16. Программа вычислений на программируемых микрокалькуляторах *

Программа вычисления интеграла функции, заданной таблично, для равноотстоящих значений аргумента

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	ЛВ	4L	18	П8	48	36	1	01
01	2	02	19	ИПА	6—	37	×	12
02	ПС	4С	20	П9	49	38	ИП8	68
03	П4	44	21	БП	51	39	+	10
04	С/П	50	22	06	06	40	4	04
05	ПД	4Г	23	ИП4	64	41	:	13
06	С/П	50	24	Fπ	20	42		11
07	ПА	4—	25	×	12	43	ИПД	6Г
08	6	06	26	F cos	1Г	44	+	10
09	ИПС	6С	27	Fx ≥ 0	59	45	3	03

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
10	—	11	28	33	33	46	:	13
11	ПС	4С	29	ИПА	6—	47	ИПВ	6L
12	Х	12	30	/—/	0L	48	Х	12
13	ИПД	6Г	31	БП	51	49	ПД	4Г
14	+	10	32	43	43	50	С/П	50
15	ПД	4Г	33	ИП9	69			
16	КИП4	Г4	34	ИПА	6—			
17	ИП9	69	35	1	01			

* Цветков А. Н., Епанечников В. А. Прикладные программы для микроЭВМ «Электроника БЗ-34», «Электроника МК-56», «Электроника МК-54». — М.: Финансы и статистика, 1984.

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команды	Результат
1. Переключатель Р/Г поставить в положение Р			
2. Ввести программу			
3. Занести величину шага	h	В/О С/П	2
4. Занести очередное значение функции	y_i	С/П	y_i
5. Вычислить интеграл F		БП 23 С/П	F-2 в регистре x, d

Пример. $h=2, y=10\ 300, 4288, 1404, 304, 28, 0$.

Ответ: $F=21\ 016,666$.

17. Программа вычисления коэффициентов линейной зависимости

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	Сх	0Г	26	+	10	51	:	13
01	ПО	40	27	П2	42	52	ПВ	4L
02	П1	41	28	ИПА	6—	53	ИПЗ	63
03	П2	42	29	$F x^2$	22	54	Х	12
04	П3	43	30	ИП4	64	55	—	11
05	П4	44	31	+	10	56	ИП5	65
06	П5	45	32	П4	44	57	:	13
07	С/П	50	33	КИП5	Г5	58	ПА	4—
08	ПА	4—	34	ИПВ	6L	59	С/П	50
09	↔	14	35	БП	51	60	ИПВ	6L
10	ПВ	4L	36	07	07	61	С/П	50
11	Х	12	37	ИП1	61	62	ИП4	64
12	ИПО	60	38	ИП3	63	63	ИПА	6—
13	+	10	39	ИП5	65	64	ИП1	61

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
14	ПО	40	40	:	13	65	×	12
15	ИПВ	6L	41	ИП1	61	66	—	11
16	ИПЗ	63	42	×	12	67	ИПВ	6L
17	+	10	43	ИП0	60	68	ИП0	60
18	ПЗ	43	44	—	11	69	×	12
19	ИПА	6—	45	ИПЗ	63	70	—	6—
20	ИП1	61	46	$F x^2$	22	71	ИПА	13
21	+	10	47	ИП5	65	72	:	41
22	П1	41	48	:	13	73	П1	50
23	ИПВ	6L	49	ИП2	62	74	С/П	
24	$F x^2$	22	50	—	11			
25	ИП2	62						

Инструкция

Содержание	Набрать число	Выполнить команду	Результат
1. Ввести программу			
2. Очистить сумматоры		В/О С/П	0
3. Занести числа очередной пары исходных данных	x_i y_i	↑ С/П	x_i x_i
4. Определить b_0		БП 37 С/П	b_0 — в регистре x , a
5. Определить b_1		С/П	b_1 — в регистре x , b
6. Определить σ^2		С/П	σ^2 — в регистре x , I

Пример. 2; 1 4; 5 1; 2 3; 3 5; 6.
 Ответ: $b_0 = -0,2$, $b_1 = 1,2$, $\sigma^2 = 0,56$.

18. Основные единицы физической величин

В 1978 г. Постоянная комиссия по стандартизации Совета Экономической Взаимопомощи приняла Стандарт СЭВ 4 «Метрология. Единицы физических величин» СТ СЭВ 1052—78, применение которого в народном хозяйстве СССР стало обязательным с декабря 1978 г. Этот стандарт устанавливает обязательное применение в странах — членах СЭВ «Международной системы единиц» (сокращенно СИ).

Здесь приведены наиболее часто встречающиеся единицы, применяемые для расчетов в химии; в основу положен СТ СЭВ 1052—78.

19. Основные единицы СИ

№ п/п	Физическая величина	Наименование единицы	Обозначение
1	Длина	метр	м
2	Масса	килограмм	кг
3	Время	секунда	с
4	Сила электрического тока	ампер	А
5	Термодинамическая температура	кельвин	К
6	Сила света	кандела	кд
7	Количество вещества	моль	моль
8	Плоский угол	радиан	рад
9	Телесный угол	стерадиан	ср

20. Производные единицы СИ

Физическая величина	Название единицы	Обозначение
Поверхность	квадратный метр	м ²
Объем, вместимость	кубический метр	м ³
Частота	герц	Гц
Скорость	метр в секунду	м/с
Ускорение	метр на секунду в квадрате	м/с ²
Угловое ускорение	радиан на секунду в квадрате	рад/с ²
Угловая скорость	радиан в секунду	рад/с
Динамическая вязкость	паскаль-секунда	Па·с
Сила, вес	ньютон	Н
Плотность	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Удельный объем	кубический метр на килограмм	м ³ /кг
Давление, механическое напряжение	паскаль	Па
Работа, энергия, количество теплоты	джоуль	Дж
Поверхностное натяжение	ньютон на метр, джоуль на квадратный метр	Н/м; Дж/м ²
Массовая концентрация	килограмм на кубический метр	кг/м ³
Молярная концентрация, активность ионов, ионный эквивалент концентрации	моль на кубический метр	моль/м ³
Молярный объем, молярный объем идеального газа	кубический метр на моль	м ³ /моль
Удельная поверхность материала	квадратный метр на килограмм	м ² /кг
Энтропия	джоуль на кельвин	Дж/К
Адсорбция	моль на квадратный метр	моль/м ²
Количество электричества, электрический заряд	кулон	Кл
Объемная плотность электрического заряда	кулон на кубический метр	Кл/м ³
Поверхностная плотность электрического заряда	кулон на квадратный метр	Кл/м ²

Физическая величина	Название единицы	Обозначение
Электрическое напряжение, электрический потенциал, разность электрических потенциалов, электродвижущие силы	вольт	В
Напряженность электрического поля	вольт на метр	В/м
Электрическая емкость	фарада	Ф
Электрическое сопротивление	ом	Ом
Удельное электрическое сопротивление	ом-метр	Ом·м
Удельная электрическая проводимость	сименс на метр	См/м
Магнитный поток (поток магнитной индукции)	вебер	Вб
Магнитная индукция	гесла	Тл
Напряженность магнитного поля	ампер на метр	А/м
Индуктивность	генри	Г
Магнитная постоянная, абсолютная магнитная проницаемость	генри на метр	Г/м
Намагниченность	ампер на метр	А/м
Удельная намагниченность	ампер-метр в квадрате на килограмм	А·м ² /кг
Удельная магнитная восприимчивость	кубический метр на килограмм	м ³ /кг

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Обработка результатов измерений	4
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ	12
Глава 2. Калориметрия	12
Работа 1. Определение теплоты образования кристаллогидрата	12
Работа 2 (УИРС). Определение интегральной теплоты растворения	21
2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАСТВОРЫ	23
Глава 3. Криометрия	23
Работа 3. Определение молярной массы неэлектролита методом криометрии	24
Работа 4. Определение осмотической концентрации раствора	28
Работа 5 (УИРС). Определение изотонического коэффициента и степени диссоциации слабого электролита в водном растворе	29
Глава 4. Неограниченно растворимые жидкости	30
Работа 6. Построение диаграммы состояния системы из двух жидкостей с неограниченной растворимостью	30
Глава 5. Ограниченно растворимые жидкости	35
Работа 7. Построение диаграммы состояния системы из двух жидкостей с ограниченной растворимостью	36
Глава 6. Кристаллизация из растворов. Термический анализ. Диаграммы плавкости бинарных смесей	39
Работа 8. Построение диаграммы плавкости системы из двух компонентов, нерастворимых в твердом состоянии	39
Работа 9 (УИРС). Построение диаграммы плавкости бинарной смеси амидопирин — ацетилсалициловая кислота	46
Глава 7. Закон распределения. Экстракция	46
Работа 10. Исследование процессов однократной и многократной экстракции. Определение коэффициента распределения	46
Работа 11. Определение коэффициента распределения экстракционно-фотометрическим методом	50

Глава 8. Анализ трехкомпонентных систем	52
Работа 12. Анализ трехкомпонентной системы экстракционно-рефрактометрическим методом	53
3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	58
Глава 9. Электрическая проводимость растворов электролитов. Кондуктометрия	58
Работа 13. Измерение электрической проводимости растворов. Определение константы кондуктометрической ячейки	59
Работа 14. Определение константы диссоциации слабой кислоты по электрической проводимости раствора	63
Работа 15. Исследование зависимости эквивалентной электрической проводимости от концентрации и определение λ^∞	65
Работа 16 (УИРС). Определение константы диссоциации и эквивалентной электрической проводимости при бесконечном разбавлении слабого электролита — лекарственного вещества в неводном растворителе — диметилформамиде (ДМФА)	68
Работа 17. Определение растворимости труднорастворимого вещества по удельной электрической проводимости раствора	70
Работа 18. Прямое кондуктометрическое определение концентрации сильных электролитов	72
Работа 19. Определение содержания лекарственного вещества в таблетке прямым кондуктометрическим методом с химическим воздействием на систему	74
Работа 20. Кондуктометрическое титрование смеси сильной и слабой кислот	77
Глава 10. Метод ЭДС	81
Работа 21. Измерение ЭДС гальванических элементов	81
Работа 22. Потенциометрическое определение рН растворов	88
Работа 23. Потенциометрическое титрование слабой кислоты и смеси сильной и слабой кислот	92
Работа 24. Буферные растворы, определение буферной емкости	96
Работа 25. Определение константы диссоциации слабого электролита методом ЭДС	101
Работа 26. Измерение редокс-потенциала	104
Глава 11. Неводное потенциометрическое титрование	108
Работа 27. Потенциометрическое титрование слабого основания (кофеина) в ледяной уксусной кислоте	109
Работа 28. Потенциометрическое титрование слабой кислоты (сульфадимезина) в апротонном диполярном растворителе — диметилформамиде	111
Работа 29. Потенциометрическое титрование смеси кофеина и бензоата натрия в уксусном ангидриде	114
Глава 12. Полярография и амперометрическое титрование	115
Работа 30. Изучение кинетики полярографического восстановления иона Cd^{2+} на РКЭ	116
Работа 31. Полярографическое определение никотинамида методом стандартного раствора	120
Работа 32. Амперометрическое титрование иода и иодида калия при совместном присутствии	121
	253

4. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ	126
Глава 13. Рефрактометрия	126
Работа 33. Определение концентрации спирта в растворе	126
Глава 14. Колориметрия и фотометрия	129
Работа 34. Фотометрическое определение константы диссоциации слабой кислоты (или слабого основания)	129
Работа 35. Колориметрическое определение рН	133
Работа 36. Фотоколориметрическое определение концентрации иода методом калибровочной прямой	136
Работа 37. Экстракционно-фотометрическое определение гидрохлорида папаверина в лекарственной форме	137
Глава 15. Спектрофотометрия	140
Работа 38. Спектрофотометрический анализ двухкомпонентной лекарственной смеси кофеин — фенацетин	140
5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ	145
Глава 16. Кинетика химических реакций в растворах	145
Работа 39. Изучение кинетики реакции гидролиза тростникового сахара (сахарозы)	145
Работа 40 (УИРС). Изучение кинетики реакции омыления этилацетата гидроксид-ионами	149
Глава 17. Катализ	150
Работа 41. Изучение кинетики реакции окисления иодоводородной кислоты пероксидом водорода, катализируемой молибдатом аммония	151
Работа 42. Каталитическое разложение пероксида водорода на платиновой черни	153
6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	158
Глава 18. Поверхностная активность. Адсорбция	158
Работа 43. Измерение поверхностного натяжения и исследование поверхностной активности в гомологическом ряду	158
Работа 44. Адсорбция поверхностно-активного вещества на границе раздела жидкость — воздух или жидкость — жидкость	167
Работа 45. Изучение адсорбции ПАВ на угле	172
Глава 19. Теплоты смачивания	177
Работа 46 (УИРС). Измерение теплот смачивания порошка в воде и в неводном растворителе калориметрическим методом	177
Глава 20. Мицеллярные растворы ПАВ	180
Работа 47. Определение критической концентрации мицеллообразования по изменению электрической проводимости раствора ПАВ	180
Работа 48 (УИРС). Определение критической концентрации мицеллообразования прометазина потенциометрическим методом	182
Работа 49. Определение критической концентрации мицеллообразования интерферометрическим методом	182
Работа 50 (УИРС). Определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ титрованием с цветным индикатором	183

Работа 51 (УИРС). Исследование мицеллообразования в гомологических рядах ПАВ	184
Работа 52. Определение солубилизирующей способности ПАВ рефрактометрическим методом	185
7. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ	187
Глава 21. Получение, свойства и коагуляция дисперсных систем	187
Работа 53. Получение и свойства зелей	187
Работа 54. Получение и свойства эмульсий	194
Работа 55. Определение порогов коагуляции	199
Работа 56. Коллоидная защита	202
Работа 57. Измерение электрокинетического потенциала методом электрофореза	205
Глава 22. Дисперсионный анализ	209
Работа 58. Силементационный анализ суспензий	209
Работа 59. Дисперсионный анализ эмульсий методом микроскопирования	214
Глава 23. Высокомолекулярные вещества и их растворы	216
Работа 60. Определение молярной массы ВМВ по вязкости их растворов	217
Работа 61. Определение изоэлектрической точки ВМВ по данным набухания или вискозиметрии	219
Глава 24. Методы изучения реологических свойств коллоидных систем . .	222
Работа 62. Определение наименьшей пластической вязкости и предельного напряжения сдвига по Бингаму структурированного раствора ВМВ методом капиллярной вискозиметрии	223
Работа 63. Исследование упругоэластических свойств структурированных систем методом тангенциального смещения пластинки	227
Глава 25. Хроматография — колоночная, тонкослойная, бумажная, электрофорез на бумаге. Гель-фильтрация	230
Работа 64. Разделение смеси алкалоидов методом электрофореза на бумаге	231
Работа 65. Очистка воды методом ионообменной колоночной хроматографии	234
Работа 66. Очистка белков методом гель-хроматографии	235
Работа 67. Разделение смеси гликозидов методом распределительной хроматографии на бумаге	237
Работа 68. Разделение смеси сульфаниламидных препаратов методом тонкослойной хроматографии	240
Приложения	243

Учебное издание

Евстратова Клавдия Ивановна, Купина Нина Александровна, Малахова Евгения Ермиловна, Майофис Сергей Львович, Бугрева Евгения Васильевна, Сташуленок Венедикт Константинович

ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*. Редактор *Г. С. Гольденберг*. Мл. редактор *С. М. Ерохина*. Художественный редактор *Е. Д. Косырева*. Художник *В. В. Гарбузов*. Технический редактор *Г. А. Виноградова*. Корректор *С. К. Завьялова*

ИБ № 7400

Изд. № ХИМ-791. Сдано в набор 25.08.89. Подп. в печать 26.01.90. Формат 60×88^{1/8}. Бум. офс. кн.-журн. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 15,68 усл. печ. л. 15,68 усл. кр.-отг. 15,92 уч.-изд. л. Тираж 22 500 экз. Зак. № 1699. Цена 85 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул. д. 29/14.

Московская типография № 8 Государственного комитета СССР по печати, 101898, Москва, Хохловский пер., 7.

1890